SrSiO₃ セラミックスの焼結とその誘電特性林 滋生・上野 晃[†]・岡田 清・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

Sintering of SrSiO₃ Ceramics and Its Dielectric PropertyShigeo HAYASHI, Akira UENO[†], Kiyoshi OKADA and Nozomu ÔTSUKADepartment of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
12-1, O-okayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152

[Received April 19, 1991; Accepted June 20, 1991]

Powders of SrSiO₃ have been prepared by the sol-gel method using tetraethoxysilane and strontium hydroxide. Sinterability of the powder and microstructure and dielectric property of the sintered bodies have been examined. The powders densified without additives as sintering aid, however, sinterability and microstructure changed largely depending on the SrO/SiO₂ ratio and impurities. A small amount of ZrO₂ as impurity caused remarkable abnormal grain growth, and the formation of SrO-ZrO₂-SiO₂ glass was recognized at tripple point of grain boundaries. When the SrO/SiO₂ ratio exceeded unity, prismatic particles grew and impeded the densification. The starting batch composition containing 5 mol% excess SrO gave the highest relative density of 98.2% throughout this study. On the other hand, liquid phase sintering by addition of BaO-Al₂O₃ components lowered the densification temperature. However, large closed pores remained in the microstructure and the range of sintering temperature became narrow. The dielectric constant of all the specimens was about 6.5 and dielectric loss was 1×10^{-4} – 3×10^{-4} . The dielectric loss decreased with decreasing amount of grain boundary phase in the specimens.

Key-words : SrSiO₃ ceramics, Sinterability, Microstructure, Dielectric property

1. 緒 言

高周波絶縁材料として主に用いられているセラミックスにはステアタイト (MgSiO₃) とフォルステライト (Mg₂SiO₄) の MgO-SiO₂ 系セラミックス¹⁾が挙げられる。これらはいずれも難焼結性であるため、実用的には相当量の添加物を加えた液相焼結法により作製されている。また、ステアタイトセラミックスではその中のエンスタタイト結晶の相転移に伴う体積変化によりマイクロクラックが生じ、材料劣化が起きることがあるため、添加物はその転移防止の役割も担っていると考えられている²⁾。しかし、高周波絶縁材料として非常に重要な誘電損失量を小さくするためには、液相焼結によって粒界部分にガラス相が生成す

るのは望ましくない。

最近、著者らはディオプサイド (CaMgSi₂O₆) セラミックスにおいて、添加物を加え液相焼結法で作製した焼成体³⁾と、噴霧熱分解法⁴⁾で調製した微細で高均質な粉体を用い添加物を加えない条件で焼成した試料⁵⁾について、それらの誘電特性を検討した。その結果、後者の方が明らかに誘電損失量が小さくなり、粒界部分に存在するガラス相が誘電損失に与える影響の少なからず大きいことを確認している。

高周波絶縁材料への応用を目的としたアルカリ土類ケイ酸塩セラミックスの研究の一環として、今回はケイ酸ストロンチウム (SrSiO₃) に着目した。このような観点からの研究としては、今までに矢野ら⁶⁾の報告がある。彼らは固相混合法により原料を調製し、その焼結性などについて検討している。その結果、この原料調製法では1400°Cまで熱処理しても SrSiO₃ 単一相の粉体を得ることは困難であり、単味ではその緻密化も困難である。一方、これに BaO-Al₂O₃ 系の添加物を加え、液相焼結すれば緻密化が可能となることなどを報告している。これに対して、著者ら⁷⁾はオルトケイ酸エチルと水酸化ストロンチウムを出発物質に用いたゾルゲル法で粉体を調製すると、900°Cの加熱処理で SrSiO₃ 単一相を得ることが可能であることを明らかにしている。

そこで本論文では、この方法で原料粉体を調製し、その焼結性、微構造、更に誘電特性について検討した結果について報告する。

2. 実験方法

原料粉体の調製には、オルトケイ酸エチル Si(OC₂H₅)₄ 及び水酸化ストロンチウム Sr(OH)₂·8H₂O (いずれも和光純薬工業製)を用い、それらを0.4 mol/lの濃度になるようにエタノール-水混合溶液 (エタノール: 水=14:1) に加えた。これをスターラで急速かくはんしながら、濃アンモニア水を加えてゲル化し、室温で1日熟成した後、湯煎上で乾燥した。これを更に110°Cの恒温槽中で1日乾燥し、出発試料とした。

この出発試料を800°C~1100°Cで各1時間仮焼し、残留成分を除去した。仮焼粉体の粉碎には内容積50 mlの硬質プラスチック製ポットを使用し、その中に2 mmφの大き

[†] 現在: 東陶機器(株)基礎研究所, 253 神奈川県茅ヶ崎市本村 2-8-1

Now with TOTO Ltd., 8-1, Honson 2-chome, Chigasaki-shi Kanagawa 253

さのボールを内容積の約半分、試料量約 5 g、エタノール 20 ml を加えて、2 時間湿式振動ボールミルした。なお、振動数は 1000 rpm である。また、ボールには ZrO₂ (Y-TZ) と Si₃N₄ 製を用いたので、これ以後前者のボールで粉碎した試料を Z 試料、後者を SN n H 試料と呼ぶ。ただし、 n H は振動ミルの粉碎時間を表しており、特に表示していない場合には 2 時間の粉碎である。この他、SrO/SiO₂ 比を 1.01, 1.03, 1.05 とわずかに SrO リッチな組成に調査した試料も同様に調製したが、それらはそれぞれ 1-SR, 3-SR, 5-SR と呼ぶ。これらの助剤無添加試料と比較するため、BaO-Al₂O₃ 系添加物を加えた試料 (BA 試料と呼ぶ) を調製した。試料は 1100°C で仮焼した SrSiO₃ 粉体に対して 5 mol% の BaCO₃ と Al₂O₃ 換算で 4 wt% に相当する Al(OH)₃ を添加し、ボールミルで混合・調製した。なお、この添加物の量及び組成は矢野ら⁶⁾の報告で最も緻密化した試料のそれと同じ組成である。

これらの各粉碎試料にポリビニールアルコールを 0.5 wt% 加え、100 mesh のふるいを通して造粒した。まず 10 MPa で一軸プレスした後 100 MPa の静水圧で CIP して、成形体を作製した。焼成には MoSi₂ 発熱体を用いた箱型電気炉を使用し、1100°C ~ 1400°C の所定温度で各 1 時間保持とし、昇温速度は 5°C/min、降温速度は 20°C/min とした。

粉末試料の粒度分布は日機装製のマイクロトラック型粒度分析計を用い、測定直前に試料を超音波で分散処理して、測定した。焼成体のかさ密度と吸水率は水を用いたアルキメデス法により求めた。微構造の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; 明石製作所製, MSM-9) を用い、研磨熱エッチングした試料面を観察した。熱エッチングは各焼成温度よりも 100°C 低い温度で 30 分処理した。焼成体中の平均粒度、見掛けの粒度分布とアスペクト比は、インターセプト法⁸⁾により 200 ~ 500 個の粒子に対して測定し、算出した。また試料をイオンシニング装置を用いて薄膜化し、透過型分析電子顕微鏡 (AEM) を用いて微構造観察と組成分析を行った。使用した AEM は日本電子製 JEM-2000EX の透過型電子顕微鏡 (TEM) に Tracor Northern 製の Be 窓型 EDX 検出器と TN-2000 分析計とを組み合わせた装置である。分析は 200 kV の加速電圧で、10 ~ 数十 nm の領域を 100 秒間スポット分析し、その定量計算には薄膜近似法⁹⁾を用いた。

焼成体の誘電特性などの電気的性質は、電極に In-Ga を焼き付けた試料を用いて測定した。誘電率 (ϵ) と誘電損失 ($\tan\delta$) については 1 MHz の周波数で LCR メータ (横河電機製, QM-10ZA) を用い、また、体積抵抗率 (ρ : $\Omega \cdot \text{cm}$) については 500 V の電圧で、東亜電波工業製メガオームメータ SM-10E を用いて、それぞれ測定した。

3. 結果及び考察

3.1 仮焼温度

種々の条件下で調製した各試料の焼結性について調べるため、まず Z 試料を用いて最適仮焼温度を求めた。

800°C ~ 1100°C で仮焼した試料を 1100°C ~ 1400°C に焼成し、仮焼温度の影響について検討した結果、いずれも 1300°C 焼成時にかさ密度が最大となった。そして、1100°C 仮焼試料が最も高いかさ密度を示したので、これ以後の実験にはすべて 1100°C で仮焼した試料を用いることにした。

3.2 Z 試料

図 1 に Z 試料の焼成温度と相対密度 (SrSiO₃ の真密度¹⁰⁾ を 3.660 g/cm³ として計算) 及び吸水率との関係を示す。まず、1280°C 以上の焼成で吸水率がほとんど 0 となったことから、添加物を加えない単味試料でも焼結可能なことがわかった。なお、この Z 試料の平均粒径は 2.0 μm であった。これ以後、吸水率がほぼ 0 となる温度のことを焼結温度と呼ぶ。

かさ密度は 1320°C 焼成までは上昇し、最高相対密度は 94.6% となった。しかし、それ以上高い温度で焼成した場合には明らかにかさ密度の低下が認められた。またその際にはセッターとして用いた白金箔への試料の付着が観察された。これらの結果から、1320°C 以上の焼成でかさ密度が低下した原因として、液相の生成とそのブローティングが考えられた。特に添加物を加えていないので、焼成体作製までのプロセスで混入した不純物が関与していると推察される。

1320°C 焼成で、昇温速度、保持時間等の細かな焼成条件について更に検討したところ、相対密度は最高で 97.1% まで向上した。なお、保持時間だけを変化させた実験の結果、かさ密度は保持時間 30 分以内に最高密度に達し、それ以上は保持時間が長くなるほど密度がわずかに低下することもわかった。

図 2 に各温度で焼成した試料の研磨熱エッチング面の SEM 写真を示す。1280°C までは等粒状で比較的粒径の揃った微構造をしており、気孔径はそれほど大きくなく、しかもそれは粒界部分だけに存在していた。ところが 1300°C 焼成では、試料中に顕著な異常成長粒子が数多く観察され、それらの粒内には多数の気孔が存在していた。

Fig. 1. Relative density and water absorption of as fired Z specimens as a function of firing temperature.

Fig. 2. SEM photographs of thermally etched surface of Z specimens fired at various temperatures.

Fig. 3. Grain size distribution of Z specimens fired at various temperature.

焼成温度によるこの粒径分布の変化の様子を図3に示す。その結果、焼成温度が高くなるに従い、サブミクロンサイズの粒子が減少し、一方、1300°C試料から急に10 μm サイズの異常成長粒が増加し、1320°Cでは大部分が異常成長粒となっていく様子が明らかとなった。このようなステップ状の粒度変化は異常粒成長が支配的な場合に典型的な粒径変化のパターン¹¹⁾である。

異常粒成長を引き起こす因子としては、原料粉体の粒度分布と不純物とが挙げられている¹¹⁾。本試料の場合、焼成温度が低いときには異常成長粒が認められなかったの、粒度分布よりは不純物の影響がより大きいと思われる。そこで、AEMにより粒界部分の観察と組成分析とを試みた。その結果、図4に示すような3個以上の粒子によって囲まれたポケット状の粒界が多く観察された。粒子の内部(点A)は制限視野電子線回折(SAED)より明ら

	SiO ₂	SrO	ZrO ₂	SrO/SiO ₂	ZrO ₂ /SiO ₂
Grain(A)	36.3	63.7	0.0 wt%	1.02	0.00
Grain boundary(B)	42.1	31.4	26.6	0.43	0.31

Fig. 4. A TEM photograph and selected area electron diffraction (SAED) of Z specimen fired at 1300°C. The photographs of SAED shown in upper left and upper right corner correspond to point A (grain) and point B (grain boundary).

かなように結晶質で、しかもSiO₂とSrOがほぼ1:1の割合で検出されたのに対して、粒界部分(点B)のSAEDはハローパターンを示し、組成的にはSiO₂とSrOの他にZrO₂の存在が明らかに認められた。また、ここで得られた組成は、(アルカリ、アルカリ土類)-ZrO₂-SiO₂ 3成分系のガラス化範囲¹²⁾にはほぼ対応していた。ICPによる化学分析で、as preparedの試料中には1 ppmにすぎなかったZrO₂が焼成後の試料中には約9000 ppm検出されており、これらがすべて粉砕プロセスで使用したZrO₂ボールから混入したことがわかる。なお、このような多量のZrO₂のコンタミネーションは、粉砕ボール数に比べて試料量か少なすぎたために生じたと考えられる。

以上の結果から、Z試料では粉砕時に使用したボールからのコンタミネーションによりZrO₂成分が混入し、それにより高温で溶融して液相が形成され、冷却時にSrO-ZrO₂-SiO₂ 3成分系のガラスを形成したと考えられる。この液相の関与により緻密化は促進するが、それが系全体を均一には濡らさなかったため、液相の存在するところだけに著しい異常粒成長が起きたのであろうと考えた。

3.3 NH 試料

NH試料では、Si₃N₄ボールを用い粉砕時間を2, 4, 8時間と変化させて各々の焼結性を調べた。図5に各試料の相対密度、吸水率と焼成温度との関係を示す。SN2H試料の焼結温度は1300°Cで、粉砕時間の等しいZ試料と同程度であった。これに対して、より粉砕時間の長いSN4HとSN8H試料の焼結温度は1250°C以下であった。これは、これらの各試料の平均粒径が粉砕時間の長くなるとともに、2.0→1.2→0.9 μm へと微細化していることと対応しているであろう。一方、相対密度は必ずしも粒度のデータから予測される順にはならなかった。つまり、SN2Hと

Fig. 5. Relative density and water absorption of as fired SN specimens as a function of firing temperature.

SN4H 試料では広い温度範囲にわたってほぼ一定の値を示したが、最も粒度の小さい SN8H では 1250°C から焼成温度が高くなるに従って逆に大きく相対密度が低下した。結局、SN4H 試料で 1350°C 焼成のときに最高相対密度 92.6% となったが、その値は Z 試料のそれと比べ明らかに低かった。

各試料の 1300°C 焼成後の研磨熱エッチング面を図 6 に示す。いずれの試料においても柱状形態の発達した粒子が多く認められ、粉碎時間の長い試料ほどその傾向が著しかった。結局、微構造中にこのような異方性の大きな粒子が多数成長したため、高密度化が妨げられたと考えられる。

多くの SrSiO₃ 粒子が自形形態となることや、図 6 の SEM 写真で比較的厚い粒界相が観察されることや、更にセッターへの試料の付着が起こることから、焼成時に多量の液相が生成していたことが推察された。そこで AEM で組成分析したところ、粒子内部の SrO/SiO₂ は 0.98 とほぼ理想値の 1 に近かったが、一方、粒界部分ではその値は 0.18 と明らかに SiO₂ リッチな組成にずれており、しかも

Fig. 6. SEM photographs of thermally etched surface of SN specimens ground various times and fired at 1300°C.

SAED はハローパターンを示した。この結果から、粒界には SrO-SiO₂ 組成のガラスが生成していると結論された。なお、SrO-SiO₂ 系相図¹³⁾によると SrSiO₃ よりも SiO₂ リッチ側の共融温度は 1358°C であり、また、この 2 成分系のガラス化範囲は SiO₂ が 60~80.2 mol% と報告¹²⁾されている。これらのデータから、SN 試料では Si₃N₄ ボールに起因するコンタミネーションにより局部的にバルク組成が SiO₂ リッチとなり、焼成時に液相が生成したと考えられた。したがって、長時間粉碎した試料ほど液相の生成量が多く、柱状粒子の発達が顕著であった。

3.4 SR 試料

Z 試料、SN 試料ともに粉碎に使用したボールからのコンタミネーションが起こり、それにより焼成時に液相が生成することがわかった。その際、Z 試料のように ZrO₂ が混入した場合にはそれは不純物としてふるまうが、SN 試料のように Si₃N₄ が混入した場合、それは焼成時には SiO₂ となるので、出発組成をあらかじめ SrO リッチ側にずらして調製すれば焼成時の液相の生成を防ぐことができるはずである。このような観点から SR 試料を調製し、その焼結性について検討してみた。

図 7 に各試料のかさ密度、吸水率と焼成温度の関係を示す。SrO 成分が多い試料ほど焼結温度が高くなり、5-SR 試料では 1350°C まで上昇した。これらの試料の平均粒径は Z 試料や SN 試料と同程度の約 2 μm であるので、SrO 成分の多い試料ほど液相の生成が抑えられ、それにより焼結温度が上昇したと考えられた。なお、粉末 X 線回折法により焼成後の試料中の結晶相を同定したところ、5-SR 試料だけに微量の Sr₂SiO₄ が検出されたが、その他の試料では検出されなかった。つまり、少なくとも 5-SR 試料では SrO/SiO₂ が 1 より大きいと判断された。

一方、かさ密度の焼成温度依存性を見ると、1-SR と 3-SR 試料では SN2H や SN4H 試料とよく似た変化を示しているのに対して、5-SR 試料だけは焼成温度が高くな

Fig. 7. Bulk density and water absorption of as fired SR specimens as a function of firing temperature.

るとともにかさ密度が高くなる関係を示した。結局本実験範囲では、5-SR 試料の1400°C焼成で最高相対密度98.2% (ただし5 mol%だけ Sr_2SiO_4 が存在すると仮定して) が達成された。

図8に各試料の研磨熱エッチング面のSEM写真を示す。1-SR 試料では、SN 試料でみられたのと同じ柱状粒子が多く観察され、組成のずらし方が十分でないことがわかる。3-SR 試料では、柱状粒子のほかに等粒状粒子も多く観察されるようになった。5-SR 試料では、ほとんど等粒状になり、それにより相対密度もほかの試料と比べ明らかに改善した。

3.5 BA 試料

焼結助剤を添加したBA 試料のかさ密度と吸水率の関係を図9に示す。焼結温度は1230°Cと無添加試料と比べ低く、かさ密度は1250°Cで最高値の3.61 g/cm³ となった。矢野ら⁶⁾は本試料とはほぼ同組成の試料について、焼結温度

Fig. 8. SEM photographs of thermally etched surface of SR specimens fired at 1350°C.

Fig. 9. Bulk density and water absorption of as fired BA specimens as a function of firing temperature.

が1280°Cで最高かさ密度約3.5 g/cm³ の値を報告している。本試料の方が緻密化が容易でしかも高密度化したのは、用いた SrSiO_3 の粒度が微細で組成がより均一であったことに起因していると考えられた。

図10に各温度に焼成した試料のSEM写真を示す。1250°Cの試料では、1~2 μm で比較的大きさのそろった等粒状粒子がみられ、良好な微構造をしているように思える。しかし、低倍率の写真で明らかなように、2~5 μm 程度の気孔が多数観察され、これ以上の高密度化は容易ではないことがわかる。1300°Cの試料では、その気孔径は更に大きくなり、10 μm を越える大きさに成長している。BA 試料は、このように低い温度で緻密化可能であるが、しかし、その焼成温度幅は非常に狭く、少し焼成温度が高くなっただけで著しくかさ密度が低下し、ブローティングを起こしてしまう問題点のあることがわかった。

3.6 電気的性質

今までに述べたいろいろな試料について測定した電気的性質の結果を表1に示す。誘電率は試料によらず6.2~6.5 とほぼ一定の値を示した。一方、誘電損失は $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ といずれも非常に小さな値となった。測定精度を考慮すると各試料の値にあまり有意な差はないが、焼成時に生成する液相が少なく、相対密度の高い試料の方が誘電損失が小さくなる相関性がみられた。しかし、予想よりは微構造の違いが誘電損失に与える影響は小さかった。いずれにしろ、 SrSiO_3 セラミックスの誘電損失の値は、従来より一般的に高周波絶縁材料として用いられているステアタイトセラミックスの $4 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$ よりも良好なことが明らかとなった。

Fig. 10. SEM photographs of thermally etched surface of BA specimens fired at various temperatures.

Table 1. Some electrical properties of SrSiO_3 ceramics measured at 1 MHz.

Specimen	Dielectric constant	Dielectric loss (tan δ)	Resistivity (Ω·cm)	Relative density	Firing temp.
Z	6.5	0.00012	2.3×10^{14}	96.6	1300
SN4H	6.4	0.00025	5.4×10^{13}	93.3	1350
3-SR	6.5	0.00012	3.6×10^{13}	95.9	1350
5-SR	6.2	0.00011	3.0×10^{12}	98.2	1400
BA	-	0.00021	-	-	1250

4. 総 括

ゾルゲル法で調製した SrSiO₃ 粉体を用い、その焼結性と電気的性質について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) オルトケイ酸エチルと水酸化ストロンチウムを出発物質としてゾルゲル法で SrSiO₃ 粉体を調製することにより、焼結助剤として特に添加物を加えない単味試料でも焼結が可能となった。

(2) その微構造は、SrO/SiO₂、不純物等の影響を受け大きく変化した。

(3) ZrO₂ が少量共存した場合、微構造中に著しい異常粒成長が観察され、粒界3重点には SrO-ZrO₂-SiO₂ 3成分組成のガラスが生成していた。

(4) SrO/SiO₂ が1より小さく SiO₂ リッチの組成になると、焼成時に液相が生成し、それにより SrSiO₃ 粒子は異方性の大きな柱状晶に成長し、焼成体の高密度化を阻害した。

(5) SrO/SrO₂ が1より少し SrO リッチにすると、液相の生成が抑えられ、等粒状粒子よりなる微構造が得られた。この場合、焼結温度は高くなったが、最も高密度化した。

(6) BaO-Al₂O₃ 系添加物を加えて液相焼結させると、最も低温で緻密化可能であったが、大きな気孔が残留した微構造となり、焼成温度幅も狭くなった。

(7) 誘電率は試料によらずほぼ一定で、6.2~6.5であ

った。誘電損失は $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ と小さく、また、それは粒界にガラス相の少ない試料ほど小さくなる傾向を示した。

謝 辞 ICP 化学分析ではベルメック電極(株)の林 保博士に、焼結体の電気的測定の面では千葉セラミックス工業(株)の瀬戸ロー馬氏に適切なお助言を頂きました。また、本研究の一部には昭和62、63年度旭硝子工業技術奨励会の研究助成金を使わせて頂きました。併せて感謝申し上げます。

文 献

- 1) 吉木文平, “鋳物工学”, 技報堂 (1959) pp. 480-83.
- 2) 保野福太郎, 窯協, **67**, 165-71 (1959).
- 3) S. Hayashi, K. Okada and N. Ōtsuka, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 382-85 (1990).
- 4) 加藤昭夫, 徳永文博, 粉体及び粉末冶金, **24**, 219-22 (1977).
- 5) 林 滋生, 大津賀 望, 秋山勝徳, 岡田 清, 矢野豊彦, セラミックス論文誌, **97**, 742-46 (1989).
- 6) 矢野豊彦, 小川 実, 斉藤勝一, 林 滋生, 大津賀 望, セラミックス論文誌, **96**, 59-66 (1988).
- 7) A. Ueno, S. Hayashi, K. Okada and N. Ōtsuka, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 9-12 (1991).
- 8) M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 443-46 (1969).
- 9) G. W. Lorimer, *Miner. Mag.*, **51**, 49-60 (1987).
- 10) JCPDS カード, No. 34-99.
- 11) R. M. German, “Liquid Phase Sintering”, Plenum Press (1985) pp. 145-47.
- 12) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編 “ガラスハンドブック”, 朝倉書店 (1979) pp. 880-903.
- 13) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists”, Am. Ceram. Soc. (1969) p. 119.