スクリーン印刷を利用した配向性鉛系圧電膜の作製

電子デバイス技術課　坂井雄一、角田龍則

1. 緒言

圧電セラミックスは、IoT、ヘルスケア、車載等、幅広い分野で使用されている。使用前に分極処理を行い分極方向をそろえるが、多結晶体であるため、多数の結晶粒が任意の方向を向いており、完全に分極方向をそろえることは難しい。一方、配向技術を用いて、結晶粒の方位をそろえれば、高い特性を引き出すことが期待できる。これまで非鉛の $BaTiO_3$(以下、BT)系材料についてスクリーン印刷での配向性厚膜の形成と特性向上を確認してきた。[1)]

(1-x)Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-$x$$PbTiO_3$（以下、PMN-100$x$PT）は、$x$ = 0.3 付近に優れた特性を示すモルフォトロピック相境界(MPB)がある鉛系の圧電材料である。x < 0.3 で菱面晶、0.3 < x で正方晶を示し、特に単結晶では優れた特性を示すことが知られている。圧電材料の膜は一般的にスパッタ法や化学溶液法(CSD 法)等で作製されるが、パターニングに際して、フォトリソ工程が必要、廃液が発生、組成調整困難といった課題がある。一方、スクリーン印刷法ではこれらの課題が解決できるが、粉体をベースとしているため、配向膜を作製しようとする場合、スパッタ法やCSD 法のように、格子整合層の上に原子、分子レベルの粒子を積み上げる方法は適用困難である。そこで、固相結晶成長法の一種である Templated grain growth 法[2)]を応用し、(100)pc 方向に配向した $BaTiO_3$ 系厚膜[1)]をテンプレートとしてスクリーン印刷法で高配向な PMN-100xPT 厚膜を形成することを試みた。

2. 実験方法

PbO、MgO、Nb_2O_5、TiO_2 粉末を出発原料として、コロンバイト法で平均粒径 0.5μm 程度の PMN-100xPT 粉末を作製した。作製粉末はビヒクルと溶剤とともに混練し、スクリーン印刷用 PMN-100xPT(x = 0.25, 0.30, 0.35)ペーストとした。また、テンプレート層用に $BaTiO_3$ と六方晶 Ba($Ti_{0.96}Mn_{0.04}$)O_3 粉末を混合した $BaTiO_3$ 系(以下、BT)ペーストを作製した。[1)]厚膜の作製プロセスは図 1 に示す通り、Pt 下部電極を形成した YSZ もしくは MgO セラミックス基板上に BT ペーストを印刷、脱バインダの後、1370°C で焼成した。BT 膜の焼成後の結晶軸方向への配向度 $F_{(100)pc}$ を Lotgering factor[3)]で評価したところ、90%以上であった。さらにこの厚膜上に PMN-100xPT ペーストを印刷、焼成を行った。PMN-100xPT は印刷から焼成の工程を 4 回繰り返した。最後に Au ペーストの印刷、焼成で上部電極を形成し、基板上に上下電極で挟まれた厚膜構造とした。

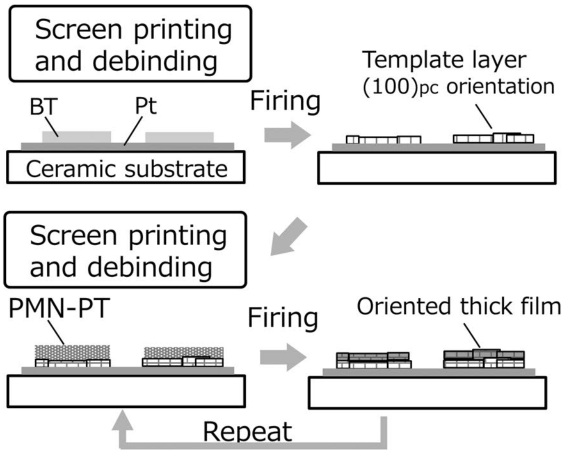

Fig. 1 Schematic image of preparation process

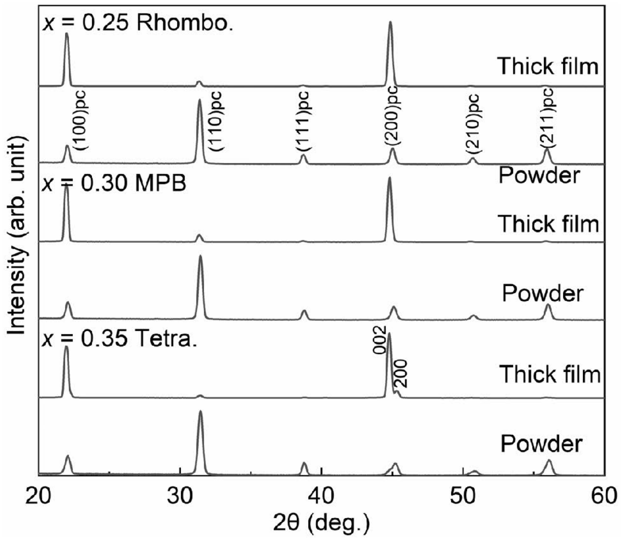

Fig. 2 XRD charts of thick films on MgO substrate and powders

3. 実験結果および考察

図 2 は MgO 基板上の BT テンプレート層の上に形成した PMN-100xPT（x=0.25、0.30、0.35）厚膜およびバルクセラミックスを粉砕して作製した粉末の X 線回折測定結果を示す。いずれも異相は見られず、厚膜においてはテンプレート層である BT と PMN-100xPT との間で反応は起こっていないものと推察された。PMN-25PT、-30PT、-35PT は、それぞれ菱面晶、菱面晶、正方晶であり、ランダム方位の粉末と比べて厚膜は擬立方晶の(100)pc、(200)pc のピークが非常に強く観察されることから、いずれもテンプレート層の配向を引き継ぎ、結晶軸方向に強く配向した膜となっていることが分かった。正方晶の PMN-35PT で

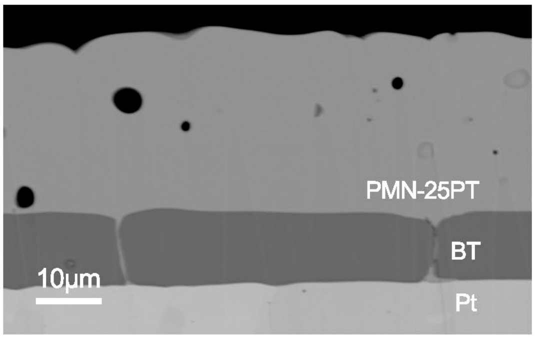

Fig. 3 Cross-sectional COMPO images of PMN–25PT thick films

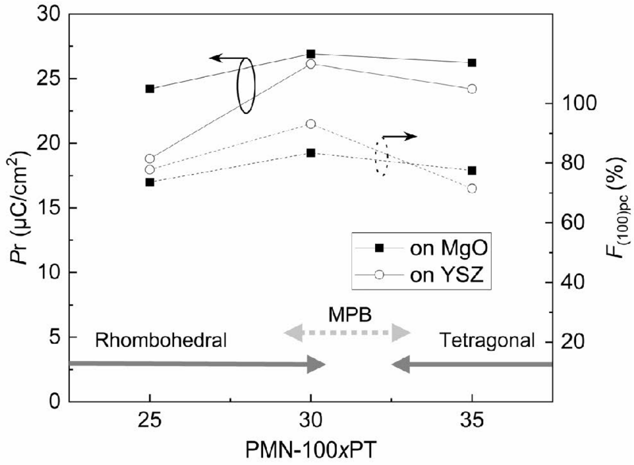

Fig. 4 *Pr* and $F_{(100)pc}$ of PMN–100xPT thick films

は 002 ピークが 200 ピークよりも強度が強いことから PMN-35PT 厚膜には圧縮応力が印加されているものと考えられた。[1,4] BT テンプレートと PMN-100*x*PT 厚膜の界面付近を観察するため、試料を樹脂包埋した後、イオンミリングで断面観察用試料を作製した。図 3 は厚膜断面の反射電子像（COMPO 像）である。COMPO 像では、元素の種類によりコントラストがつくため、組成の異なる層が分かる。下から、Pt 層、BT 層、PMN-25PT 層が確認され、各層の境界は明瞭に分かれている。このことは各層での反応や元素の相互拡散がないことを示している。元々の PMN-100*x*PT 粉末の平均粒径は 0.5μm 程度であったが結晶成長により、結晶粒は縦方向にほぼ一つとなった。EBSD 測定により、PMN-100*x*PT の結晶粒はテンプレートの BT の方位を引き継いでいることを断面からも確認した。[4] BT と PMN-100*x*PT は電気的に直接接続となるため、BT の影響を小さくするには、BT の膜厚は薄く PMN-100*x*PT の膜厚は厚い方が良い。そこで、スクリーンメッシュや印刷回数を変えることで、BT 厚膜の厚みが 4-5μm 程度、焼成後のトータル厚みは 40-50μm 程度の膜を作製し、電気特性を測定した。図 4 は MgO および YSZ 基板上に形成された PMN-100*x*PT 厚膜の残留分極値 *Pr* および擬立方晶の結晶軸方向の配向度 $F_{(100)pc}$ を示す。*Pr* は MPB 領域で最大となり、配向度も 80%以上の膜が得られた。ドメインの影響で菱面晶の MPB 領域では、特に大きな圧電性能を示すことが知られており、本手法により作製した膜は良好な特性が期待できる。

4. 結言

圧電材料 PMN-100*x*PT について、正方晶、MPB、菱面晶いずれにおいても、下地に配向性 $BaTiO_3$ 膜を利用することで高配向な膜をスクリーン印刷法で形成することに成功した。今後、本手法を利用し、別の鉛系圧電材料での配向膜形成を検討するとともに圧電定数をはじめとした他の物性値の評価をすすめる。

参考文献

1) Y. Sakai *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 10NA02
2) E.M. Sabolsky *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2507
3) F.K. Lotgering: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) 113
4) Y. Sakai *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** (2023) SM1004

キーワード：配向、鉛系、圧電体、強誘電体、厚膜、印刷

Preparation of Lead-based Piezoelectric Thick Films with Highly Preferred Orientation via Screen Printing

Electronics and Device Technology Section; Yuichi SAKAI and Tatsunori KAKUDA

Highly (100)pc-oriented PMN–100*x*PT (x = 0.25, 0.30, and 0.35) thick films were successfully prepared via screen printing. The use of the (100)pc-oriented $BaTiO_3$ thick films as the template layers was effective for preparing the oriented PMN–100*x*PT thick films. The results of XRD and the contrast between BT and PMN–100*x*PT in each cross-sectional COMPO image indicated that no reaction progressed between BT and PMN–100*x*PT. The *Pr* values of the PMN–100*x*PT thick films prepared on the MgO substrates were superior to those of the thick films on the YSZ substrates.