研 究

BaTiO₃ セラミックスのマイクロ波焼成とその焼結体の電気的特性—液相の影響

西村 ゆつき, 安岡 正喜, 長岡 孝明, 杵鞭 義明, 渡利 広司

産業技術総合研究所, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

Microwave Sintering and Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics – Effect of liquid phase

Yutsuki Nishimura, Masaki Yasuoka, Takaaki Nagaoka, Yoshiaki Kinemuchi and Koji Watari

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Anagahora 2266-98, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received April 19, 2006

SYNOPSIS

Effects of liquid phase on microwave sintering with a frequency of 2.45 GHz of BaTiO₃ ceramics were investigated. The additives to form the liquid were BaCO₃, H₃BO₃ and BaB₂O₄. Addition of the liquid phase in microwave sintering promotes densification of BaTiO₃ ceramics significantly, and densified ceramics were obtained by lower applied power and shorter processing time. Furthermore, electric resistivity of dense ceramics with BaCO₃ + 2H₃BO₃ addition was different by sintering techniques, and a sample obtained by microwave sintering showed the dielectric, while one obtained by conventional sintering showed the semiconducting properties. Such different result is considered to be relating to presence of liquid phase with strong microwave absorption.

KEY WORDS

microwave processing, sintering, BaTiO₃, liquid phase sintering, dielectric property

1 緒 言

セラミックスの焼成プロセスは大量のエネルギーを消費することから、省エネルギープロセスの開発が強く求められている。省エネルギープロセスとしてこれまでいくつかの方法が提案されており、マイクロ波をエネルギー源とした焼成は有効な焼成法の一つである。マイクロ波による焼成は、従来の抵抗体の加熱による外部からの熱伝導によるものではなく物質自身がマイクロ波を吸収し発熱することを利用したものである。この特長を利用して、マイクロ波焼成は従来の方法に比べて低温かつ短時間で緻密な焼結体が得られたという報告が多くある¹⁻⁵⁾。一方、セラミックスの焼結プロセスの一つである液相焼結では、温度上昇に伴う液相の生成により粒子間に生じた毛管力による粒子の再配列と、液相を介した物質移動によって拡散が促進されることにより、低温で緻密な焼結体を得ることができる方法である。照射波数(周波数)領域の誘電損失に比例して加熱されるマイクロ波の特徴から、この値の異なる液相成分を選択することで生じたマイクロ波吸収量の差に起因した特異な焼結挙動なども考えられる。従って、マイクロ波焼成と液相焼結とを同時に利用することに

よってマイクロ波焼成の特長をより活かした低温焼成が期待できる。

一般に、BaTiO₃ (チタン酸バリウム)セラミックスは代表的な誘電体材料であり、本来は絶縁体であるが、LaやNbなどの3価や5価の元素を微量添加することにより、半導体化することが知られている。また、還元雰囲気での焼成においても同様に電気特性へ影響を及ぼすことが知られている。このようにBaTiO₃セラミックスの焼成においては、焼結助剤の添加や焼成条件がBaTiO₃の特性に敏感に影響を及ぼすとされている。

本研究では、低エネルギーでBaTiO₃セラミックスを焼結するためにマイクロ波焼成と液相焼結を組み合わせた。液相成分にはBaTiO₃の焼結温度以下の942℃で液相を生成し、かつBaTiO₃と相互に影響を与えない物質であるBaB₂O₄⁶⁾を選択した。BaTiO₃にこの焼結助剤を添加しマイクロ波焼成した時の焼結挙動、およびその焼結体の電気的特性への影響について検討を行った。

2 実験方法

出発原料として、BaTiO₃粉末(堺化学工業(株)BT-01粉末、

平均粒子径0.1 μm), BaCO₃ 粉末(和光純薬工業株), H₃BO₃ 粉末(関東化学株)を使用した. Table 1 に仕込み組成を示す. 試料 A は無添加の BaTiO₃ であり, B は BaTiO₃ 粉末に焼結助剤として BaCO₃ 粉末, H₃BO₃ 粉末を添加した試料, C は BaTiO₃ 粉末に予め合成した BaB₂O₄ 粉末を添加した試料である. BaB₂O₄ 粉末の合成は所定量の BaCO₃, H₃BO₃ 粉末を混合した後, 電気炉により 1120°C で 30 分間焼成し作製した. 所定量に秤量したそれぞれの粉末を, エタノールを溶媒として混合を行った. 次に, 十分乾燥させた混合粉末を 18 mm ϕ の円筒状ダイスを用いてプレス成形を行い, CIP (冷間等方圧プレス)を用いて 98 MPa の圧力を負荷し成形体を作製した. この成形体を炭化ケイ素板 (20 mm $\times$ 20 mm, 厚さ 5 mm) で挟み, ウール状の断熱用アルミナファイバーに包んでアルミナ坩堝に入れ, 2.45 GHz のマイクロ波装置 (三洋電機, EM-1605) の中に配置した.

マイクロ波の焼成条件は 160 W で 10 分間加熱の後 320 W で 5 分から 30 分間加熱した. この時, 試料と炭化ケイ素板との反応を抑えるため, 成形体をアルミナのセッターで挟んだ. 炭化ケイ素板は相対密度が 98.2% のものを使用した. マイクロ波で焼成した試料との比較のため, 電気炉による焼成も行った. 焼成条件は昇温速度 10°C $\cdot$ min⁻¹ で, 焼成温度は A は 1240°C, 2 時間, B, C は 1100–1150°C, 2 時間とした. 得られた焼結体の密度はアルキメデス法で算出し, 微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した. 結晶相の同定は粉末 X 線回折装置 (XRD) を用いて行った. 電気特性測定用試料は約 1 mm の厚さに研削し表面に電極を焼きつけた後, 誘電率については 300°C $\sim$ 室温の範囲で測定した. 比抵抗の測定は二端子法により室温にて測定した. また, 作製した試料のコンデ

ンサーとしてのライフテストは, 印加電圧 AC $\pm$ 1 V, 環境温度 85°C, 周波数 10 kHz の条件下で行った.

3 実験結果および考察

3.1 マイクロ波焼成による緻密化

Table 2 にマイクロ波と通常の電気炉で焼成した試料の焼成条件とその相対密度を示す. この表記方法については, Table 1 の仕込み組成 A–C と焼成法 (MW: マイクロ波焼成, CV: 電気炉焼成) を組み合わせて表記した. 試料を緻密化させる条件として電気炉を用いた場合, 無添加では 1240°C, 2 時間の焼成が必要であった. また, 液相成分として BaCO₃+2H₃BO₃, BaB₂O₄ を添加した B_CV, C_CV の試料では, 1100–1150°C, 2 時間で緻密化した. 一方, マイクロ波を用いた場合は, 無添加の試料 A_MW では 800 W, 30 分+960 W, 10 分の焼成が必要であった. しかし液相成分を添加した試料 B_MW, C_MW では, 160 W, 10 分+320 W, 20 分の条件で緻密な焼結体が得られた. これらの結果から, BaCO₃+2H₃BO₃, BaB₂O₄ の液相成分の添加によって, BaTiO₃ を緻密化させる際に必要なマイクロ波投入エネルギーを低下できることが分かった.

次に, 焼結挙動における液相の影響について調べた. B の組成の試料に対しマイクロ波で予め 160 W, 10 分加熱後, 320 W で 5–30 分間マイクロ波照射したときの相対密度の変化を Fig.1 に示す. 5 分間照射の場合には, 相対密度が 77.0% 以下であったが, 10 分で 93.9%, 20–30 分で 94.0% に達した. この結果から, 320 W の加熱時間が 5 分から 10 分の間で急激な緻密化が起こっていることが分かる. Fig.2 は 320 W の照射時間 ((a): 5 min, (b): 10 min, (c): 20 min, (d): 30 min) に対する焼結体の微構造を SEM により観察した写真である. 320 W で 5 分間では微細な粒子のみが観察され粒成長は起こっていなかった. 照射時間が 10 分になると粒子は大きく成長した. 20–30 分では緩やかな粒成長が認められた. このことから緻密化開始と同時に粒成長が起こっていることが分かった.

ここで, XRD によって同定した試料の構成相を Fig.3 に示す. 320 W で 5 分照射の場合には, 主に BaTiO₃ (ペロフスカイト) と BaCO₃ であった. 10 分以降では, BaCO₃ の減少と,

Table 1 Chemical composition of the samples designed in this study.

Sample	Composition [mol]
A	BaTiO ₃
B	0.985BaTiO ₃ -0.015BaCO ₃ -0.03H ₃ BO ₃
C	0.985BaTiO ₃ -0.015BaB ₂ O ₄

Table 2 The relative densities and resistivities of resulting BaTiO₃ ceramics with different additives and different firing conditions.

Sample	Firing conditions	Relative Density	Resistivity	Property
A_MW	(MW)800W-30min+960W-10min	96%	>10 ⁷	Dielectric
A_MW_low	(MW)160W-10min+320W-20min	<54%	-	-
B_MW	(MW)160W-10min+320W-20min	94%	>10 ⁷	Dielectric
C_MW	(MW)160W-10min+320W-20min	94%	10 ⁴	Semiconductor
A_CV	(Conv)1240°C-120min	97%	>10 ⁷	Dielectric
B_CV	(Conv)1150°C-120min	94%	10 ⁴	Semiconductor
C_CV	(Conv)1100°C-120min	97%	10 ⁵⁻⁶	Semiconductor

Fig.1 Relative densities of Sample B sintered with various microwave irradiation time.

BaB_2O_4 が新たに見られた。従って、320 Wで5分から10分の間に液相成分としての BaB_2O_4 が生成され焼結挙動に影響を与えていると考えられる。この液相生成過程を調べるために、DTA (示差熱分析) の測定 (昇温速度: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 測定温度: 室温 $\sim 1200^\circ\text{C}$) を行った。吸熱ピークが顕著に現れる様に、助剤量を10 mol%とし実験を試みた。 $\text{BaCO}_3 + 2\text{H}_3\text{BO}_3$ 添加において、吸熱ピークが 630°C 付近で観測された (Fig.4)。そこで、このピークの現れる前後の相を同定するため 550°C と 700°C でそれぞれ焼成した試料をXRDにより測定した。 550°C で焼成した試料の主な構成相は BaTiO_3 と BaCO_3 であった。一方、 700°C で焼成した試料は BaCO_3 が消え BaB_2O_4 が観測された。したがって、Bの試料では 630°C 付近で BaCO_3 と H_3BO_3 が反

Fig.2 Microstructure of each irradiation time of the Sample B: (a) 160 W, 10 min + 320 W, 5 min, (b) 160 W, 10 min + 320 W, 10 min, (c) 160 W, 10 min + 320 W, 20 min, (d) 160 W, 10 min + 320 W, 30 min.

応し BaB_2O_4 が生成していることがわかった。この結果から、液相として BaB_2O_4 が存在することによってマイクロ波加熱を利用した液相焼結が起こり、焼結が促進されて緻密化したと推察される。ここで、320 W, 10分以降のXRDの結果に見られる BaCO_3 については、 BaCO_3 と H_3BO_3 の反応が十分に進行しなかったための残留物質と考えられる。

3.2 焼結体の電気的特性

焼成法の違いが電気的特性に及ぼす影響について検討を行った。Table 2に室温における各試料の比抵抗を示す。無添加の試料Aでは電気炉およびマイクロ波焼成に関らず $10^7 [\Omega\cdot\text{m}]$ 以上であり誘電体特性を示した。一方、 BaB_2O_4 添加の試料Cではいずれの焼成方法でも $10^{4-5} [\Omega\cdot\text{m}]$ で半導体特性

Fig.3 XRD patterns of the sample B: (a) 160 W, 10 min + 320 W, 5 min, (b) 160 W, 10 min + 320 W, 10 min, (c) 160 W, 10 min + 320 W, 20 min, (d) 160 W, 10 min + 320 W, 30 min.

Fig. 4 DTA curves of BaTiO₃ ceramics with different additives. Composition: 0.9BaTiO₃-0.1BaCO₃-0.2H₃BO₃

Fig. 5 Temperature dependence of dielectric constant (Sample B_MW).

であった。ところが、BaCO₃+2H₃BO₃として添加した試料Bでは、マイクロ波焼成では10⁷ [Ω・m]以上であり誘電体特性を示したのに対し、電気炉焼成では10⁴ [Ω・m]で半導体特性を示した。つまり、マイクロ波焼成と電気炉焼成の間で相違があった。そこで、誘電体特性を示したB_MWの試料のBaTiO₃特性を確かめるために、誘電特性について測定を行った。Fig. 5はその測定結果である。120°C付近にキュリー点(T_c)が見られる典型的なBaTiO₃の誘電特性が確認され、無添加の試料と同じ傾向であった。従って、低出力のマイクロ波焼成において液相成分としてBaCO₃+2H₃BO₃を添加する場合には、本来のBaTiO₃の持つ誘電特性を損なうことなく焼結が可能であるといえる。さらに、その焼結体の信頼性を確認するために、ライフテストを行った。Fig. 6は静電容量の経時変化を測定した結果である。両者の試料において、初期減衰の後には長期に亘って安定しており指数関数的減衰挙動であった。また、その減衰率を比較してもマイクロ波焼成の方が減衰率が小さいことがわかる。このことから、マイクロ波で焼成した試料においても電気炉により作製した試料と同等もしくはそれ以上のライフパフォーマンスを有しているということが確認できた。

Fig. 6 The capacitance loss of the BaTiO₃ ceramics at 1 V, 85°C and 1 kHz.

BaTiO₃の助剤添加における半導体化については、価数の異なる原子の置換固溶によるという考え方に加え、格子サイト間の空隙に添加原子が入る場合^{7,8)}や粒界に元素が偏析することによる場合⁹⁾などが考えられている。従って、電気炉を用いて作製した焼結体では反応時間が長く液相成分が十分に生成されたため、液相成分とマトリックス相の間で相互拡散が進行し、固溶もしくはその他の原子の移動などによりバンド構造にドナー準位もしくはアクセプター準位を形成し半導体化したと考えられる。一方、マイクロ波焼成では絶縁体であり前述のような拡散が起こらなかったと考えられる。つまり、マイクロ波と電気炉焼成では液相内での拡散反応が異なることを示している。この物質拡散の差については、マイクロ波を用いて選択加熱が起こった場合に、局所的に大きな温度勾配が存在することによって熱流束の方向に一方的な物質拡散が起こると考えられている¹⁰⁾。この一方向の拡散の発現については、誘電損失の異なる粒子を用いた合成の際の粒子の形状・サイズ等の振る舞いを詳しく観察することでも検討できるとされており、2.45 GHzのマイクロ波照射下で選択加熱が生じた場合の熱的非平衡による固相反応の解釈に繋がるとして、今後更なる研究が必要であると思われる。

4 結 言

マイクロ波焼成によりBaTiO₃を液相焼結し、その時の焼結挙動、焼結体の電気的特性への影響について調査し、以下の結果が得られた。

- (1) 液相成分の添加により、マイクロ波焼成において非常に低出力短時間で、電気炉焼成により得られた試料と同程度の相対密度の焼結体を得られた。このことから、BaTiO₃焼結体の緻密化およびマイクロ波による低出力焼成には、液相成分の添加が大きく寄与することが分かった。
- (2) マイクロ波焼成によって、BaCO₃とH₃BO₃を液相成分として添加した試料では、通常の電気炉焼成と異なる焼成過程であるため、BaTiO₃本来の誘電特性を保持した焼結体を作製することが可能であった。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、楠本慶二博士、中村和雄氏、白井孝博士(独立行政法人・産業技術総合研究所)に多くの助言や技術的サポートを頂きましたことに対し、深く感謝致します。

文 献

- 1) D.M.P.Mingos and D.R.Baghurst: "Applications of Microwave dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry", Chem. Soc. Rev., 20(1991)1-47.
- 2) W.H.Sutton: "Microwave Processing of Ceramic Materials", Am. Ceram. Soc. Bull., 68(1989)376-386.
- 3) M.A.Janney and H.D.Kimrey: "Diffusion-Controlled Processes in Microwave-Fired Oxide Ceramics", Microwave Processing of Materials II, ed. by W. B. Snyder et al., Meter. Res. Soc. Proc., 189(1991)215-227.
- 4) H.D.Kimrey, J.O.Kiggans, M.A.Janney and R.L.Beatty: "Microwave Sintering of Zirconia-Toughened Alumina Composites", Microwave Processing of Materials II, ed. by W. B. Snyder et al., Meter. Res. Soc. Proc., 189(1991)243-255.
- 5) T.N.Tiegs, J.O.Kiggans and H.D.Kimrey: "Microwave Sintering of Silicon Nitride", Ceram. Eng. Sci. Proc., 12(1991)1981-1992.
- 6) Y.Goto and L.E.Cross: "Phase Diagram of the BaTiO₃-BaB₂O₄ System and Growth of BaTiO₃ Crystals in the Melt", Yogyo-Kyokai-Shi, 77(11)(1969)355-357.
- 7) H.M.Chan, M.P.Harmer and D.M.Smyth: "Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO₃", J. Am. Ceram. Soc., 69(1986)507.
- 8) J.Daniels and R.Wernicke: "Part V. New Aspects of an Improved PTC model", Philips Res. Rep., 31(1976)544-59.
- 9) W.Heywang: "Semiconducting Barium Titanate", J.Mater. Sci., 6(1971)1214-1220.
- 10) H.Takizawa and T.Kimura: "Synthesis of Inorganic Materials by Millimeter-Wave Irradiation", Kouon-Gakkai-Shi, 29(1)(2003)26-32.