MF 法による高緻密 $BaTiO_3$ 膜作製に向けた粒子形状の最適化

Shape optimization of starting particles for high dense $BaTiO_3$ MF film forming

理科大機械工 [1]，産総研 HARC [2]　○(B)松永 航輝 [1]，鈴木 宗泰 [2]，銘苅 春隆 [2]，早瀬 仁則 [1]

Tokyo University of Science [1], National Institute of Advanced Industrial Science and Thechnology [2]

°Koki Matsunaga[1], Muneyasu Suzuki[2], Harutaka Mekaru[2], Masanori Hayase[1]

E-mail: mhayase@rs.tus.ac.jp

【緒言】最近、複合セラミックスの機能性を高めることを目的とした高温プロセスによる技術的課題克服に向けて、相対密度 90%を超える高緻密なセラミック凝集膜作製をプレス成型のみで達成するメガプレスフォーミング(MF)法が開発された。この MF 法でプレス成型された相対密度 94%のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が、熱処理すること無く、残留分極値 40 $\mu C/cm^2$ の飽和したヒステリシスループを示したことで、当該手法の本質的優位性が実証された。一方で、環境問題の観点から、デバイス実装には非鉛系強誘電体であることが望ましい。加えて、MF 法で用いる原料粒子形状が膜密度に与える影響も明らかにする必要もある。本研究では、非鉛系強誘電体の代表的なエンドメンバーであるチタン酸バリウム(BTO)を様々な合成方法で作製し、粒子形状と MF 膜の密度の関係を調査したので報告する。

【実験方法】角状 BTO 粒子の合成には固相法を用いた。水熱合成法による BTO 粒子の BT-05(粒径 500 nm, 堺化学工業株式会社製)をペレット状に成型した後、1250－1400℃、4 時間の熱処理によって焼結体を作製した。得られた焼結体は湿式遊星ボールミルによる粉砕処理を行い、その粉体に含まれる細かな粒子は、エタノール中に分散した溶液を遠心機で分級することで除去した。これにより、比較的大きな角状 BTO 粒子を得た。同様にして、100nm 程度の角状 BTO 粒子も作製した。球状 BTO 粒子は NaCl、KCl 及び BT-05 あるいは BT-01 を用いた溶融塩法で作製した。NaCl、KCl、BTO の配合比率は 1:1:1 か 2:2:1 であり、熱処理条件は 1200－1400℃、4－10 時間である。得られた試料を純水で洗浄することで球状 BTO 粒子を得た。これらの得られた BTO 粉体は、エタノールに分散した後、硬質基材であるステンレス箔の上へエアブラシコーティング装置を用いてスプレーコーティングした。まず、必要量の比較的大きな BTO 粒子から塗布し、さらにその上に、十分に小さな BTO 粒子を塗布した。大きな粒子と小さな粒子の付着比は、70:30 から 75:25 である。その後、ステンレス箔を 1 cm^2 切り抜き、軟質基材であるアルミニウム箔上に 1GPa の圧力を加え転写した。これを必要回数繰り返した。1 GPa のプレス時には、超音波ホモジナイザーをプレス機にあてがうことで横振動も与えた。

【実験結果】粒子形状の粗い粒子の作製において 1350℃で 4 時間焼結させたものが最も密度が高く、相対密度は 98.3%であった。この焼結体から 3 μm と 100 nm の角状 BTO 粒子を作製できた[Fig.1(a),(b)]。これらの粒子を用いた BTO-MF 膜の密度は 79.8%であった。一方で、NaCl、KCl、BTO の配合比率 2:2:1、1225℃4 時間の溶融塩法からは、平均粒径が 3.8μm の球状 BTO 粒子が得られた[Fig.1(c)]。この球状 BTO 粒子と BT-02[粒径 200nm, 堺化学工業株式会社製,Fig.1 (d)]から得られた MF 法は相対密度が 85.4%まで向上した[Fig.2]。尚、どちらの MF 膜作製においても、ステンレス箔からアルミニウム箔に粒子が転写される割合（転写率）は 95%を超えていた。

以上の結果から、MF 膜をプレス成型において、溶融塩法を用いた BTO 粒子の法が、固相法から得られた BTO 粒子よりも高い密度が得られた理由として、粒子形状が球形に近い方が粒子の流動性が高く、粒子間の空隙への流入が促進したと考えられる。

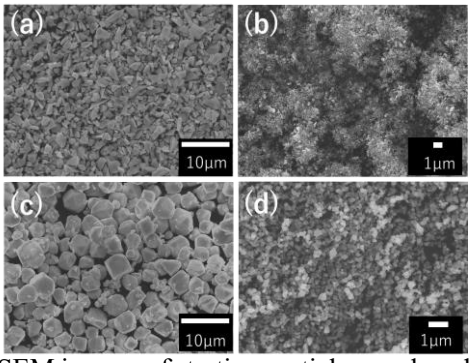

Fig.1 SEM images of starting particles produced by (a) Solid-phase method as large (b) small particles, (c) by molten salt method as large particles and (d) by hydrothermal synthesis method as small particles.

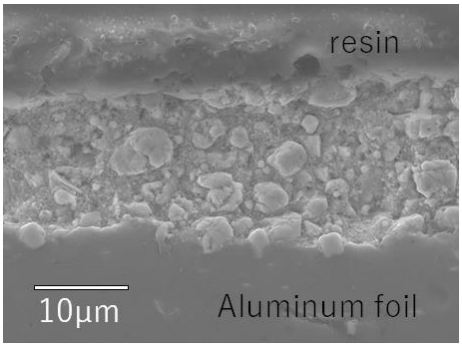

Fig.2 Cross-sectional SEM image for BTO MF films.