

ゾル注入電気泳動堆積法を用いたBaTi₂₀5-BaTiO₃コンポジット膜作製と誘電特性評価

KIMURA, Tatsuki / 木村, 達貴

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

64

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2023-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00026315>

ゾル注入電気泳動堆積法を用いた $\text{BaTi}_2\text{O}_5\text{-BaTiO}_3$ コンポジット膜作製と誘電特性評価

Fabrication of $\text{BaTi}_2\text{O}_5\text{-BaTiO}_3$ composite films by the sol-injecting electrophoretic deposition and evaluation of dielectric properties

木村達貴

Tatsuki KIMURA

指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Composite films of BaTi_2O_5 (BT2) and BaTiO_3 (BT) were fabricated by two different electrophoresis deposition (EPD) methods, sol-dropping EPD method and sol-injecting EPD method. The composite film obtained by the sol-injecting EPD method had more uniform thickness and higher dielectric constant than that obtained by the sol-dropping method. Only for the composite film by the sol-injecting EPD method, a peak around 480 °C indicating the Curie point for BaTi_2O_5 was confirmed from the temperature dependence of the dielectric constant.

Key Words : composite film, electrophoretic deposition, dielectric property

1. 緒言

コンデンサは、コイルや抵抗など他の電子部品に比べて熱に対して脆弱である。そのため、新しい高温用強誘電体材料の開発が求められている。

これまでの研究において、石田らは固体粒子を懸濁させた金属アルコキシドの前駆体溶液を、電場中の分散媒に上から滴下するゾル滴下電気泳動堆積法を用いて、高温用強誘電体の BaTi_2O_5 (BT2) 粒子を分散させた常温用強誘電体の BaTiO_3 (BT) 薄膜を作製することを試みた。この手法は、ゾルゲル法と比べて膜厚の制御が容易であり、EPD法と比べて膜の焼成温度が低いという優位性があり、亀裂のないコンポジット膜の作製法としても期待される。しかし、ほとんどの薄膜で亀裂が見られ、誘電特性評価では強誘電相転移が確認されなかった^[1]。

そこで、本研究では、BT2粒子を懸濁させたBT前駆体溶液を電場中の分散媒に下から注入するゾル注入EPD法により、亀裂のないBT2-BTコンポジット膜を作製し、その誘電特性を評価することを目的とする。

2. 実験方法

炭酸バリウムと酸化チタンを原料として急冷凝固法によりBT2粉末を作製し、この粉末と金属アルコキシドなどを用いてBT2粉末を分散させた

BTの前駆体溶液を作製した^[2]。

従来のゾル滴下電気泳動堆積法(以下、ゾル滴下EPD法)と本研究のゾル注入電気泳動堆積法(以下、ゾル注入EPD法)に用いる装置の概略図をFig. 1に示す。エタノールを縦置き筒型容器に入れ、外径20 mm、内径7 mmの環状のPt板が陰極、1050 °Cで40 min焼成した10 mm角のSiウエハにTi、Ptの順に蒸着したPt/Ti/SiO₂/Si基板を(a)では下部の陽極と、(b)では上部の陽極となるように電極を取り付けた。セル内をエタノールで満たし、電極間に直流電圧を印加した後、前駆体溶液をエタノール中に滴下または注入した。ここで、電極間の距離は(a)では40 mm、(b)では90 mmとした。

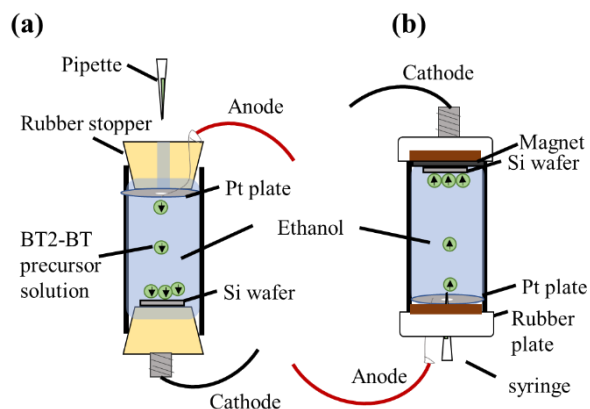


Fig. 1 Cell for the (a) sol-dropping EPD method and (b) sol-injecting EPD method.

電気泳動により Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に製膜した。ゾル滴下 EPD 法では、ピペットにより 4 滴滴下後 30 分電場中で静置し、これを 3 回繰り返した。一方、ゾル注入 EPD 法では、注射器により 1 mL 注入後 30 分電場中で静置した。ここで、電極間の印加電圧は、ゾル滴下 EPD 法では 100 V、ゾル注入 EPD 法では 200 V とした。薄膜を堆積させた Pt/Ti/SiO₂/Si 基板を 1100 °C でそれぞれ 1 h 焼成した。

評価は、走査型電子顕微鏡(SEM)と複素誘電率測定にて行った。

3. 結果

3.1 BaTi₂O₅-BaTiO₃ コンポジット膜の作製

Fig. 2 に、ゾル滴下 EPD 法(a)とゾル注入 EPD 法(b)で成膜し、1100 °C で焼成した膜の SEM 像を示す。ゾル滴下 EPD 法では、粒子同士に隙間が見られ、基板が露出している部分が散見された。ゾル注入 EPD 法では、均一な表面が得られ、基板の露出のない緻密な薄膜が作製された。

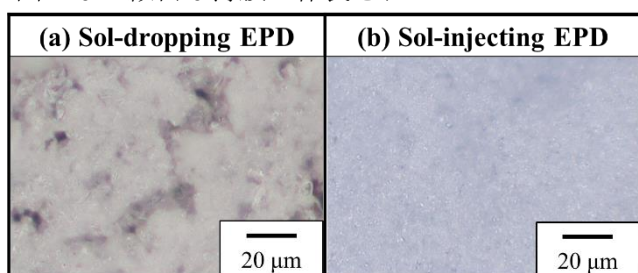


Fig. 2 Microscope images of BaTi₂O₅-BaTiO₃ composite film by (a) sol-dropping EPD and (b) sol-injecting EPD.

Fig. 3 に 2 つの方法で得られた膜の XRD 図を示す。ゾル滴下 EPD 法に関しては Pt のピークが大きく表れており、基板が多く露出していたことがわかる。また、配向度の指標であるロッドゲーリングファクターは 0.08 と無配向の粉末サンプルとほぼ同一であった。一方で、ゾル注入 EPD 法では、Pt のピークが減少しており、基板の露出が低下したと考えられる。また、ロッドゲーリングファクターは 0.25 と上昇した。

3.2 BaTi₂O₅-BaTiO₃ コンポジット膜誘電特性評価

それぞれの EPD 法によって得られたコンポジット膜の 100 kHz における比誘電率の温度依存性を Fig. 4 に示す。ゾル滴下 EPD 法により作製した膜では、温度上昇による比誘電率の変化は小さく、ピークも見られなかった。ゾル注入 EPD 法により作製した膜では、130 °C 付近と 480 °C 付近でピークが観察され、比誘電率は 480 °C で約 65 まで上昇した。本研究で得られた BT2-BT コンポジット膜では BT が 125 °C、BT2 が 475 °C でキュリー点を

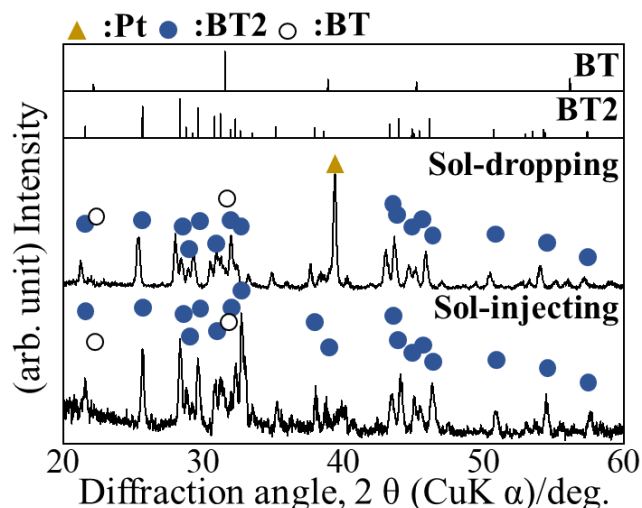


Fig. 3 XRD patterns of thin films by (a) the sol-dropping EPD and (b) the sol-injecting EPD.

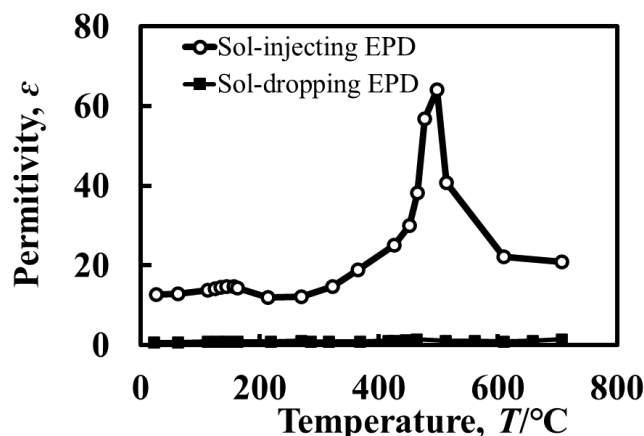


Fig. 4 Permittivity and of BaTi₂O₅-BaTiO₃ composite films prepared by (a) sol-dropping EPD and (b) sol-injecting EPD.

もつため、BT と BT2 を含む誘電体薄膜が形成されたと考えられる。

誘電正接 $\tan \delta$ に関しては、ゾル滴下 EPD 法と注入 EPD 法のどちらで作製した膜においても 400 °C までは 0.6 を下回り、650 °C 以上でも高周波側で比較的低い誘電正接の値を示した。

4. 結言

BaTi₂O₅ 粒子を含む BaTiO₃ 前駆体溶液を下から注入するゾル注入電気泳動法堆積法により、比較的緻密で均一な厚さのコンポジット膜を作製した。この膜の複素誘電率測定の温度依存性の評価により、130 °C と 480 °C でピークを確認し、480 °C における比誘電率の値は約 65 であった。

参考文献

- [1] 石田 洋英 : 2019 年度 法政大学 卒業論文.
- [2] 木村 達貴, 明石孝也 : 第 61 回セラミックス基礎科学討論会, 1B10(2023 年 1 月 7-8 日, 岡山大学)
- [3] A.R. Boccaccini et al. : J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010) 1115-1129.