

機能性酸化物のパターニングとデバイス応用に関する研究

電子技術課 坂井雄一 中央研究所 角田龍則 二口友昭*

1. 緒言

強誘電体材料は様々な電子部品で利用されている。現在、アクチュエータなどで用いられている材料は鉛系が主流であり、非鉛系の材料が求められている。そのため、非鉛系材料の研究が活発に行われている。また、電子部品において電極は必須であるが電極材料の低コスト化のために貴金属からCuやNiといった卑金属への切り替えが進んでいる。これら卑金属電極は酸化されやすいため、中性から還元雰囲気での焼成が必要とされる。そのため、卑金属電極を有する非鉛系積層アクチュエータを作製しようとした場合、材料自身も還元してしまい、所望の電気特性が得られない。昨年度、チタン酸ジルコン酸バリウム系材料に添加物を加えることで還元雰囲気での焼成が可能であることが分かった。今年度は、添加物と諸特性に与える影響について詳細な検討を行った。

2. 実験方法

$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ に対しCaO、SrO、BaOがそれぞれ x mol% ($x=0-5$) となるように BaTiO_3 、 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 を秤量、混合、 1200°C で合成を行った。ディスク状に成形し、 $3\% \text{H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で 1350 から 1400°C で焼成を行った。図1に BaTiO_3 の単位格子の模式図を示す。Aサイトには Ba^{2+} がBサイトには Ti^{4+} が位置している。今回使用した $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ では Ti^{4+} の一部が Zr^{4+} で置換されている。作製した試料は、X線回折、比誘電率測定、変位測定により評価を行った。

3. 実験結果

はじめにバルクセラミックスでの評価を行った。焼成で還元した材料は青く変色し十分な絶縁性を示さなかった。一方で還元していない材料は白色であり、絶縁性を示した。 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ へ $0.5\text{mol}\%$ 以上のCaO、SrO、BaOをそれぞれ添加したものは、絶縁性を示し、耐還元性を有していることがわかった。図2に、 $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ に無添加およ

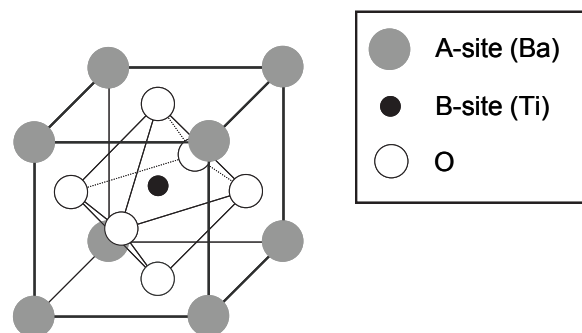


図1: BaTiO_3 の単位格子模式図

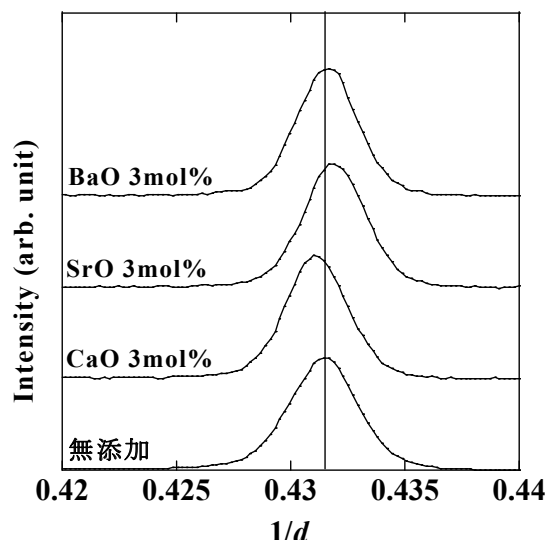


図2: CaO、SrO、BaOをそれぞれ添加した $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ セラミックスの(111)回折ピーク

びCaO、SrO、BaOをそれぞれ $3\text{mol}\%$ 添加したバルクセラミックスの焼成後の(111)面からのX線回折ピークを示す。添加によるピーク位置のシフトが確認された。Shannonのイオン半径から、 d 値の上昇はCaイオン、Srイオン、BaイオンのBサイトへの置換を示しており¹⁾、添加によりCaイオンのみがBサイトに置換しているものと推察された。図3に $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ へのCaO、SrO、BaOの添加量と歪みおよびキュリー温度(T_C)の関係を示す。CaO、SrO、BaOのいずれも、添加量の増加に伴い、歪み、 T_C ともに低下した。特にCaO添加による歪み、 T_C の低下量はSrO、BaO添加と比較して大きかった。これは、CaのみがBサイトに置換しているためと考

*現 企画管理部

えられた²⁾。また、歪みの最も大きかったBaOを0.5mol%添加した系では、歪みから見積もられた圧電定数 d_{33} は約640pC/Nであった。以上のバルクセラミックスでの評価から、CaO、SrO、BaOの添加はBa(Ti,Zr)O₃の耐還元性付与に有効である一方で添加量の増加は諸特性を低下させることが明らかとなった。BaOを0.5mol%添加したBa(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃は歪みが大きく、高いT_Cを示したことから、この材料でグリーンシートを作製し、昨年度と同様にインクジェット法でNi電極を印刷した。³⁾積層体を形成し、3%H₂-N₂での電極との同時焼成を行った。得られた積層セラミックスの歪み曲線を図4に示す。約340nmの変位が確認され、卑金属電極を有する非鉛系積層アクチュエータとして動作することを確認した。しかしながら、この変位量はバルクセラミックスで得られた歪み量から推測される値よりも小さなものであった。グリーンシートや積層体の作製プロセスを検討することで更なる変位量の増大が期待される。

4. まとめ

卑金属電極を有する積層アクチュエータを作製するため、耐還元性を有するBa(Ti,Zr)O₃系セラミックス組成の検討を行った。耐還元性の付与にはアルカリ土類金属の酸化物の添加が有効であり、特にBaOを添加した材料の電気特性が良好であった。また、インクジェット法により形成されたNi内部電極を有する非鉛系積層アクチュエータの形成が可能であることが示された。

キーワード：強誘電体、チタン酸バリウム、非鉛、ニッケル

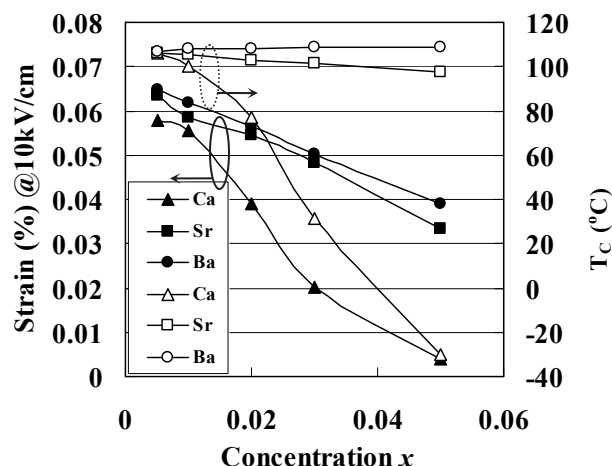


図3：Ba(Ti,Zr)O₃セラミックスにおける歪みおよびT_CのCaO、SrO、BaOの添加量依存

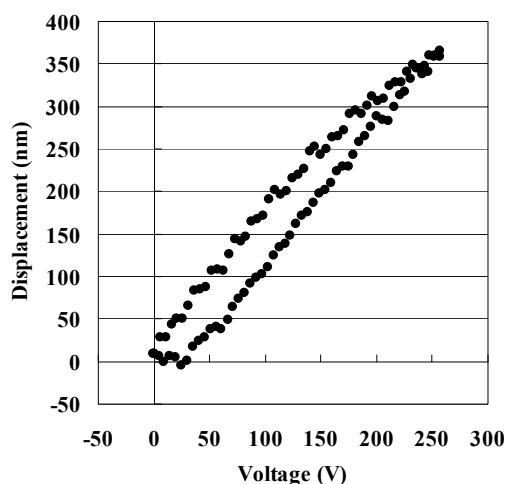


図4：Ba(Ti,Zr)O₃系積層セラミックスの歪み曲線

参考文献

- 1)H. Kishi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 5954.
- 2)Sakai et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009)09KD02-1
- 3)坂井ほか:富山県工業技術センター研究報告23(2009)104

Patterning of Functional Oxides and Their Applications

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

The effect of CaO, SrO, or BaO dope to Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ was investigated in order to develop materials suitable for lead-free actuators with resistance to reduction. CaO, SrO, or BaO doping concentrations of $x = 0.005$ or more were effective for preventing the reduction of Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ during firing under 3% H₂ - N₂ atmosphere. The results of XRD measurement suggested that the Ca²⁺ ion substitutes for the B-site more easily than the Sr²⁺ or Ba²⁺ ion when the dopant concentration is high. The strains and Curie temperature of the ceramics decreased with increasing dopant concentration of CaO, SrO, or BaO. The dynamic piezoelectric constant d_{33} of the ceramics with BaO dopant concentration x of 0.005 was approximately 640 pC/N. Lead-free multilayer ceramics (MLCs) with Ni electrodes were prepared by using BaO doped Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃. The displacement of the actuator was approximately 340nm. This value is smaller than the value expected by d_{33} of the bulk ceramics. More investigations about the preparation process of MLCs are needed to improve the displacement of lead-free MLCs with base-metal electrodes.