論 文

噴霧熱分解法によるBaTiO₃系微粉末の合成とその焼結性に及ぼすBa/Ti比とCuO添加の効果

野中一洋・大西康司*・林 滋生・岡田 清・矢野豊彦**・植松敬三***
斎藤勝一***・大津賀 望

(東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1
* 住友特殊金属(株), 618 大阪府三島郡島本町江川 2-15-17
** 東京工業大学原子炉工学研究所, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1
*** 長岡技術科学大学化学系, 940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

Spray-Pyrolytic Synthesis of BaTiO₃-Based Fine Powders and Effect of Ba/Ti Ratio and CuO Addition on Their Sinterability

Kazuhiro NONAKA, Yasushi ŌNISHI*, Shigeo HAYASHI, Kiyoshi OKADA, Toyohiko YANO**,
Keizo UEMATSU***, Katsuichi SAITO*** and Nozomu ŌTSUKA

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

* Sumitomo Special Metal Co., Ltd., 2-15-17, Egawa, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618

** Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

*** Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21

BaTiO₃-based fine powders, with Ba/Ti ratios ranging from 0.98 to 1.05, or comprising CuO up to 1 mol%, were synthesized by the spray pyrolysis technique. Starting solutions were prepared by dissolving Ba(NO₃)₂, Ti[(CH₃)₂CHO]₄, and Cu(NO₃)₂·3H₂O in diluted nitric acid, and they were sprayed into the reaction chamber at 800°C through a 2-fluid atomizer with pressurized oxygen gas. The obtained powder particles were hollow spheres 2 μm across on the average, which consisted of very small primary particles of around 10 nm. The powders were mostly BaTiO₃ with small amounts of residual compounds, which however, were removed completely by calcining at 620°C for 1 h in an oxygen atmosphere. The calcination at 620°C did not change the particle size. The Ba/Ti ratio of the powders affected the density and the microstructure of sintered bodies. An excess of BaO enhanced densification and gave a grain size discernibly larger than that of stoichiometric composition, whereas a sample containing excess TiO₂ component showed marked grain growth which caused the lower bulk density. When the Ba/Ti ratio was 1.03, the relative density of 95% was achieved at the lowest sintering temperature of 1250°C without sintering aids. It should be noted that addition of CuO to the powders with Ba/Ti ratio of 1.03 contributed to reducing the sintering temperature. Addition of 0.5 mol% CuO decreased the sintering temperature to 1060°C. The obtained sintered body showed a dielectric constant of 2300, dielectric loss of 0.9% at room temperature, and Curie temperature of around 130°C.

[Received March 16, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words: Spray-pyrolytic synthesis, BaTiO₃, CuO, Ba/Ti ratio, Fine powder, Sintering, Low temperature

1. 緒 言

チタン酸バリウムの重要な用途の一つに、積層セラミックコンデンサーがある。従来、その内部電極には、PtやPdなどの貴金属が使用されていたので、その低価格化の障害になっていた。そのため、内部電極をより安価なAg-Pd合金、あるいは、Ni、Cuなどの卑金属にすることが検討され、既に実用化されている¹⁾。これに伴って、セラミック誘電体材料の低温焼結化、あるいは、非還元性誘電体材料の開発が必要となっている。また一方では、積層セラミックコンデンサーの小型化、大

容量化を計るために、誘電体層の薄層化 (<10 μm)²⁾ が検討されている。このような状況にあつて、その原料には、所望の低温焼結性、あるいは、非還元性で、かつ、微細、高純度で均質性の高い粉末が求められている。

チタン酸バリウム微粉末は、これまで、噴霧熱分解法^{3)~6)}、アルコキシド法⁷⁾、ゾル-ゲル法⁸⁾、シュウ酸塩法⁹⁾、カテコール錯体法¹⁰⁾、及び水熱法¹¹⁾などによって合成されている。これらの中で、噴霧熱分解法については、ほとんど詳しい報告がなされていない。また、本法は、他法に比べて組成の制御が容易であり、合成時に種々の添

加剤を均一に加えることができるという特長を持っているが、この点に着目した研究は見当たらない。

チタン酸バリウムの焼結に関しては、これまで、多くの報告がある。チタン酸バリウムの焼結温度を下げるには、粒子の微細化のほかに、Ba/Ti 比の制御^{[12], [13]}が検討されている。更に焼結温度を低下させるには、種々のガラス^[14]や CuO, ZnO, CdO, 及び PbTiO₃^[15], あるいは LiF^[16]などのフラックスの添加による液相焼結が有効である。ここで留意すべきことは、Ba/Ti 比の変化や添加剤の使用は、焼結体の微構造や電気的特性にも影響を及ぼすことである。噴霧熱分解法によれば、所望の Ba/Ti 比を持ち、添加剤を均一に含む微粉末を再現性良く合成できるので、信頼性の高いセラミックスが作製できると思われる。

このような背景から、本研究では、低温焼結が可能なチタン酸バリウム系強誘電体セラミックスの作製を目的として、(1) 噴霧熱分解法による微粉末の合成、(2) 種々の Ba/Ti 比を持つ微粉末の焼結、(3) CuO 添加による低温焼結化、について検討した。

2. 実験方法

2.1 粉末の合成

出発溶液は、次の手順で調製した。まず、所定量 (0.098 ~ 0.105 mol) の Ba(NO₃)₂ (半井化学製, 99%) を 400 ml の蒸留水に溶解して Ba 溶液を調製した。次いで、0.1 mol の Ti [(CH₃)₂CHO]₄ (東京化成製) を 250 ml の 4N-HNO₃ に溶解して Ti 溶液を調製した。この Ba 溶液と Ti 溶液をよく混合し、種々の組成 (Ba/Ti モル比 = 0.98 ~ 1.05) を持つ溶液を調製した。一部の実験では、この混合溶液に CuO を添加した溶液も調製した。CuO は Cu(NO₃)₂ · 3H₂O をあらかじめ蒸留水に溶解したものを使用した。最後に、この Ba-Ti(Cu) 溶液に蒸留水を加えて全量を 1 l にし、十分に攪拌して出発溶液とした。

噴霧熱分解に使用した装置は、基本的に別報^[17]で述べたものと同様である。出発溶液は、内部混合型 2 流体ノズル (オリフィス径 0.5 mm) によって酸素ガスとともに 800°C に保った反応管中に噴霧した。溶液流量は、2.7 ml/min、噴霧ガス (酸素) 流量は 2.5 ~ 3.0 l/min とした。このようにして合成した (噴霧熱分解) 粉末は、未反応物及び副生成物を除くために、酸素気流中、温度 620°C、1 時間の仮焼を行った。

比較として、固相反応法による粉末の合成も行った。BaCO₃ (守随彦太郎商店, 99%) と TiO₂ (東邦チタン, ルチル率 92.8%) を所定のモル比になるよう秤量し、ボールミルで 20 時間湿式混合した。これを 110°C で乾燥、1100°C で 1 時間仮焼した後、ボールミルで 20 時間の湿式粉碎を行った。

2.2 焼結体の作製

所定の処理を施した粉末に、PVA を添加し、32 mesh のふるいを通して顆粒にした。この顆粒を 0.6 g 採り圧力 49 MPa でペレット状 (14 mmφ × 1 mm) に 1 軸成形した。成形体は、ジルコニア粉末を敷粉とし、耐火煉瓦製のさやの中で焼成した。焼成は、大気中、電気炉によって昇温速度 6°C/min、保持時間 2 時間で行った。焼成後は、室温まで炉冷した。

2.3 試料の評価

合成粉末、仮焼粉末及び焼結体中の結晶相の同定には、粉末 X 線回折計 (XRD; 理学電気製, 2038 型) を用いた。粉末試料の粒子形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 明石製作所製, MSM-9 型) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, JEM 200-CX 型) で観察した。焼結体の微構造は、試料表面を研磨後、5% HF-HCl でエッチングした面について SEM で観察した。焼結体の密度は、アルキメデス法によって測定し、理論密度を 6.012 g/cm³ とした相対密度で示した。焼結体の比誘電率 (ϵ_s) 及び誘電損失 ($\tan \delta$) の温度特性 (-20 ~ 180°C) は、試料を研磨した後、Ag ペーストを塗布し、これを焼付けて電極とし、インピーダンスアナライザー (YHP

Fig. 1. SEM(a) and TEM(b) photographs of as-prepared BaTiO₃ powders. The powders were prepared under the following conditions; solution flow rate was 2.7 ml/min, atomizer gas (oxygen) flow rate 2.5-3.0 l/min, reaction chamber temperature 800°C and concentration of solution as BaTiO₃ 0.1 mol/l.

製, 4329 A 型) を用い交流 1 kHz, バイアス DC 1 V で測定した。

3. 結 果

3.1 合成粉末及び仮焼粉末の性状

図 1 に噴霧熱分解法で合成した粉末の代表的な SEM 及び TEM 写真を示す。これから、合成粉末は、平均の大きさが $2\mu\text{m}$ 程度の 2 次粒子であり、1 次粒子は、 10nm 程度の微結晶であることがわかった。電子線回折図の解析より、チタン酸バリウムのほかに、硝酸バリウム、水酸化バリウム及び酸化チタン (アナターゼ) の存在が認められた。なお、この水酸化バリウムと酸化チタンの存在は、XRD では確認できなかった。仮焼粉末 (620°C , 1 時間) の粒径や形状は、仮焼前の粉末 (図 1) と同様であった。しかし、この粉末では、XRD 及び電子線回折図の解析からも、チタン酸バリウム以外の相は認められなかった。

3.2 Ba/Ti 比と焼結体の性質

図 2 に種々の組成 (Ba/Ti モル比 $= 0.98 \sim 1.05$) を持つ噴霧熱分解粉末の焼結性を示す。同図には、固相反応法で合成した粉末 (Ba/Ti モル比 $= 1.00$) の焼結性を併せて示す。Ba/Ti モル比が 1.00 の場合、噴霧熱分解粉末は、固相反応粉末より約 50°C 低温で同程度の密度に達した。全体的な傾向としては、Ba 過剰の組成の粉末が、より低い温度で高密度化した。一方、Ti 過剰の組成の粉末は、化学量論組成の粉末より、密度が全体

に低かった。 Ba/Ti モル比 $= 1.03$ の組成を持つ粉末が、最も低い温度から密度が向上し、その最高密度は、焼成温度 1250°C で 95% に達した。

図 3 に種々の組成 ($\text{Ba}/\text{Ti} = 0.98 \sim 1.04$) を持つ焼結体の微構造を示す。結晶粒の大きさは、化学量論組成より Ba 過剰組成になるに従い、大きくなる傾向にあった。例えば、 $\text{Ba}/\text{Ti} = 1.00$ では、平均粒径は $1\mu\text{m}$ 弱であるのに対し、 $\text{Ba}/\text{Ti} = 1.04$ では、約 $2\mu\text{m}$ だった。一方、チタン過剰組成 ($\text{Ba}/\text{Ti} = 0.98$) では、粒径は不均一と

Fig. 2. Relative density as a function of firing temperature for specimens having various Ba/Ti ratios of (∇) 0.98, ($\square$) 1.00, ($\circ$) 1.02, ($\bullet$) 1.03, ($\triangle$) 1.04 and ($\bullet$) 1.00 (Oxide Mixing).

Fig. 3. SEM photographs of BaTiO_3 ceramics fired at 1250°C for 2h having various Ba/Ti ratios of (a) 1.04, (b) 1.02, (c) 1.00 and (d) 0.98.

Fig. 4. Temperature dependence of relative permittivity (ϵ_s) for specimens fired at 1275°C for 2h having various Ba/Ti ratios of (a) 1.03, (b) 1.02 and (c) 1.00.

Fig. 5. Relative density as a function of firing temperature for specimens (Ba/Ti=1.03) with CuO addition of (▲) 0, (▽) 0.2, (○) 0.3, (△) 0.4, (●) 0.5 and (□) 1.0 mol%.

なり、7 μm 程度まで大きくなった粒子も観察された。また、Ba 過剰組成では、エッチングにより形成されたと思われるすきまが粒界に観察された。

図4に1275°Cで焼成したほぼ同一の相対密度を示す試料の比誘電率の温度変化を示す。いずれも125°~130°Cに比誘電率の極大を持ち、この付近にキュリー点を持つことがわかる。室温付近における比誘電率は、Ba過剰組成ほど大きかった。なお、Ti過剰組成の試料は、十分に緻密化していなかったため、測定を行わなかった。

3.3 焼結性に及ぼす CuO 添加の効果

図2に示す結果より、Ba/Ti=1.03のとき最もよく緻密化することがわかったため、以下の実験は、この組成比について検討した。

Fig. 6. SEM photographs of specimens (Ba/Ti=1.03), added 0.5 mol% CuO and fired at (a) 1025°C, (b) 1030°C and (c) 1100°C for 2h.

図5に焼結性に及ぼす CuO 添加の効果を示す。CuO 添加量が0.3 mol% までは、無添加の試料と同様に、焼成温度が高くなるに従い、密度は自然に高くなった。しかしながら、CuO 添加量が0.4 mol% 以上では、焼成温度が1025°~1075°Cの間で、密度は急激に高くなった。そして1075°~1200°Cの広い焼成温度範囲で、高密度の焼結体が得られた。

図6に CuO 添加量が0.5 mol% の焼結体の焼成温度と微構造を示す。焼成温度が1025°Cから1030°Cになると、組織が緻密になり、結晶粒の大きさも1 μm 弱から2 μm 程度に成長しているのが特徴的である。1030°C焼結体の密度は既に90%近くに達していた。

図7に CuO 添加量が0.5 mol% の焼結体 (1060°C 焼成) の比誘電率 (ϵ_s) と $\tan \delta$ の温度特性を示す。この試料は、130°C 付近にキュリー点を持ち、室温における比誘電率は約2300であった。 $\tan \delta$ は、温度にあまり依

Fig. 7. Temperature dependence of relative permittivity (ϵ_s) and $\tan \delta$ for specimen (Ba/Ti=1.03), added 0.5 mol% CuO and fired at 1060°C for 2h.

存せずほぼ1%以下であった。

4. 考察

4.1 合成粉末の生成相と粒子形態について

合成粉末は、小さな1次粒子(～10 nm)の集合した2次粒子からなっていた(図1)。TEM観察によると、その2次粒子は電子線が粒子内部を透過していることから、中空になっていると判断される。このような形態は、噴霧熱分解法で合成された粉末については一般的である^{18), 19)}。本法による粒子の生成過程については、加藤と徳永²⁰⁾が考察している。

合成粉末には、主構成相であるチタン酸バリウムのほかに、硝酸バリウム、酸化チタン及び水酸化バリウムが存在した。この原因については、次の三つのことが考えられる。

第1に、液相から酸化物粒子に変化するための反応時間が十分でないことがあげられる。Sprosonら²¹⁾は、本研究で使用した噴霧熱分解装置と同様な装置について反応時間を求め、それを約3秒と見積もっている。数秒間で反応を進行させるには、一つの方法として、反応管の温度を更に高くすることが考えられるが、ここでは、かえって悪影響を与えた。例えば、反応管温度を1000°Cとした場合、得られた粉末には炭酸バリウムが生成していた。この炭酸バリウムを除去するには、800°C以上の温度で仮焼する必要があった²²⁾。

第2に、雰囲気の影響が考えられる。今回の実験では、CuOを添加した粉末中に金属銅が生成しないようにするため、噴霧ガスに酸素を用いた。硝酸バリウムの熱分解反応は、次式に従うことが提案されている²³⁾。

この反応式によれば、硝酸バリウムが熱分解すると酸素が放出されることになる。この反応は酸素分圧が高い雰囲気では進行しにくいいため、硝酸バリウムの熱分解が抑制されたと考えられる。

第3に、噴霧された1個の液滴が、酸化物粒子に変化

する過程において、組成分布が生じている可能性²⁴⁾があげられる。すなわち、水溶液中のTiイオンは、加熱により容易に加水分解する性質を持っている。そこで液滴が加熱されると、溶媒が蒸発するに従い過飽和になって析出するBaよりも、Tiイオンが先に加水分解して析出する、というプロセスが予測される。このため、ある1個の液滴から生成した粒子の中でも、TiO₂濃度が高い部分と、逆に、BaO濃度が高い部分とが存在するのではないかと予想される。このような成分元素の組成分布が生じるとすれば、硝酸バリウムや酸化チタンが未反応のまま残存してしまうのは明らかである。なお、水酸化バリウムは、硝酸バリウムの熱分解により生成したBaOが、雰囲気中の水分と反応して生成したと考えられる。

しかしながら、合成粉末に含まれていた未反応物や副生成物は、酸素気流中、温度620°C、1時間の仮焼で除去できた。この温度は、チタン酸バリウムの仮焼温度としては低い。これは、未反応物や副生成物が、微細で反応しやすい状態にあったことを示している。2次粒子の大きさは、最大でも7 μm程度であり、中空状であるため殻の厚さは薄い。したがって、組成に多少の分布があったとしてもその範囲は狭く、仮焼によって両成分が十分拡散し、反応してBaTiO₃単一相が生成したと考えられる。

4.2 合成粉末(Ba/Ti=1.00)の焼結性

噴霧熱分解で合成したBa/Ti比1.00の粉末は、1260°C、2時間の焼成で、図2に示すように相対密度が94%まで緻密化した。この温度は、チタン酸バリウムの焼結温度としては、固相反応法で合成された粉末のそれと比較すると約50°C低い。これは、噴霧熱分解粉末の方が、より微細な粒子からなるためと考えられる。他の液相法で合成された粉末の焼結温度と比較した場合、噴霧熱分解粉末のそれは、それらの中間的な温度であった。例えば、アルコキシド法⁷⁾では、1300°Cで相対密度95%、シュウ酸塩法⁹⁾では、1300°Cで91～92%、カテコール錯体法¹⁰⁾では、1270°Cで95%、水熱法¹¹⁾では、1200°Cで97%という値がそれぞれ報告されている。

4.3 Ba/Ti比と焼結性

図8は、図2に示した焼結曲線を基に、各試料が相対密度で80%、90%及び95%に達するときの温度を示している。同図には、比較として固相反応法で合成した各組成の粉末が相対密度90%に達したときの焼成温度も併せて示した。これより、噴霧熱分解で合成したチタン酸バリウム粉末の焼結性は、Ba過剰側で良く、Ba/Ti=1.03のときに最も低温で焼結可能なことがわかる。この傾向は、到達密度が低い場合(80%)に特に顕著であった。一方、固相反応法による粉末は、Ba過剰になるに従い、逆に焼結温度が幾分上昇する傾向を示した。

Fig. 8. Temperature required to achieve relative density of (a) 95%, (b) 90%, (c) 80% and (d) 90% (Oxide Mixing) for specimens in various compositions.

チタン酸バリウムの焼結については、これまでに多くの報告がある。一般には、Ba 過剰の組成では、焼結性が低いと言われている。例えば、河嶋と瀬高¹³⁾は、化学量論組成に比較して、Ba 過剰側では、結晶粒子が小さく密度は低くなるが、Ti 過剰側では、結晶粒子が大きく成長し、高い密度が得られることを報告している。しかしながら、本研究の結果は、これらの報告とはまったく逆の傾向を示した。すなわち、化学量論組成の焼結体と比較して、Ba 過剰組成の焼結体では、結晶粒子が大きく密度が高くなった。

Sharma ら²⁵⁾は、BaTiO₃ 中への TiO₂ の溶解度について検討している。その結果、TiO₂ の溶解度は 0.1 mol% 以下であり、それ以上 TiO₂ が過剰になると Ba₆Ti₁₇O₄₀ が析出することを報告している。Ba₆Ti₁₇O₄₀ は、BaTiO₃ と共存すると、1320°C 以上の温度では液相を形成すると考えられている。そのため、TiO₂ が 0.1 mol% 以上過剰の組成で 1320°C 以上で焼結したときは、液相が関与していると思われる。

一方、Anderson²⁶⁾は、Ba/Ti 比がチタン酸バリウムの初期焼結に及ぼす影響について検討している。それによれば、Pechini 法で合成し、700°C で仮焼した粉末（粒径 40～100 nm）を使用した場合には、化学量論組成より Ba 過剰側では、その収縮速度が化学量論組成のものより 10 倍高かった。ところが、1000°C で仮焼した粉末で同様な実験を行った結果、そのような現象は認められなかった。その原因として、彼は、微量存在する第 2 相が仮焼温度によって異なるためと推察している。著者らが用いた粉末は、彼の用いた粉末（700°C 仮焼）と仮焼温度及び粒径が似ている。更に、図 3 に示した SEM 写真より、Ba 過剰組成では、粒界部分にエッチングされやすい相が存在していた。これが、焼結温度の低下に関係していると思われたが、同相について明確に同定する

ことはできなかった。

4.4 CuO 添加が焼結性に及ぼす影響

CuO を添加したチタン酸バリウムの焼結については、Swilam と Gadalla¹⁵⁾によって既に報告されている。彼らは、固相反応法で合成した粉末に CuO を 0.5 mol% 添加し、1200°C、6 時間の焼結で高密度な焼結体を得ている。また、CuO 添加量を 0.5 mol% 以上にすると、逆に密度が低下することも報告している。本研究の結果でも、図 5 に示すように焼結温度を最も低くできる CuO 添加量は、0.5 mol% であり、添加量がそれ以上になると、むしろ緻密化には悪い影響があった。これらの結果は、彼らの報告と良く一致した。しかしながら、本研究の方が、より低温で焼結が可能であり、1030°C でも 90% 程度まで高密度化できたことは興味深い。

ところで、CuO の添加によって、焼結温度を低下できる原因について、彼らは、CuO の作用による液相焼結であると推測している。それによると、CuO 添加量が比較的少ない場合には、ガラス相が認められたことを報告している。本研究でも 0.5 mol% CuO 添加で、1025°～1060°C の非常に狭い焼成温度範囲で密度が約 50% から 95% 程度まで急速に高くなった事実は、液相焼結によると仮定すれば説明できる。

液相焼結の駆動力は、粒子間に生じる毛管圧力であると考えられている²⁷⁾。この毛管圧力は、粒子が微細になるほど大きくなる。すなわち、液相焼結の場合にも、用いる粒子が微細になるほど、緻密化には有利であると考えられる。CuO を添加した噴霧熱分解粉末が、より低温で緻密化したことは、合成粒子が微細であることが主な原因として考えられる。更に、添加された CuO が微細で、しかも均一に分散されているので、液相が均一に生成したことも低温で緻密化できたことと関係していると推察される。一方、CuO 添加量が 0.3 mol% 以下では、粒子間を埋めるのに十分な量の液相が形成されなかったために緻密化が十分に進まなかったであろう。

CuO を 0.5 mol% 添加し、1040°C で焼結した試料の組織を分析電子顕微鏡で調べたが、液相の存在を明らかにすることはできなかった。これについては、CuO 添加量が少なく、更に、それらが均一に分散されていると考えられるため、液相が生成したとしても粒子間に極めて薄い層を形成しているか、または、焼結終了時には BaTiO₃ 粒内に固溶してしまった可能性が考えられる。

5. 結 論

本研究では、低温焼結が可能な強誘電体セラミックスの作製を目的として、噴霧熱分解法によるチタン酸バリウム系微粉末の合成とその焼結性について検討した。

まず、化学量論組成を持つチタン酸バリウム微粉末の性状について検討した。次に、種々の組成比 (Ba/Ti=

0.98~1.05) を持つ試料の合成を行い, 組成比が, 焼結性, 比誘電率, 微構造に及ぼす影響について明らかにした。

更に, CuO 添加試料を合成し, それが焼結性及び電気的特性に及ぼす影響について明らかにした。結論を以下に記す。

(1) 合成粉末は, 10 nm 程度の大きさの 1 次粒子が集合した, 平均 2 μm 程度の中空球状の 2 次粒子だった。

(2) 合成粉末を酸素气流中で, 620°C, 1 時間仮焼することにより, チタン酸バリウムの単一相が得られた。

(3) 噴霧熱分解法で合成した粉末 (Ba/Ti=1.00) は, 固相反応法による粉末に比べて, 約 50°C 低い 1260°C, 2 時間の焼成で相対密度 94% まで焼結した。

(4) 噴霧熱分解法で合成した粉末の焼結温度は, Ba 過剰組成では低下する傾向を示し, Ba/Ti=1.03 のとき最も低くなった。また, Ba 過剰組成にすると, Ba/Ti=1.00 に比べて, 結晶粒子が大きくなり, 室温付近での比誘電率は高くなった。

(5) CuO を 0.5 mol% 添加した合成粉末 (Ba/Ti=1.03) は, 1060°C の焼成で相対密度 95% 程度まで焼結できた。この温度は, 従来報告されていたチタン酸バリウムの焼結温度よりも約 250°C 低かった。この試料の室温における比誘電率は約 2300, $\tan \delta$ は 0.9% であった。

謝 辞 本研究をまとめるに当たり, 種々の御協力を頂いた TDK (株) 開発研究所・大場陽子氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 日本セラミックス協会編, “セラミックコンポジット”, 培風館 (1989) pp.117-38.
- 2) 尾野幹也, エレクトロニク・セラミクス, 18, 49-53 (1987).
- 3) R. J. Brandmayr, A. E. Brown, J. J. Charlton, S. DiVita, R. J. Fischer and F. Malloy, *USAELRDL Tech. Rep.*, 2326 (1963).

- 4) D. Hennigs, “Electroceramics”, Ed. by A. J. Moulson, J. Binner and R. Morrell, Stoke-on-Trent (1989) p. 3.
- 5) R. M. Dell, *Chem. Ind.*, 34, 1101-02 (1970).
- 6) M. L. Nielsen, P. M. Hamilton and R. J. Walsh, “Ultrafine Particles”, Ed. by W. E. Kuhn, H. Lamprey and C. Sheer, John Wiley & Sons, Inc. (1963) pp.181-95.
- 7) K. S. Mazdiyasn, R. T. Dolloff and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 523-26 (1969).
- 8) K. W. Kirby, *Mater. Res. Bull.*, 23, 881-90 (1988).
- 9) H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and M. Tanada, *Ceram. Int'l*, 11, 17-22 (1985).
- 10) N. J. Ali and S. J. Milne, *Br. Ceram. Trans. J.*, 86, 113-17 (1987).
- 11) 堺化学工業 (株) カタログ.
- 12) F. Kulcsar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 13-17 (1956).
- 13) 河嶋千尋, 瀬高信雄, 窯協, 70, 225-30 (1962).
- 14) A. N. Virkar and S. K. Sundaram, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 44, 71-74 (1985).
- 15) M. N. Swilam and A. M. Gadalla, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 74, 165-69 (1975).
- 16) 沖中秀行, 上野玲子, 熊崎寛子, 満田宏通, 粉体および粉末冶金, 36, 97-100 (1989).
- 17) 矢野豊彦, 野中一洋, 斎藤勝一, 大津賀 望, 窯協, 95, 111-16 (1987).
- 18) 井上千也, 小野 晃, *ibid.*, 95, 759-63 (1987).
- 19) E. I. Tiffée and K. Seitz, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1384-88 (1987).
- 20) 加藤昭夫, 徳永文博, 粉体および粉末冶金, 24, 219-22 (1977).
- 21) D. W. Sproson, G. L. Messing and T. J. Gardner, *Ceram. Int'l*, 12, 3-7 (1986).
- 22) 大西康司, 長岡技術科学大学工学修士論文, p.17 (1986).
- 23) K. H. Stern, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1, 747-72 (1972).
- 24) 野中一洋, 岡田 清, 大津賀 望, 矢野豊彦, 日本セラミックス協会第 2 回秋季シンポジウム講演予稿集 (1989) pp.254-55.
- 25) R. K. Sharma, N.-H. Chan and D. M. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 448-51 (1981).
- 26) H. U. Anderson, *ibid.*, 56, 605-06 (1973).
- 27) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons, Inc. (1976) pp.498-501.