チタン酸バリウム厚膜の絶縁破壊後の機械強度

岸本 昭*・河本邦仁*・柳田博明*†

(* 東京大学工学部工業化学科, 113 東京都文京区本郷 7-3-1
† 東京大学先端科学技術研究センター, 153 東京都目黒区駒場 4-6-1)Mechanical Strengths of BaTiO₃ Thick Films after Dielectric Breakdown

Akira KISHIMOTO*, Kunihiro KOUMOTO* and Hiroaki YANAGIDA*†

(* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113
† Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo,
4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153)

Mechanical strengths of porous BaTiO₃ thick films were measured after dielectric breakdown, the bending stress was applied to the position where the electric field had been applied. Comparison of the Weibull plots of mechanical strength between electrically failed and unfailed (as-sintered) specimens has shown that no damage due to dielectric breakdown occurred and that the poling process naturally involved in the dielectric strength measurement increased the mechanical strength. Mechanical strength before dielectric breakdown was estimated by taking into account this strengthening effect which depended on the poling voltage, time and temperature. A clear correlation between mechanical and dielectric strengths was obtained with the correlation coefficient of 0.73.

[Received March 10, 1988; Accepted March 24, 1988]

Key-words : Correlation, Mechanical strength, Dielectric strength, Poling, Barium titanate

1. 緒 言

チタン酸バリウム焼結体における絶縁破壊強度・機械破壊強度の確率分布の類似性が山下らによって報告され¹⁾, 絶縁破壊試験は機械強度の信頼性の簡便評価法として種々の物質で適応性が検討されている^{2), 3)}. 両破壊はともに最弱点理論⁴⁾に基づくワイブル統計⁵⁾によって評価されており, 弱点となる微細構造が両破壊で共通であるため両破壊の分布は類似性を示すと説明されている²⁾.

空隙・大きな粒等は共に両破壊の弱点となることがそれぞれの破壊で独立に報告されており^{6), 7)}, これらの影響で見掛けの強度は小さく観測され, 測定値にばらつきを生じることが両者に共通である⁷⁾.

このような場合, 大きな弱点を有する試料片は絶縁・機械両破壊強度共に小さな値を示し, 小さな弱点なら大きな強度を示すことが予想される. すなわち, 同一領域に応力・電界を独立に印加し両破壊強度を測定したならば絶縁破壊強度と機械破壊強度は強い正の相関を持つはずである.

しかしながら, 機械破壊では最弱点を含む構造が文字通り破壊されるため, 機械強度と対応づけるべき個所での絶縁破壊を機械強度測定後に行うことは事実上不可能である.

絶縁破壊においても組織構造の破壊を報告する例は多い. Al₂O₃, MgO では 100 μm にも及ぶ貫通孔が報告さ

れている^{8), 9)}. ただし両物質はその破壊様式が熱的絶縁破壊であることが示されている. 熱破壊では一般に絶縁耐力が大きく, 漏れ電流によるジュール熱で局所加熱を受け, そのエネルギーでより絶縁耐力の小さい液相, 更には気相へと転移し絶縁破壊に至る¹⁰⁾.

絶縁破壊には低エネルギーで起こる電子的破壊過程がある. このうちの電界放出機構では, バリスターの例でも明らかのように, 絶縁性の消失には必ずしも組織の破壊を伴うものではない. また電子雪崩機構のように組織に損傷を伴う場合でも, その損傷の程度が材料のフローサイズ以下に抑えられたなら (すなわち主亀裂より数次元小さなサイズの微小亀裂レベルにとどめたならば), 絶縁破壊後の機械強度は低減されることなく絶縁破壊前と遜色ない値を得ることができると考えられる.

この目的を実現するためには, ①もともと絶縁耐力の小さな電子的絶縁破壊機構を示す物質を選び, ②絶縁破壊試料片を薄くして破壊時に試片に印加される電圧を小さくし, 平衡が破れたのちに電子がもつエネルギーを抑え, ③高エネルギー電子による組織の損傷を抑制するため (耐熱衝撃性を向上させるときと同じ発想で) 疎な試片を用いればよい.

本研究では電子的破壊を示す¹¹⁾チタン酸バリウムをドクターブレード法によって厚膜状にし, 作製条件の制御によって絶縁破壊時の損傷を最低限に抑えた試料片に対し, 絶縁破壊電界印加個所付近に応力を印加, 機械破壊試

験を行った。これによって同一ロット試片で絶縁強度値と機械強度値の相関について検討することを目的とした。

2. 実験方法

実験はシュウ酸チタンルバリウム（村田製作所）を出発原料とし、これを熱分解してえられるチタン酸バリウム粉末にメチルセルロース水溶液を所定の割合で混合後改良ドクターブレード法によって厚膜グリーンシートを作製¹²⁾、1350°C、3時間焼成し厚さ 250 μm の厚膜焼結体試料片を得た。

試料片の組織は本研究の主旨を満足するものとなるよう、原料粉末と結合剤の混合比を変え決定された。これら厚膜試料の相対密度は 87%、平均粒径は約 5 μm で、粒と同程度の大きさの空隙が散見された。

後の機械強度を考慮して、試料片の形状は 5 mm×15 mm×0.25 mm とした。中央部に長手方向と垂直に幅 2 mm の銀電極を付け絶縁強度測定後、電極部分に最大応力がかかる形で 3 点曲げ強度を測定、両強度を比較した。

銀電極は端部効果による電界の集中を防ぐため拡散端とし¹⁰⁾、沿面放電を防ぐため絶縁強度の測定はシリコンオイル中にて行った。50 V/s の割合で直流電界を印加したときの電流値の異常増加をもって絶縁破壊と見なし、このときの電界を絶縁破壊強度とした。機械強度測定は絶縁強度測定後 30 分経過後、銀電極をつけたまま行った。先のシリコン油は両強度測定の間、試料を不活性雰囲気を保つ役割をも果たしている。

3. 結果と考察

3.1 絶縁強度、機械強度の測定値の相関

実験方法で示したとおり絶縁強度測定後機械強度の測定を行い、両強度の相関を取ったものが図 1 である。図中の実線は最小自乗法で求めた回帰直線である。試料の密度が低いいためか、絶縁強度の平均値は 59.1 kV/cm、機械強度の平均値は 2.2 kgf/mm² と他の報告例^{13), 14)} に比べ小さな値を得ている。ばらつきも大きく変動係数（標準偏差/平均値）はそれぞれ 0.30, 0.26 であった。

Fig. 1. Mechanical strength after dielectric breakdown (σ_f) versus dielectric strength (E_b).

しかしながら図からわかるとおり、相関係数は 0.77 と両強度値はかなり良い相関を示している。この相関が本質的なものであるかどうかを以下に示すいくつかの実験により考察した。

3.2 絶縁破壊が機械強度に及ぼす影響

先の相関で懸念されるのが機械強度に与える絶縁破壊の影響である。走査型電子顕微鏡 (SEM) による微細構造観察では、絶縁破壊個所に本来の組織と区別しうる絶縁破壊痕は認められなかった。また絶縁破壊時の音も、空気中での予備測定では認められるがシリコン油中では確認できないほどの大きさであった。

絶縁破壊の影響が無視しうるものかどうかを確認するため、図 1 と同様の方法で作製したチタン酸バリウム厚膜試料を 2 組に分け、絶縁破壊を行ったもの／行わないものについて機械強度の比較を行った。

絶縁破壊法は絶縁強度測定法と同じとし、比較のため絶縁破壊を行わない組についても同じ形状の電極を付与した。測定値は通常の 2 母数ワイブル関数、

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^m V_E\right] \quad (1)$$

P : 累積破壊確率, σ_f : 破壊強度, σ_0 : 尺度母数,

V_E : 有効体積, m : 形状母数 (ワイブル係数)

によって評価した。

図 2 に結果を示す。絶縁破壊を行わない試片の強度のワイブルプロットは良好な直線性を示した。絶縁破壊後の機械強度のワイブルプロットは中央付近で折れ曲がりを見せ、左側は絶縁破壊させなかった組にほぼ一致し、右側は傾きが小さくなり、より高強度ヘシフトしていることがわかる。

当初の予想と異なり絶縁破壊によって機械強度の大幅な低減は見られず、むしろ逆に強度は大きくなっている。

Fig. 2. Weibull plots of mechanical strength for BaTiO₃ thick film.

○: as-sintered, ●: after dielectric breakdown

この強度増加は当然絶縁破壊を行ったことによるものと考えられるが、高強度側での 30% にも及ぶ強度増加は従来の微小クラックの生成、主亀裂の鈍化等では説明できない¹⁵⁾。

既に山本らは PbTiO_3 ¹⁶⁾, $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ¹⁷⁾, PLZT ¹⁸⁾ などにおいて分極処理に伴う破壊靱性値の変化について報告している。本系においても絶縁破壊までの電界印加過程が強度増加に関与しているのではないかと考えられる。

3.3 分極に伴う機械強度変化

絶縁破壊にいたるまでには既に高電圧が印加されている。そのため分極された後に破壊が起こることになる。分極処理が機械強度に及ぼす影響を調べるために、図 3 に示すとおり電極を付け、表中に示した条件で電圧を印加、未処理のものと比較した。図 3 (a) は絶縁破壊を行ったときと同一の電極を付与し膜厚方向に分極、(b) は比較のため試料長手方向に分極を行っている。

結果は膜厚方向分極では、機械強度が増加し、長手方向では減少していることがわかった。これは山本らの行った PLZT の破壊靱性変化¹⁸⁾ と同様の傾向を示している。山本らは靱性値変化を内部応力と関係づけて説明している。本系においても同様に内部応力によるものと考えれば、組織の形状に依存すると思われる弱点の分布には影響を与えないはずであり、内部応力による強度増加分を補正すれば電界印加前の機械強度値を得られるものと思われる。

図 4, 図 5, 図 6 はそれぞれ機械強度の分極時間, 電圧, 温度依存性を示す。分極は絶縁破壊試験と同様膜厚方向に行い、分極後 30 分経過後機械強度測定を行った。各図各々の条件につき 8 データの平均をとり、エラーバーは標準偏差を示す。

図 4~6 から機械強度は分極時間の対数, 電圧, 温度のいずれに対しても直線的に変化することがわかる。

3.4 絶縁強度と機械強度の相関

3.3 節の結果を基に、分極の影響を受けていると思われる図 1 の機械強度を絶縁破壊前の値に補正することを試みた。

図 4, 図 5 が直線となることから、分極温度一定のもので縦軸に印加電圧, 横軸に電圧印加時間の対数値をとると分極による強度増加 ($\Delta\sigma$) は印加電圧増分と対数電圧印加時間増分の積, すなわち、図 7 (a), (b) に示される面積 (ΔS) に比例すると考えられ、回帰直線の傾きから面積当たりの強度増加の割合が得られる。絶縁破壊試験での電圧印加形式においても同じ軸を取ることによって (図 7 (c)), 図と時間軸に囲まれた面積から強度増加量と絶縁破壊時間 (t (s)) の関係を導出することができる。これを本研究の条件 (厚さ 0.25 mm, $V=50 t$ (V)) を用い、

Fig. 3. Schematic illustration of poling direction (E) and strength data.

Fig. 4. Poling time dependence of mechanical strength for BaTiO_3 thick film.

Poling voltage : 500 V, Poling temperature : 80°C

Fig. 5. Poling voltage dependence of mechanical strength for BaTiO_3 thick film.

Poling time : 30 min, Poling temperature : 80°C

Fig. 6. Poling temperature dependence of mechanical strength for BaTiO_3 thick film.

Poling voltage : 500 V, Poling time : 30 min

Fig. 7. Schematic model for the correction of mechanical strength based on the poling strengthening effect into that prior to dielectric breakdown.

(a), (b) Strength gain depends on $\Delta\sigma$,
 (c) Voltage applied in dielectric strength measurement,
 (d) Strength gain after dielectric breakdown depends on $\Delta\sigma$

$T = \ln t$, t : Breakdown time (s)

$$E_b = V/0.025 \text{ [V/mm]} \\ = 50 t/25 = 2 t \text{ [kV/cm]} \quad (2)$$

から $\Delta\sigma$ と E_b の関係に置き換える。更に図 6 から温度の補正を行い、25°C における $\Delta\sigma$ と E_b の関係を得る。

詳細について記す。図 4 から実験式、

$$\sigma = 165 \ln t + 1094 \text{ [gf/mm}^2\text{]} \quad (3)$$

が得られる。図 7 (a) を想定し、印加電圧は 500 V だから、単位面積当たりの機械強度増加は、 $165/500 = 0.33$ となる。ただし図 5 から

$$\sigma = 1.53 V + 1722 \text{ [gf/mm}^2\text{]} \quad (4)$$

となるので、分極時間 30 分 ($=1800$ s) から

$$0.33 = 1.53/(\ln 1800 - \ln t_0)$$

に従って、 $t_0 = 16.2$ s というごく短時間の分極では機械強度に変化を及ぼさないことになる (図 7 (b))。

次に絶縁破壊時に印加した形式 (図 7 (c)): $V = 50 t$ の横軸を $\ln t$ で置き換える (図 7 (d)): $T = \ln t$, $V = 50 \exp T$, この電界印加条件で t_0 までは機械強度は分極の影響を受けないと考えたとき、曲線と $V = T_0$ ($T_0 = \ln t_0$) 及び $V = T$ で囲まれる面積は

$$\Delta S = \int_{T_0}^T V dT$$

$$= 50 (\exp T - \exp T_0) = 50 (t - t_0) \quad (5)$$

となる。これを図 7 (a), (b) の面積と同等とし、機械強度の測定値 σ_{exp} を分極の影響を受ける前の値 σ_{true} に補正すると、

$$\sigma_{\text{true}} = \sigma_{\text{exp}} - 0.33 \Delta S \\ = \sigma_{\text{exp}} + 16.5 (t - t_0) \quad (6)$$

(2) 式の関係から、これを絶縁強度 E_b と機械強度の関係に置き換えて、

$$\sigma_{\text{true}} = \sigma_{\text{exp}} + 16.5 t_0 - 8.25 E_b \quad (7)$$

が得られる。

(5) 式は 80°C の分極条件依存性を基にしているので、図 6 から得られる、「80°C に比べ 25°C では分極の影響は 40% に低減される」との傾向を用い温度の補正をして、

$$\sigma_{\text{true}} = \sigma_{\text{exp}} + 6.6 t_0 - 3.3 E_b \quad (8)$$

最後に t_0 を決めるために図 1, 図 2 を用い、 $E_b = 30$ (kV/cm) までは分極の影響を受けないとして ($E_b = 30$ (kV/cm) で $\sigma_{\text{true}} = \sigma_{\text{exp}}$),

$$\sigma_{\text{true}} = \sigma_{\text{exp}} + 99 - 3.3 E_b \text{ [gf/mm}^2\text{]} \quad (9)$$

が得られる。

これを用い図 1 を補正したものが図 8 である。補正することによって相関は弱くなり、相関係数は 0.73 とやや小さくなった。小さくなったとはいってもこの値は、既に関連が認められている BaTiO₃ の焼結体密度と比誘電率の相関係数 ($r = 0.595$)¹⁹⁾ 等と比べても大きな値であり、絶縁強度と機械強度は十分相関づけられる量であることを示している。

この相関から直ちに両破壊の弱点は同一であるとは断言できないが、山下らの示した¹⁾両破壊強度の信頼性の一致に対し一つの裏付けを与えるものと考えられる。

本研究では電極部分への様な引っ張り応力の印加が技術的に困難であるため、3点曲げ試験法で機械強度の測定を行った。このため平等電界のかかる絶縁破壊に比べ、機械破壊ではナイフエッジ直下かつ試料下部に位置する弱点がより大きな役割を果たす傾向は否めない。試験法による相関低下の度合を見積もることは、両破壊の

Fig. 8. Corrected mechanical strength before dielectric breakdown versus dielectric strength.

起点の確定とともに今後の課題となろう。

4. 総 括

低密度チタン酸バリウム厚膜焼結体の絶縁破壊電圧印加個所に応力を印加することにより、同一部での機械強度測定を試み以下の結論を得た。

(1) 同一ロット内での機械強度、絶縁強度の測定値は相関係数 0.77 という正の相関をもつ。

(2) 絶縁破壊させたもの／させないものの機械強度のワイブルプロットを比較したところ、絶縁破壊による損傷の影響は見られず、分極の影響と思われる機械強度の増加が見られた。

(3) 強度増加の分極条件依存性を調べ、絶縁破壊後の機械強度を電界印加前の値に補正したところ、絶縁強度との相関は相関係数 0.73 であることがわかった。

文 献

- 1) K. Yamashita, T. Hamano, K. Koumoto and H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C 31-33 (1984).
- 2) A. Kishimoto, K. Koumoto and H. Yanagida, *J. Mater. Sci.*, to be published.
- 3) 村田 弘, 河本邦仁, 柳田博明, 第 24 回窯業基礎討論会 予稿集 (1985) p. 16.
- 4) F.T. Piece, *J. Text. Inst.*, **17**, 355-68 (1926).
- 5) W. Weibull, *J. Appl. Mech.*, **18**, 293-97 (1951).
- 6) J.P. Singh, *Adv. Ceram. Mat.*, **3**, 18-27 (1988).
- 7) E.K. Beauchamp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 484-87 (1971).
- 8) M. Yoshimura and H.K. Bowen, *ibid.*, **64**, 404-10 (1981).
- 9) H. Murata, S.C. Choi, K. Koumoto and H. Yanagida, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4507-13 (1985).
- 10) 電気学会, “誘電体現象論”, オーム社 (1973) p. 294.
- 11) K.D. Schomann, *Appl. Phys.*, **6**, 89-92 (1975).
- 12) 永井正幸, 柳田博明, 窯協, **84**, 157-61 (1976).
- 13) R.C. Pohanka, R.W. Rice and B.E. Walker, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 71-75 (1976).
- 14) K. Yamashita, K. Koumoto, M. Takata and H. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 867-71 (1980).
- 15) A.G. Evans, “Fracture in Ceramic Materials,” Noyes Pub. (1984) pp.56-98.
- 16) T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, *Ferroelectrics*, **50**, 273-78 (1983).
- 17) T. Yamamoto, H. Igarashi and K. Okazaki, *Ceram. Int.*, **11**, 75-79 (1985).
- 18) T. Yamamoto, H. Sato, H. Igarashi and K. Okazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, Suppl., 70-72 (1983).
- 19) 岡崎 清, “セラミックス誘電体工学 (第 3 版)”, 学献社 (1983) p. 445.