研究

PbO を過剰に加えた (Pb, Ba) (Zn, Mg, Nb, Ti)O₃ の焼結と誘電的性質*

田代 新二郎**, 辻 雄 二**
山下 洋 八***, 五十嵐 秀 二**

Shinjiro Tashiro, Yuji Tsuji, Yohachi Yamashita and Hideji Igarashi: Sintering of PbO Added (Pb, Ba) (Zn, Mg, Nb, Ti) O₃ Ceramics and Their Dielectric Properties.

The powder of (Pb, Ba) (Zn, Mg, Nb, Ti)O₃ system ceramics developed as the multilayer capacitor material with the optimum firing temperature of 1100°C was mixed with small amount of excess PbO as a sintering aid and ground to submicron by ball-milling using the partially stabilized zirconia balls of 3 mmφ. Microstructures such as density, grain size or liquidus phase of the ceramics fabricated from the powders were examined as a function of excess PbO content by SEM and DTA. Densification was enhanced by addition of excess PbO at the firing temperature lower than 1000°C, and the dense ceramic bodies above 7.7 g/cm³ with small grain were obtained at firing temperature of 750°C. Temperature dependence of dielectric constants were measured by a LF impedance analyzer at 1 kHz. For the 2 mol%PbO added ceramics sintered at 800°C, relative permittivity at room temperature higher than 10000 was successfully attained without remarkable change of loss factor and insulation resistance from those of the stoichiometric ceramics sintered at 1100°C.

(Received October 2, 1987)

I 結 言

近年、積層コンデンサ用材料として鉛系複合ペロブスカイト構造セラミックスの開発が盛んである¹⁾。鉛系セラミック誘電体は誘電率が高く比較的低温で焼結するのが特徴で、従来のチタン酸バリウムを主体としたコンデンサに比べて小型大容量化と低コスト化が同時に計れることが期待できる材料である²⁾。鉛系複合ペロブスカイト化合物の多くは仮焼成による固相反応で合成するとパイロクロア相を生成する傾向があり誘電率を引き下げる要因となっていたが、古川らはAサイトにあるPbの一部をBaまたはSrで置換することによりパイロクロア相の生成を抑制できることを見出し^{3,4)}、(Pb, Ba)[(Mg, Zn, Nb)Ti]O₃セラミックスで積層コンデンサを試作し、その電気的性質がBaTiO₃系のものと遜色ないことを明らかにした⁵⁾。一方、焼成温度の低減は、積層コンデンサの内部電極材料として用いられるPd-Ag合金のPdの含有量を減らすことができるので、コスト低減の有力な手段となる。焼結温度を下げる一般的方法として、液相化する焼結助剤を添加するいわゆる液相焼結法が知られ、誘電体セラミックスの中ではBaTiO₃系セラミックスが長い歴史と実績をもっている^{6,7)}。焼結

助剤は母組成の電気的性質に悪影響を与えるものであってはならないことは勿論のこと、積層コンデンサの場合は内部電極と高温で反応するおそれのあるものは避けなければならない。

本研究は、上記の鉛系セラミックス材料に液相剤として母材の主成分であるPbOを化学量論的組成より過剰に加え、もともと低温で焼結する積層コンデンサ用として開発された材料の焼成温度を更に低下させることを目的とし、その焼結特性を調べるとともに誘電的性質について実験的に検討したものである。

II 実験方法

II-1 試料の作成

出発原料は高純度のPbO, BaCO₃, ZnO, Nb₂O₅, MgCO₃, TiO₂を用い、次の組成式に従って調合した⁵⁾。

アトリションミルによる湿式混合の後850°C、2時間大気中で仮焼成した。仮焼粉末のX線回折パターンか

* 昭和62年10月2日受理。

** 防衛大学校電気工学教室，〒239 横須賀市走水1-10-20。

*** マルコン電子(株)。

ら大部分がペロブスカイト相であることを確認した。この仮焼粉末をらい潰機で予備粉碎した後通常のボールミル法(溶媒: 水, 玉石: 100 mmφ ジルコニアボール)で22時間粉碎した。粉碎した粉末を 100 g ずつに分け、それぞれに PbO を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 モル% 添加し、3 mmφ のジルコニアボールを用いたボールミル法によりさらに120時間混合粉碎した。以後、PbO の添加量によりそれぞれの粉末を P5, P10, P15, P20 と略称する。PbO 混合前後の粉末の粒度分布を粒度分布測定器(HORIBA, CAPA-300)を用いて測定した結果を Fig. 1 に示す。PbO 混合前の粉末の平均粒径は 1.0 μm であるが、混合後は 0.54 μm にまで微粉碎され粒度分布も改善されていることが分かる。以降は通常の作成工程に従い粉末に 10%PVA 水溶液を加えて加圧造粒したものを直径 15 mm, 厚さ約 2 mm の円板に 1 ton/cm² の圧力で成型し、マグネシア製のサヤに入れて 700~1100°C の温度で2時間大気中焼成した。

II-2 測定法

平均粒径は熱エッチ面および自然面を SEM によって観察し求めた。密度は円板試料の重量と形状寸法測定から求めた。

機械的性質としてマイクロビッカース硬度計を用いてビッカース硬度及び破壊じん性 K_{Ic} を評価した。

Fig. 1 Particle size distribution of ground powder. (a) pre-ground powder, (b) final powder.

比誘電率 ϵ_r 及び $\tan \delta$ は円板試料の両面に金を蒸着して電極とし、LF インピーダンスアナライザ (YHP-4192 A) を用い 1 kHz で測定した。温度特性は、試料を入れた恒温槽を一旦 80°C まで加熱した後 50°C/h で降温する過程で測定した。抵抗率は超絶縁抵抗計 (YHP-4329 A) を用い、厚さ 1.5 mm の試料に電圧 1 kV を印加して 1 分経過後の値から求めた。

III 実験結果及び考察

III-1 焼結特性

Fig. 2 に PbO 添加量をパラメータとして焼成温度と焼結密度との関係を示す。PbO を添加しない化学量論的組成の試料 (P0) は 1000°C 焼成で密度 7.5 g/cm³ 以下となり、950°C 焼成では 6.0 g/cm³ 以下にまで低下している。PbO 添加量を増すにつれて密度が急激に低下し始める焼成温度は低くなり、PbO を 2 モル% 過剰に加えた P20 は 750°C 焼成でもその密度は 7.75 g/cm³ と高い。また、過剰の PbO を加えても高温側での密度の低下は殆どみられず、PbO の添加が焼成可能温度領域を大幅に広げていることがわかる。PbO 添加試料の密度は焼成温度が低下するに伴い極わずかなではあるが増加する傾向がみられる。これは、空隙の減少よりはむしろ比重の高い PbO (密度 $\rho = 9.3$ g/cm³) が残存しているためと思われる。P15, P20 を 850°C で焼成したセラミックスを 950°C まで加熱し DTA (理学電機ミクロ DTA 高温形) を行ったところ、Fig. 3 に示すように降温時に PbO の融点に対応する 880°C にわずかながら明確な発熱反応が観測され、880°C 以上の温度での PbO 液相の存在が確認された。しかし、P0, P5 試料では同一条件下の DTA でも発熱ピークは観測されなかった。一方、PbO の融点以下である 850~750°C でも PbO を過剰に加えた試料はかなりよく焼結している。これは何らかの液相が存在するためとも考えられるが DTA では検出できないことから、微粉碎によって活性化された粒子表面に粒子と PbO が反応したゆるやかな組成変化領域を生じ、粒子間の拡散が助長されているためと考えられる。

Fig. 2 Bulk density of sintered ceramic as a function of firing temperature.

Fig. 3 Differential thermal analysis of the sintered ceramic with 2 mol% excess PbO.

Fig. 4 に焼成温度と平均粒径との関係を示す。PbO 添加量0, 0.5, 1.0モル%の試料 (P0, P5, P10) の粒径は 950°C 付近から焼成温度に対して比較的急激に増加している。一方, P15, P20 の粒径は連続的にしかも比較的単調に増加し, 900°C 付近からやや飽和する傾向が見られる。粒成長の飽和傾向は 880°C 以上の温度での PbO 液相の存在とほぼ対応しており, 液相が粒成長を抑制したと考えられる。この現象は, 焼成温度が変化しても粒径に対する影響が少ないことを意味しており, 実

Fig. 4 Average grain size of sintered ceramics as a function of firing temperature.

用上好ましい結果といえる。Photo. 1 にセラミックス自然面とエッチ面の SEM 写真を示す。P15, P20 を 900°C 以下で焼成した試料の微結晶の自然面には結晶成長過程を示すような縞模様がみられる。一方, 1000°C 以上で焼成した試料の微結晶の表面はなめらかである。DTA 及びX線回折の結果には以上のような粒子表面の不連続的变化に対応する特別な変化は観察されなかった。PbO を加えない試料及び P5, P10 の結晶表面は焼成温度に関係なく滑らかであった。

Photo. 1 SEM photographs of (a) as-fired surface and (b) thermally etched surface.

Photo. 2 Optical micrographs of indent for (a) stoichiometric sample and (b) 2mol% PbO added sample.

III-2 機械的性質

マイクロビッカース硬度計を用いて荷重 1 kg でインデントしたときの典型的な圧痕の様子を Photo. 2 に示す。過剰 PbO を加えない標準試料 (P0) では、圧痕及びそのコーナから発生するクラックが明確ではあるが、荷重 300 g~1 kg の範囲内においては常に層状剥離を伴っていた。従って、クラック長さ $\hat{c}$ から K_{Ic} を求めるのは必ずしも適切とは思えないが、強度の目安を与えるものとして $K_{Ic} = 0.0726 \cdot P \cdot \hat{c}^{3/2}$ に代入して計算したところ $K_{Ic} = 0.7 \text{ MN/m}^{3/2}$ であった⁸⁾。この値は通常の BaTiO₃ セラミックスの値 $K_{Ic} = 0.5 \sim 0.8 \text{ MN/m}^{3/2}$ と同程度で⁹⁾、PZT セラミックスの値 $K_{Ic} \approx 0.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ よりかなり高い¹⁰⁾。

PbO を過剰に加えた試料では、クラックの発生は不明瞭である。ビッカース硬度は過剰 PbO 添加により低下する傾向があり、化学量論的組成の P0 で (1100°C 焼成) $H_V = 640 \text{ kg/mm}^2$ 、P20 で (950°C 焼成) $H_V = 440 \text{ kg/mm}^2$ であった。

III-3 誘電的性質

PbO 添加量をパラメータとして作成した試料の比誘電率温度特性を Fig. 5(a), (b), (c), (d), (e) に示す。PbO を加えない Stoichiometry 組成 (P0) では 1100°C 焼成のもの誘電率が最も高く、焼成温度を下げるに従い誘電率は低下し、1000°C では 10,000 以下になる。P5, P10 の誘電率からみた最適焼成温度は 1050°C である。P15, P20 の最適焼成温度は 1000°C にまで低下している。また、800°C 焼成でも比誘電率は高誘電率系材料の目安になる 10,000 を越えていることがわかる。しかし、誘電率は PbO 添加量の増加につれて全体的に低下する傾向がみられ、残留 PbO が誘電率を低下させたものと考えている。tan δ はいずれも 0.02 以下で PbO 添加の影響は認められなかった。室温における絶縁抵抗はいずれも $1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上であり PbO 添加の影響はみられなかった。

Fig. 5 Temperature dependence of relative permittivity. (a) stoichiometry, (b) 0.5 mol% excess PbO, (c) 1.0 mol% excess PbO (d) 1.5 mol% excess PbO, (e) 2.0 mol% excess PbO.

IV 結 言

鉛系低温焼結材料 (Pb, Ba) (Zn, Mg, Nb, Ti)O₃ に過

剰鉛を添加したときの焼結特性および誘電的性質を検討した。PbO 添加量が增大するにつれて焼結温度は低下し、PbO を 2 mol% 加えたものでは PbO 液相が介在し、750°C においても密な磁器が得られた。誘電率は PbO 添加量によってわずかに低下するが、800°C 焼成においても誘電率は10,000以上を示した。また、PbO 添加によってビッカース硬度は低下するもののその他の特性が大きく低下することはなかった。このように、微粉碎したサブミクロン粒子に液相剤を添加することが低温焼結化への有効な方法であることを示した。

文 献

- 1) T. R. Shrout and A. Halliyal: Am. Ceram. Soc. Bull., **66**, 4 (1987), 704.
- 2) M. Yonezawa: Am. Ceram. Soc. Bull., **62** [12] (1983), 1375.
- 3) O. Furukawa, Y. Yamashita, M. Harata, T. Takahashi and K. Inagaki: Jpn. J. Appl. Phys., **24** Suppl. 24-3 (1985), 96.
- 4) Y. Yamashita, O. Furukawa, M. Harata, T. Takahashi and K. Inagaki: Jpn. J. Appl. Phys., **24**, Suppl. 24-2 (1985), 1027.
- 5) 山下, 迎田, 稲垣, 大場, 半田: 第6回強誘電体応用会議講演予講集, 5-F-16 (1987), 106.
- 6) M. Adachi, N. Nishibe, T. Shiosaki and A. Kawabata: Jpn. J. Appl. Phys., **22** Suppl. 22-2 (1983), 77.
- 7) 岸, 村井, 茶園, 大塩, 山岡: 第6回強誘電体応用会議講演予講集, 3-F-1 (1987) 1.
- 8) 貞広: 粉体および粉末冶金, **28** [8] (1981), 18.
- 9) M. Michiue, H. Igarashi and K. Okazaki: Jpn. J. Appl. Phys., **24** Suppl. 24-2 (1985), 305.
- 10) T. Yamamoto, H. Sato, H. Igarashi and K. Okazaki: Jpn. J. Appl. Phys., **22** Suppl. 22-2 (1983), 70.

会 告

基礎講座＝これからの生産技術＝

主 催：精密工学会関西支部

協 賛：粉体粉末冶金協会他

日 時：昭和63年11月21日(月)・22日(火)・28日(月)・29日(火)

会 場：大阪科学技術センター小ホール

大阪市西区靱本町1-8-4, TEL06(443)5321

プログラム：

11月21日(月) 9:00～16:40

1. 材料学の基礎	(阪大工)	川辺 秀昭
2. 新しい機能材料	(阪大工)	片岡 俊彦
3. 固体の表面と検査法	(神大工)	金持 徹
4. 新しい表面の制御法	(阪大工)	梅野 正隆

11月22日(火) 9:00～16:30

5. 精密機械加工	(市大工)	上神謙次郎
6. 超精密加工	(阪大工)	森 勇蔵
7. マイクロ加工	(阪大基礎工)	蒲生 健次
8. 先端加工技術	(シャープ研)	石川 俊夫

11月28日(月) 9:00～16:30

9. メカトロ要素技術	(近大理工)	東本 曉美
10. 工作機械の動剛性と振動	(神大工)	森脇 俊道
11. 工作精度に及ぼす熱の影響	(京大工)	垣野 義昭
12. 超精密切削機	(阪大工)	井川 直哉

11月29日(火) 9:00～16:40

13. 計測制御系におけるセンサ	(神大工)	松本 治弥
14. 光計測	(府大工)	岩田 耕一
15. 生産におけるエキスパートシステム	(京大工)	沖野 教郎
16. 生産のシステム化	(神大工)	岩田 一明

定 員：70名

参 加 費：会員(協賛会員を含む)＝40,000円,

非会員＝50,000円, 学生会員＝15,000円

申込締切：昭和63年11月18日(金)

申 込 先：精密工学会関西支部

〒565 吹田市山田丘2-1,

大阪大学工学部精密工学科内

TEL 06(877)5111