研 究

マイクロ波誘電体 BaTi_4O_9 の誘電特性に及ぼす各種酸化物添加の影響

真島 一彦^{☆1}, 篠原 雅志^{☆2}, 勝山 茂^{☆1}
 景山 景介^{☆3}, 永井 宏^{☆1}

^{☆1} 大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.

^{☆2} 大阪大学大学院, 〒565 吹田市山田丘2-1.

^{☆3} 住友特殊金属(株), 〒618 大阪府三島郡島本町江川2-15-17

Influence of Some Oxide Addition on Dielectric Property of BaTi_4O_9

Kazuhiko Majima^{☆1}, Masashi Shinohara^{☆2}, Shigeru Katsuyama^{☆1}
 Keisuke Kageyama^{☆3} and Hiroshi Nagai^{☆1}

^{☆1} Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University., 2-1 Yamadaoka Suita Osaka 565.

^{☆2} Graduate Student, Osaka University, 2-1, Yamadaoka Suita Osaka 565.

^{☆3} Sumitomo Special Metals Co., Ltd., 2-15-17 Egawa Shimamoto Mishima Osaka 618.

Received June 20, 1991

As a microwave dielectric, BaTi_4O_9 is profitable for its high Q value, however, it is disadvantageous for its high temperature coefficient.

In our investigation reported here, we used $\text{ZnO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ system compounds said to own negative temperature coefficient, added them to BaTi_4O_9 and studied the effects.

Results obtained are summarized as follows:

(1) The addition of ZnO and Ta_2O_5 to BaTi_4O_9 improved both the Q value and temperature coefficient, and the best composition obtained were regarded thus: $\text{BaO}:17.50\text{mol}\%$, $\text{TiO}_2:70.00\text{mol}\%$, $\text{Ta}_2\text{O}_5:0.75\text{mol}\%$ and $\text{ZnO}:11.75\text{mol}\%$.

(2) We observed black part with poor Zn and white part with rich Zn in the structure both in the center and on the surface of sintered specimen above mentioned, and it was confirmed that the structure in the center was more coarsened than that on the surface, comparatively.

(3) Adding Mn_2O_3 to BaTi_4O_9 , we obtained identical structure in the center and on the surface, with the Q value and temperature coefficient both improved. It is confirmed that the most suitable amount of Mn_2O_3 to add is $0.18\text{mol}\%$, in this occasion.

I 緒言

$\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 系に関する代表的なマイクロ波誘電体材料として、 BaTi_4O_9 系と $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 系があることはよく知られている¹⁾。今回、取り上げた BaTi_4O_9 系に関しては、Q値は高いが温度係数値が正の値で大きいという欠点があり²⁾、実用に供するうえでこの点を改善する必要が

あることが指摘されている。

本実験では、上記の様なことを踏まえたうえで負の温度係数を有することが知られている $\text{ZnO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 系化合物を取り上げ³⁾、 BaTi_4O_9 に添加した場合の効果ならびに、更にこれに Mn_2O_3 を添加した場合の影響について検討した。

II 実験方法

本実験で用いた原料粉末は、市販の BaCO_3 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 及び ZnO 粉末である。これらの粉末をTable 1に示すような比率で配合、混合し、 1000°C で2h仮焼した後、再び粉碎し、 1.5 t/cm^2 で圧縮成形し $\phi 12\text{ mm}$ ～ 25 mm の円柱状圧粉体を作成した。

上記のようにして得られた圧粉体を大気、 O_2 あるいは $\text{O}_2 + \text{ZnO}$ 雰囲気のもと加熱速度 200°C/h で 1270°C まで昇温し、この温度で4hの焼結を行った。得られた焼結体試料に関し比誘電率、Q値、温度係数、密度等の測定を行い最良の誘電特性を示す組成を決定した。その後、更に強酸化剤 Mn^{2+} を含む Mn_2O_3 を添加し誘電特性に及ぼす影響について検討した。なお、一部の試料についてはX線分析、SEM及びTEM観察を行い誘電特性と組織との関係についても検討した。

Table 1 Chemical composition of specimens.

No	BaO (mol%)	TiO ₂ (mol%)	Ta ₂ O ₅ (mol%)	ZnO (mol%)
1	20.00	80.00		
2	19.80	79.20	1.00	
3	19.60	78.40	2.00	
4	18.80	75.20	1.00	5.00
5	18.30	73.20	1.00	7.50
6	17.70	70.80	1.00	10.50
7	17.40	69.60	1.00	12.00

Table 2 Chemical composition of specimen showing the best dielectric properties.

NO	BaO (mol%)	TiO ₂ (mol%)	Ta ₂ O ₅ (mol%)	ZnO (mol%)
①	17.50	70.00	0.75	11.75

III 結果及び考察

Fig. 1には温度係数 τ_f に対する Ta_2O_5 添加量の影響を検討するためTable 1中のNo1～3試料を酸素中で焼結し、 τ_f を測定した結果を示す。 τ_f はバラツキが少なく、かつ零に近ければ近い方がよいことを考慮し、Fig. 1の3点を通る曲線を2次曲線と近似すると、 $\tau_f = 0$ となる Ta_2O_5 量は約0.75mol%と推定される。また、Table 1で Ta_2O_5 量を1mol%一定としZnO量を変えたNo4～7の試料に関しても上記と同様の酸素中での焼結を行いQ値を測定した結果、最適組成は11.75mol%となることが確かめられた。これらの結果から添加する Ta_2O_5 量及

びZnO量をそれぞれ0.75mol%、11.75mol%としたTable 2の①試料を最適組成とした。

Fig. 1 Temperature coefficient of $\text{BaO-TiO}_2\text{-xTa}_2\text{O}_5$ ceramics as a function of the amount of Ta_2O_5 . Sintered at 1588K for 7.2ks.

Fig. 2 Dependence of bulk density and dielectric properties of specimen on sintering atmosphere. Chemical composition; $\text{BaO:17.50, TiO}_2\text{:70.00, Ta}_2\text{O}_5\text{:0.75, and ZnO:11.75}$.

次にこの試料を空気、 O_2 あるいは $\text{O}_2 + \text{ZnO}$ の各雰囲気中で焼結し、誘電特性に及ぼす焼結雰囲気の影響に関する検討を行った。その結果をFig. 2に示す。ここで O_2

+ZnO雰囲気焼結とは、Znの蒸発を防ぐため白金容器中、試料のまわりにZnO粉末を配して行う焼結のことである。焼結密度はいずれの場合も、 4.78 Mg/m^3 となり3者間にはほとんど差異はない。誘電率も空気中焼結のものより、 O_2 中焼結あるいは $\text{O}_2 + \text{ZnO}$ 中焼結の方がわずかに低くなる傾向にあるが、いずれも34.5位の値となっている。これらの各特性値に対しQ値は、焼結法により大きく異なり、空気中焼結の約3400に対し、 $\text{O}_2 + \text{ZnO}$ 中焼結では約5700となり少なくとも2000以上の上昇となることが明らかとなった。以上のようにして得られた試料のうち空気焼結によるものの断面写真をFig. 3に示す。写真より試料周辺部と内部とは異なる状態にあることが同われる。この要因については現在のところ明確にできなかったが、 O_2 中焼結あるいは $\text{O}_2 + \text{ZnO}$ 中焼結で内部組織部が減少したことから試料周辺部に比し、試料内部では O^{2-} が不足し還元状態になることに起因している可能性がある。

Fig. 4には、上記と同様空気中で焼結した試料の微細組織をSEMにより観察した結果を示す。Fig. 4(a)(b)

はそれぞれ試料の周辺部および中心部の微細組織を示す。双方とも組織は(I)で示す様な黒色部と(II)で示す様な白色部から成り立っており、その点では周辺部と中心部とで組織上の違いはないが、結晶粒の大きさは周辺部では微細で、中心部では粗大となっている。この様になる現象には、 O^{2-} 不足の中心部と O^{2-} 充満部の周辺部とで O^{2-} イオンの拡

Fig. 3 Appearance of the specimen. Sintered at 1543K for 14.4ks. Chemical composition (mol%): BaO: 17.50, TiO₂: 70.00, Ta₂O₅: 0.75, and ZnO: 11.75.

Fig. 4 SEM photographs for (a) the edge region and (b) the center region of the specimen sintered at 1543K for 14.4ks, and (c) and (d) EDX spectra corresponding to Black phase (I) and White phase (II) in (b), respectively.

散にともなう、焼結挙動に差異が生じたことに起因するものと考えられるが、現段階では明確にできなかった。Fig. 4(c)及び(d)は、(b)中の(I)及び(II)に関するEDXスペクトルを示している。双方のスペクトルを比較することにより添加されたZnOの大部分が(II)の白色部に存在していることがわかる。ここでTiとBaのピークを見るときに重なっており、分離が困難なので波長分散型のEPMAによる組成分析を行ったところ、黒色部では TiO_2 : 78.124mol%, BaO : 19.525mol%, ZnO : 1.404mol%, Ta_2O_5 : 0.944mol%, であるのに対し、白色部では TiO_2 : 56.822mol%, BaO : 14.266mol%, ZnO : 28.278mol%, Ta_2O_5 : 0.633mol%となりこの結果からも、Znはほとんど(II)の白色部に存在していることがわかる。反対に Ta_2O_5 は(II)の白色部より(II)の黒色部に多く存在し、その比率は約1.5倍となっているが絶対量が少ないため、黒色部はほとんどBaOと TiO_2 とから成り立ち、その比率は1:4となることから黒色部は BaTi_4O_9 であることがわかる。白色部に関して、分析結果を参考にして化学式を考えると、 $\text{BaO} \cdot (\text{ZnO})_2 \cdot (\text{TiO}_2)_4$ となる。

Fig. 5 XRD pattern of the specimen sintered at 1543K for 14.4ks. Chemical composition; BaO : 17.50, TiO_2 : 70.00, Ta_2O_5 : 0.75, and ZnO : 11.75.

Fig. 5には、上記と同様の試料に関するX線分析結果を示す。大きなピークはほとんど○印で示した BaTi_4O_9 のピークであることがわかる。従って、Fig. 4のSEM像で観察された化学式が $\text{BaO} \cdot (\text{ZnO})_2 \cdot (\text{TiO}_2)_4$ となつた白色部も BaTi_4O_9 相であるとするのが妥当と考えられる。本論文では、白色部中の Zn^{2+} イオンが Ba^{2+} サイトに存在するのか、 Ti^{4+} サイトに存在するのかあるいはまたどのような状態で存在するのか等については明らかにできなかったが、今後の課題として更に詳しく追求したく考えている。なお、Fig. 5のX線分析の結果では、○印で示す BaTi_4O_9 相のピークの他に、わずかに△印で示す様に

$\text{Ba}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{20}$ 相のピークが認められるがFig. 4をあらためて詳しく観察すると、試料の表面部を示す(a)及び中心部を示す(b)とも、その中に矢印で示す様な位置に $\text{Ba}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{20}$ 相が認められることから、これに関連するものと理解される。以上の様に BaTi_4O_9 に Ta_2O_5 及び ZnO を添加すると温度係数 α_t 、及びQ値ともに改善されることが明らかとなったが、Fig. 3に示す様に周辺部と中心部とでは組織が異なり、問題のあることも指摘される。この問題を解決するためTable 2の①試料に Mn_2O_3 を0.18mol%添加し既述の場合と同様1270℃で4hの焼結を施した。その結果はFig. 6に示すとおりであり、Fig. 3の場合と異なり表面部も中心部も同様の様相を呈している。これには強酸化剤として知られている Mn^{3+} が内部の還元部に有効に作用したものと理解される⁴⁾。

Fig. 6 Appearance of the specimen. Sintered at 1543K for 14.4ks. Chemical composition (mol%); BaO : 17.50, TiO_2 : 69.82, Ta_2O_5 : 0.75, ZnO : 11.75, and Mn_2O_3 : 0.18.

最後にFig. 7には誘電特性に及ぼす Mn_2O_3 添加の影響を添加量との関連のもとに検討した結果を示す。焼結密度、誘電率はともに0.18mol%でわずかに低くなる傾向にあるが、全般的に見て Mn_2O_3 添加量に関係なく焼結密度は約4.80であり、また誘電率は34.5である。一方、Q値は0.18mol%添加で最高の6100となり、それより Mn_2O_3 が多くなると逆に低下する傾向にあることがわかる。また、温度係数 α_t は Mn_2O_3 無添加の1.5から0.14mol%添加の約3.5まで増加した後、1.8mol%添加で最低の0.3程度となることが確かめられた。以上のことにより、 Mn_2O_3 添加量が0.18mol%付近までは強酸化剤 Mn^{3+} イオンの作用が十分に活かされ、中心部に存在する還元性セラミクス部が消滅し、0.18mol%以上では Mn_2O_3 が過剰となり逆にQ値及び α_t 値に悪影響を及ぼす結

果になったものと考えられるがMn³⁺イオンがFig. 4で述べた黒色部に存在するのか、白色部に存在するのか、あるいはまたMn₂O₃添加により微細構造に差異が生じているか等については今後の課題として更に検討したい。

Fig. 7 Bulk density and dielectric properties of specimen as a function of the amount of Mn₂O₃. Sintered at 1543K for 14.4ks.

IV 結言

本実験で得られた結果を要約すると以下ようになる。

- (1) マイクロ波誘電体 BaTi₄O₉ に Ta₂O₅ 及び ZnO を添加すると温度係数 τ_f 及び Q 値ともに改善され最適組成は BaO : 17.50mol%、TiO₂ : 70.00mol%、Ta₂O₅ : 0.75mol%、ZnO : 11.75mol% となることが確かめられた。また焼結雰囲気としては O₂ + ZnO が誘電特性の向上に最適であることが明らかとなった。
- (2) 上記組成の焼結体の組織は試料表面及び中心部ともに、Zn がほとんど存在しない黒色部と Zn に富む白色部から成り立っているが、表面部に比較して中心部の組織の方が粗大化していることが確かめられた。また、外観組織でも表面部と中心部とは異なっていることが明らかとなった。
- (3) Mn₂O₃ を添加すると試料表面部、中心部ともに同一組織となり温度係数 τ_f 及び Q 値がともに改善されることが明らかとなった。また、この場合の最適 Mn₂O₃ 添加量は 0.18mol% であることが確かめられた。

文献

- 1) H.M.O' Bryan, Jr., and J. Thomson, Jr.: J. Am. Ceram. Soc., **57**(1974), 450.
- 2) 一ノ瀬 昇: 電子セラミクス, オーム社(1985), 34.
- 3) H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe, and K. Makino: J. Am. Ceram. Soc., **67**(1984), C-59.
- 4) S. Nomura, K. Tomaya, and K. Kaneta: Jap. J. Appl. Phys., **22**(1983), 1125.