論文

チタン酸ジルコン酸鉛の微細構造と耐熱性の関係

廣瀬 正和,* 高田 真帆子,* 守越 広樹*
立本 一志,* 岡 均,* 宮部 和夫*

Relationship between Microstructure and Heat Resisting Properties in Lead Zirconate Titanate

by

Masakazu HIROSE†, Mahiko TAKADA†, Hiroki MORIKOSHI†,
Kazushi TACHIMOTO†, Hitoshi OKA† and Kazuo MIYABE†

Poling condition and heat resisting properties were discussed for lead zirconate titanate (PZT) ceramics. High temperature poling which was carried out by applying constant current from above Curie temperature to below Curie temperature in air gave superior heat resisting properties to normal poling method in silicon oil bath. Moreover, distinct domain structures were observed in high temperature poling sample. From these results, it was concluded that high temperature poling resulted in stable domain structures, and consequently brought about superior heat resisting properties.

Key Words : piezoelectric, domain, heat resisting, poling

1. はじめに

近年、セラミックフィルターやセラミックレゾネータ等のチタン酸ジルコン酸鉛（以下、PZTと略す）を使った圧電製品は、小型化の要求により従来のリードタイプからSMD（Surface Mount Device）への移行が急速に進んでいる。SMDでは、はんだリフロー炉を通すために熱による圧電特性の劣化の少ない材料が求められる。そのために第三成分や添加物等の組成を変えることで耐熱性を保証することが一般的な方法

である。本研究では、PZTを T_c （キュリー点）以上より電界を印加しながら T_c 以下まで冷却する方法（高温分極法）を検討し耐熱性との関係を調べた結果、通常の分極法よりも格段に良好な特性を得られた。 T_c 以上より分極する手法は LiNbO_3 ($T_c = 1150^\circ\text{C}$) や LiTaO_3 ($T_c = 650^\circ\text{C}$) などの単結晶¹⁾では一般的に良く知られているが、セラミックスでは BaTiO_3 に適用しエージング現象について調べた論文はあるが²⁾、PZTをこのような方法で分極し耐熱性との関係を論じた文献等はない。これは純粋な BaTiO_3 の T_c が 120°C に対して、PZTのそれは通常 300°C 以上の組成が多いため分極が困難であったためである。このような分極プロセスの検討を進めた結果、ドメイン構造が耐熱性と密接な関係があることがわかったので報告する。

平成8年11月27日受付

*TDK株式会社 基礎材料研究所

〒286 千葉県成田市南羽鳥字松ヶ下570-2

†TDK Corporation Materials Research Center 570-2

Aza-Matsugashita, Minami-Hatori, Narita-shi Chiba-ken
286 Japan

2. 実験方法

検討組成は3成分系の $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.48}]\text{O}_3$ とした。添加物として CoO および MnCO_3 を用いた。所望の組成となるように秤量しボールミルで混合、乾燥後に 850°C -2h で仮焼成した。再度ボールミルで粉砕し乾燥した材料を $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 15\text{mm}$ の形状に $2500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で CIP 成形し 1200°C -4h で本焼成して磁器試料を得た。XRD により結晶系を確認したところ正方晶であった。得られた磁器試料をスライス、ラップ研磨で $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 0.23\text{mm}$ の薄板にスライス、ラップ研磨で加工し蒸着で $14\text{mm} \times 14\text{mm}$ の Au 電極を形成した。このサンプルの T_c は 365°C で、その時の抵抗率は $2.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。本実験のフローチャートを図1に示す。

Fig. 1 Process flow chart

Fig. 2 Comparison of poling method

図2は通常分極法と高温分極法の装置を表している。前者は 120°C のシリコンオイル中で $3\text{kV}/\text{mm}$ の電界を 30min 印加した。一方、後者は電気炉中で 600°C から 120°C まで冷却しながら 2.5mA の一定電流を流した。始めに両分極法で得られたサンプルの電気特性と耐熱性を比較した。電気特性はインピーダンスアナライザー HP 4194A を使って共振・反共振法により測定し、厚み縦方向振動の電気機械結合係数 k_t は①式により算出した。耐熱性はサンプルをアルミ箔でつつみ、 180°C から 380°C のはんだ槽に 30sec 含浸しその前後での k_t の変化を比較した。次に高温 X 線による f_{90} 値を室温から 400°C までの範囲で比較した。ここで、 f_{90} は 90° ドメインの変化の割合を表しており②式の通り (002) と (200) のピーク強度比から算出した³⁾。また、SEM および TEM による微細構造の比較を行った。特に SEM の観察は研磨によるドメインの再配向の影響を無くすために分極前にダイヤモンドペースト等で鏡面研磨を行い、分極後に $\text{HF} + \text{HCl}$ 溶液でケミカルエッチング処理をした。観察面は表1に示したような分極方向に対して平行な面とした。

さらに、上記検討組成の Ti/Zr 比を調整して菱面体晶系の組成を新規に作成し、高温分極法の冷却開始温度と耐熱性についての検討を行った。

Table 1. Summary of initial characteristics of normal and high temperature poling samples

	k_t (%)	$\varepsilon_{T_{90}}/\varepsilon_0$	N_t (Hz·m)
Normal poling	43.7	1190	2120
High temp. poling	43.2	1170	2015

$$\text{電気機械結合係数: } kt^2 = (\pi/2) \times (fa/fr) \times \cot \{(\pi/2) \times (fr/fa)\} \quad \dots\dots\dots ①$$

fr : 共振周波数 fa : 反共振周波数

$$90^\circ \text{ ドメインの変化の割合: } f_{90} (\%) = 100 \times \{(1/R_{25+1}) - 1/(R_{R+1})\} \quad \dots\dots\dots ②$$

$R_T = I(002)/I(200)$: $T^\circ\text{C}$ でのピーク強度比

3. 結果および考察

3.1 分極法と圧電特性および耐熱性

表1は通常分極品と高温分極品の圧電特性を表している。ここで、 kt は厚みたて振動の電気機械結合係数、 Nt は周波数定数である。双方のサンプルの kt はほとんど同じになったが、 $\varepsilon_{T_{30}}/\varepsilon_0$ および Nt は高温分極品の方が小さいことがわかった。よってこれらの分極度は異なっているものと考えられる。図3は耐熱試験温度と kt の関係を表している。通常分極品の kt は 200°C で試験前の約半分になり 250°C の温度では完全に消失したのに対し、高温分極品は 250°C ではほとんど変化せず T_c を越える温度でも特性は完全には無くならなかった。図4は高温X線による f_{90} の変化率を表している。 250°C で通常分極品は -10% 変化したが高温分極品にはほとんど変化は見られなかった。以上

Fig. 3 Relationship between the temperature of heat test and k_t .

のことから、両分極法の差異は熱に対する 90° ドメインの安定性ではないかと考えられた。図5はDCバイアス電界と kt の関係を表している。通常分極品は 2 kV/mm で極性が反転したが高温分極品は 3 kV/mm まで反転しなかった。これは高温分極品が熱だけではなく、電界に対しても安定であることがわかった。このように高温分極品が熱や逆電界に対して安定な理由は、

Fig. 4 Temperature dependence of f_{90} examined with high temperature X-ray diffraction

Fig. 5 Relationship between dc bias field and k_t .

90° ドメインが酸素欠陥等の拡散によってピンニングされたものと考えられるが、現段階ではまだわかっていない。

3.2 微細構造の観察

図6, 7はそれぞれSEMによる耐熱試験前後での

Fig. 6 SEM micrograph of domain structure after poling

Fig. 7 SEM micrograph of domain structure after heat test

Fig. 8 TEM image of initial state domain structure

ドメインの状態を表している。通常分極品の耐熱試験前の状態は90° ドメインと思われる構造が部分的に観察されたが、耐熱試験後には完全に消失していることが確認できた。一方、高温分極品はほとんど全てのグレインが90° ドメインだけで構成されており、耐熱試験後もその様子はほとんど変化していないことがわかった。また、これらの90° ドメインは分極方向に対して規則的に配向していることもわかった。これはドメインが T_c 以上の常誘電体領域から強誘電体領域に移る際に発生するため、その時に電界が印加されていることで理想的にドメインが配向したものと考えられる。さらにTEMによるドメイン構造の状態を図8に示す。通常分極品はドメインの幅が細く不明瞭なのに対し、高温分極品は100nm程度の幅の太いラメラ状のドメイン構造をしていることから、これらTEMの結果もSEMと同様の結果を反映しているものと考えられる。以上の微細構造の観察結果からも両分極法による耐熱性の違いが90° ドメイン構造にあることを示唆している。

3.3 他の結晶系(菱面体晶系)での検討

図9は高温分極の分極開始温度と k_t の関係を表している。このサンプルは菱面体晶系のPZTであり、 T_c

Fig. 9 Relationship between the starting temperature of high temperature poling and heat resisting properties

は340℃であった。T_cより40℃低い温度から高温分極を開始しても耐熱性の改善には効果があり、通常分極品と比較すると熱による特性の劣化は約半分になることがわかった。これは、T_c近傍直下では熱的なゆらぎによりドメインがスイッチングしやすい状態にあるためT_c以上からと同様な効果が得られたものと考えられる。以上の結果、高温分極は正方晶系だけではなく菱面体晶系の材料にも耐熱性の改善に効果があることがわかった。ただし、正方晶は90° および180° の2種類のドメインで構成されているのに対し、菱面晶は71° , 109° および180° の3種類で構成されており90° ドメインは存在しないため71° や109° ドメインが関係しているものと考えられる。

4. おわりに

PZT を T_c 以上から120℃まで一定電流で分極処理した結果、通常分極処理法よりも格段に良好な耐熱性が得られた。SEM や TEM による微細構造の観察から両分極法の差異は90° ドメインの配向性にあることがわかった。

5. 参考文献

- (1) ジャン クロード プザン, 特告昭60-29236
- (2) 岡崎清, セラミック誘電体工学, 学献社
- (3) J.Mendior, L.PARDO, F.CARMONA, A. M.GONZALEZ, *Ferroelectrics* (1990), Vol. 109, pp.125-130