Ba₂Ti₉O₂₀ の組織および誘電特性に及ぼす SnO₂ 添加の影響

真島 一彦^{☆1}, 山下 敬士^{☆2}, 勝山 茂^{☆1}
三島 信^{☆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㈱, 〒618 大阪府三島郡島本町江川2-15-17

Effect of SnO₂ Addition on the Microstructure and Dielectric Property of Ba₂Ti₉O₂₀

Kazuhiko Majima^{☆1}, Keishi Yamashita^{☆2}, Shigeru Katsuyama^{☆1}
Shin Mishima^{☆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

The stability of Ba₂Ti₉O₂₀ phase was investigated by sintering of BaO · 4.5TiO₂ binary specimen and BaO · 4.29TiO₂ · 0.21SnO₂ ternary specimen. When BaO · 4.5TiO₂ specimen was sintered at 1250°C, 1300°C and 1350°C, BaTi₄O₉+TiO₂, BaTi₄O₉+Ba₂Ti₉O₂₀+TiO₂ and BaTi₄O₉+TiO₂ phases were detected, respectively. On the other hand, the BaO · 4.29TiO₂ · 0.21SnO₂ specimen formed BaTi₄O₉+Ba₂Ti₉O₂₀+TiO₂, irrespective of sintering temperature between 1250°C and 1375°C. Corresponding to the above mentioned result, the Q values of BaO · 4.5TiO₂ specimen sintered at 1250°C-1275°C, 1300°C-1325°C and 1350°C-1375°C are confirmed to be about 6000, about 4500 and about 6000, respectively, and BaO · 4.29TiO₂ · 0.21SnO₂ specimen showed nearly constant Q value of about 4000, irrespective of sintering temperature between 1250°C and 1375°C.

I 緒言

近年、情報化時代に対処すべく、マイクロ波通信システムの重要性がさげられており、これに用いられる誘電体セラミックスにも、高品質、高性能が望まれている。

現在、数多くのマイクロ波誘電体が開発されているが、その基本になっているのは、BaO-TiO₂系のTiO₂側にあるBiTi₄O₉およびBa₂Ti₉O₂₀である。これら2つの誘電体セラミックスの誘電特性その他、種々の点について数多くの研究がなされているが、いまだ解明されていない点も多い。その一つにBaTi₄O₉は通常の焼成法により、比較的容易に単相になるが、単相のBa₂Ti₉O₂₀を得るのは非常に困難であり、状

態図的にも分解温度がいまだ明確でない点があげられる。

以上の様なことを踏まえた上で、本実験ではBaOとTiO₂とから成るBa₂Ti₉O₂₀組成の試料(以下B4.5Tと記す。)および一部のTiO₂をSnO₂で置換した試料(以下B4.29T0.21Sと記す。)を1250°C-1375°Cで焼成し、その場合の組織を詳細に検討し、高品質、高性能のマイクロ波誘電体作製に際する基礎データを得ることを目的とした。

II 実験方法

本実験に使用した原料粉末は市販のBaCO₃、TiO₂およびSnO₂粉末である。これらの粉末を用いてモル比でBaO:TiO₂=1

8.18:81.82およびTiO₂の一部をSnO₂で置換してBaO:TiO₂:SnO₂=18.18:78.02:3.80となるよう秤量、混合し、1100°C×3h仮焼した後、粉碎し2t/cm²の圧縮圧力で直径12mm長さ25mmのB4.5TおよびB4.29T0.21S円柱状試験片を作製した。得られた成形体を大気中、100°C/hで1250°C-1375°Cの各温度まで昇温し、2hの焼結を行い、まずJISZ2505に準じた密度の測定を施した。Q値の測定にはHP社製Network Analyzerを使用し、7GHzのもとでTE₀₁₁およびTE₀₁₂モードのピーク値から求める方法を採用した。上記の焼結密度およびQ値を測定した後、SEMによる組織の観察およびX線回折による相同定を行った。

III 実験結果および考察

1250°Cで2h焼結したB4.5T試料ではFig.1に示す様に、黒色のTiO₂がわずかに存在する以外は、殆どBaTi₄O₉から成り立っていることが明らかである。1275°Cで焼結したのもでもほぼ同様の組織を示すが、1300°Cで焼結した試料では、Fig.2の様に、上記の2相以外に矢印で示されるBa₂Ti₉O₂₀がかなり生成しているのが認められる。焼結温度がこれより高くなり1350°Cになると1300°C焼結で一旦生成したBa₂Ti₉O₂₀相は消失し、Fig.1の場合と同様のBaTi₄O₉とTiO₂の2相になっていることが認められた。

Fig.3には、1300°Cおよび1350°Cで焼結した、上記の試料に対し、X線回折を行った結果を示す。1300°C焼結試料では、(a)に示す様に△印で示すBaTi₄O₉相と○印で示すBa₂Ti₉O₂₀の両相が存在する。1350°Cで焼結した試料でもBa₂Ti₉O₂₀が認められるが、その量は1300°C焼結の場合より一段と少なくなっている。以上の様に、X線回折の実験からもSnO₂無添加のB4.5T試料では、焼結によりBa₂Ti₉O₂₀を得るの

Fig.1 SEM photograph of B4.5T specimen sintered at 1250°C.

Fig.2 SEM photograph of B4.5T specimen sintered at 1300°C.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of B4.5T specimen sintered at (a) 1300°C and (b) 1350°C.

が非常に困難であることがわかる。

Fig.4には、SnO₂を添加したB4.29T0.21S試料を1250°Cで焼結した場合のSEM像を示す。写真よりこの焼結温度ではSnの拡散は不十分であるが、全体的に見ると、BaTi₄O₉とBa₂Ti₉O₂₀の2相から成り立っており、Fig.1に示す同じ温度で焼結したB4.5T試料の場合に比較して、Ba₂Ti₉O₂₀が多く生成する結果となっている。また1350°Cの場合B4.5T試料では既述の様に、殆どBaTi₄O₉から成り立っていたのに対し、B4.29T0.21Sの場合にはFig.5に見られる様に、BaTi₄O₉とBa₂Ti₉O₂₀の2相から成り立っていることがわかる。

Fig.6には、B4.29T0.21S試料を1300°Cおよび1350°Cの各温度で焼結した場合のX線回折の結果を示す。Fig.3と比較す

Fig. 4 SEM photograph of B4.29T0.21S specimen sintered at 1250°C.

Fig. 5 SEM photograph of B4.29T0.21S specimen sintered at 1350°C.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of B4.29T0.21S specimen sintered at (a) 1300°C and (b) 1350°C.

ることにより、この結果からもBaO-TiO₂ 2元系へのSnO₂の添加が、Ba₂Ti₉O₂₈の安定化にきわめて効果的であることが確かめられる。

Fig. 7には、1250°C–1375°Cの各温度で2 h焼結したB4.5Tの焼結密度およびQ値を示す。Q値を示す曲線は大きく3つの領域に分けられる。すなわち1250°C–1275°CまでのQ値が高い領域（Ⅰ）、1300°C–1325°CのQ値が低い領域（Ⅱ）およびQ値が再び高くなる領域（Ⅲ）の3つの領域である。J. K. Plauze等¹⁾によるとBaTi₄O₉のQ値はBa₂Ti₉O₂₈の場合より高いことが示されている。従って、既述のように、ほぼBaTi₄O₉から成る領域（Ⅰ）および領域（Ⅲ）に比較して領域（Ⅱ）でQ値が低下しているのはBaTi₄O₉とBa₂Ti₉O₂₈とが混在しているためである。また、H. M. O' Bryan等²⁾によるとBaTi₄O₉およびBa₂Ti₉O₂₈の理論密度はそれぞれ4.54 Mg/m³、4.60 Mg/m³と報告されている。従って、1250°Cで焼結したものの密度が低いことに対しては焼結温度が低いことがまずその要因としてあげられるが、それ以外に生成する相が主として、密度の低いBaTi₄O₉であることもその要因の一つである。従って、密度の高いBa₂Ti₉O₂₈が多く生成する1300°C、あるいは1325°C焼結の試料では当然1275°C焼結の試料より焼結密度が上昇するはずであるが、実際には低くなる傾向にあることに対する要因については現在のところ明確には出来なかった。これより焼結温度が高い1350°Cおよび1375°Cで焼結密度が再び低くなっているのは、生成する相が主として、密度の低いBaTi₄O₉であるからと解される。

Fig. 7 Dependence of bulk density and Q value of B4.5T specimen on sintering temperature.

Fig. 8には、Ba₄.29T0.21S試料の焼結温度に対する焼結密度およびQ値との関係を示す。Fig. 6のX線回折実験結果から明かな様にBa₄.29T0.21S試料では焼結温度にほとんど関

Fig. 8 Dependence of bulk density and Q value of Ba₄.29T0.21S specimen on sintering temperature.

係なく、いずれの場合もBaTi₄O₉とBa₂Ti₉O₂₀との混在組織となっている。従って、焼結密度は焼結温度とともに上昇するものと期待されるが、実際にはFig. 8の様に1325°Cで最高値を示した後低下するのは、添加されたSnO₂が焼結過程にマトリックス中に固溶し、その後空孔を残す現象に関連するものと考えられるが本実験では明確には出来なかった。またこの場合のQ値がFig. 8中の●印で示す様に、焼結温度に関係なくほぼ一定となるのも、いずれの場合ともBaTi₄O₉とBa₂Ti₉O₂₀とが混在する2相組織となるためである。

なお、SnO₂無添加のBa₄.5T試料の組織が1300°C焼結ではBaTi₄O₉、Ba₂Ti₉O₂₀およびわずかなTiO₂とから成り立っているのに対し、1350°C焼結ではBaTi₄O₉とわずかなTiO₂から成り、Ba₂Ti₉O₂₀相が消失する結果となっているのは状態図に関連し、以下の様に考察される。現在までに報告されている代表的なBaO-TiO₂ 2元系状態図としては、H. M. O' Bryan Jr.等²⁾によるもの、およびT. Negas等³⁾によるものがあげられる。両者はBaTiO₃-TiO₂擬2元系中にBa₈Ti₁₇O₄₀、BaTi₁₃O₃₀、BaTi₄O₉ならびにBa₂Ti₉O₂₀中間化合物が存在すること、ならびにこれらの化合物のうちBa₈Ti₁₇O₄₀は約1340°Cで、Ba₄Ti₁₃O₃₀は約1360°CでまたBaTi₄O₉は約1430°Cで、いずれも包晶反応により分解する点ではほぼ一致している。

Ba₂Ti₉O₂₀が包析反応により分解する点でも、両者は一致しているが、その温度に関しては、前者が約1420°Cであるのに対し、後者では約1300°Cとなっており、見解を異にしている。1300°C焼結で一旦生成したBa₂Ti₉O₂₀が、1350°C焼結で消失する現象が認められた本実験の結果は、上記のT. Negas等に近い結果となっている。Ba₂Ti₉O₂₀が1420°Cまで安定であるとするH. M. O' Bryan等の報告でも、1300°C以上では、以下の様な理由により、特に試料表面部ではBaTi₄O₉が生成することが示されている。すなわち彼等の状態図では1420°CまでBa₂Ti₉O₂₀が存在するが、1300°C付近からBa₂Ti₉O₂₀の組成比が化学量論組成よりBaO rich側にずれており、例えば1400°Cでは、

と示されている。

従って、今1400°Cで焼結された試料は冷却過程中、Baイオンの拡散に関し、試料内部では

試料表面では、

の反応が、またTiおよび酸素イオンに関しては試料表面では、

試料内部では、

の反応が生じることになる。

以上の様なことより、Ba₂Ti₉O₂₀が1420°Cまで安定とするH. M. O' Bryan等の場合でも、1300°C以上ではBa₂Ti₉O₂₀は不安定であることが伺えるが、(2)および(3)式よりBaTi₄O₉生成に対し、O₂が関与していることから良質のマイクロ波誘電体作製に関し、雰囲気、冷却速度等による影響等今後さらに検討すべき課題は多い。なお、SnO₂添加によるBa₂Ti₉O₂₀の安定化についても、状態図⁴⁾が関与しているものと考えられるが、SnイオンがBaTi₄O₉相とBa₂Ti₉O₂₀相との両相にどの様に置換しているか等についても今後さらに検討したく考えている。

IV 結言

本実験で得られた結果を要約すると以下の様になる。

- (1) BaO-TiO₂ 2元系試料では、配合組成がBa₂Ti₉O₂₀であっても、焼結組織は焼結温度が1250°C付近ではBaTi₄O₉が大部分を占め、1300°C付近ではBaTi₄O₉+Ba₂Ti₉O₂₀となるがBaTi₄O₉の方が多く、また1350°C付近では再びBaTi₄O₉が大部分

となり、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{28}$ が生成しにくいことが明かとなった。

(2) SnO_2 を添加した試料では、 1250°C – 1375°C の焼結温度に関係なく $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{28}$ が最も多く生成されるが、いずれの場合も BaTi_4O_9 との混合組織となり、この場合でも $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{28}$ 単相は得られないことが確かめられた。

(3) 以上の様な結果に対応して、2元系試料のQ値は焼結温度が 1250°C 付近で高く、 1300°C 付近で低く、 1350°C 付近で再び高くなる傾向にあるのに対し、 SnO_2 添加試料では、焼結温度に関係なくほぼ一定となることが確かめられた。

文献

- 1) J.K. Ploude, D.F. Linn, H.M. O'Bryan, Jr and J. T. Thomson: J. Am. Ceram. Soc., 58 (1975), 418.
- 2) H.M. O'Bryan and J. Thomson: J. Am. Ceram. Soc., 57 (1983), 66.
- 3) T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker and D. Minor: J. Solid State Chem., 9 (1974), 297.
- 4) G.H. Jonker and W. Kwestroo: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), 390.