研 究

TiO₂ と BaCO₃ の CO₂ レーザーによる反応

杉原 淳

湘南工科大学材料工学科, 〒251 藤沢市辻堂西海岸1-1-25.

Reactions of TiO₂ and BaCO₃ with a CO₂ Laser

Sunao Sugihara

Department of Materials Science and Ceramic Technology, Shonan Institute of Technology, 1-1-25 Tsujido Nishikaigan, Fujisawa 251.

Received October 2, 1992

The report describes the solid reaction between TiO₂ and BaCO₃ under a CO₂ laser irradiation. The powders of TiO₂ and BaCO₃ are mixed for a compaction and the green pellets (thickness; 0.95mm) were irradiated with the powers of 1.14, 1.40, 1.85 and 2.14 kW/cm². The temperatures were 1053~1500 K depending on the laser powers. The laser power more than 1.85 kW/cm² led to the sintered body from the green pellet. The formation of BaTiO₃ was identified with X-ray diffraction analysis. The scanning electron microscopy revealed that the product was the porous ceramics with necking between grains. The sintered density was as low as 60~70% TD. The permittivity of BaTiO₃ after irradiation at 2.14 kW/cm² was 80 approximately.

1 緒 言

電子セラミックスとして、広く利用されている、BaTiO₃ (以下BTと省略) は通常BaCO₃とTiO₂の粉末を混合、成形し、約1593Kで焼結して、固溶体を作成する方法によって製造され、あるいは水熱法、硫酸法によっても作成されている。

CO₂レーザーの利用に関しては、これを熱源として用いて気相反応に関する研究¹⁾や、またZrO₂-Y₂O₃-HfO₂の三元系の微粉末の作成の報

告²⁾、さらには、シリコン炭化物や窒化物等のセラミックスに関してはあるが、これらの試料は膜状や極めて薄いペレット状態である。1~2mmの厚さのバルク状態における電子セラミックスについて、CO₂レーザーを照射して、焼結させる研究はほとんど行われていないのが現状である。杉原は以前に、PbO/ZrO₂/TiO₂の三元系の成形体にCO₂レーザーを照射することによって、圧電セラミックスである、Pb(Zr, Ti)O₃ (以下、

PZTと省略)の焼結の可能性を報告した。³⁾

CO₂レーザーによる反応は、極めて短時間での昇温、降温によって進み、処理中に容器等から不純物の混入も無いと考えられる。特に、急速加温、急冷によって、結晶の粒成長が抑制され、所定の機能を持った焼結体を作成できる可能性がある。

本研究においては、このようなCO₂レーザーの特徴を活かして、粒成長を、余りさせないで、新しい機能を持った電子セラミックスの作成の可能性について報告する。また、この方法によって、作成した電子セラミックスの微細構造や電気的性質についても言及する。

2 実験方法

BaCO₃ (純度 99.9%) とTiO₂ (純度98.8%) の粉末を24時間、ボールミルで混合後1.5トン/cm²で成形した、ペレット(直径10 mm, 厚さ0.94 mm)を、CO₂レーザー焼結用と通常の電気炉での焼結(1593K)用に供した。レーザーパワーは焦点距離(38.1mm)において、1.14, 1.40, 1.85, 2.14 kW/cm²の4種類であり、試料面でのスポット径は3 mmである。照射装置の概略をFig. 1に示す。装置はレーザー発振部とチャンパー部から成っている。チャンパー内部の雰囲気は大気圧であり、試料の上に熱伝導を良くするために、ペレットを覆うだけの大きさのシリコン単結晶のウエハー(厚さ0.5 mm)を載せた。さらに、CO₂レーザー光のエネルギーの吸収率が80%以

上であるアルミナ粉末で、その上を全体的に覆った。またペレットが薄い場合は、レーザービームの当たる高さを調整するため、試料を2段重ねにした(Fig. 2)。なお、レーザー光の入射角度は15°で固定である。

Fig. 2 Schematic representation of specimens setting for a CO₂ laser irradiation system.

照射中は試料を10rpmで回転させて、熱伝導をできるだけ均一にした。試料にクラック等が発生しないように、レーザー出力を徐々に上げて、所定のパワーに達した後、約15分間保持し、一方試料を載せた基板(SUS)の温度は、予め663Kに上げてある。さらに、ペレットを裏返して、2度照射した。温度はPt-PtRh(13%)の熱電対を用いて、試料を照射する場合と同じ状態にして測定した。

照射後の試料はX線回折に供し、またインピーダンス・アナライザーによる、静電容量の測定から比誘電率を求めた。さらに、走査型電子顕微鏡(SEM)で表面を観察し、微細構造についても調べた。

3 結果と考察

3.1 生成物と微細構造

温度の測定は、試料を置いた場合と同じ条件で行い、その結果をFig. 3に示した。Fig. 4-aのSEM写真に示すように、1.14 kW/cm²で、15分間照射した場合は、試料面の温度は約1053Kと推定される。照射後の試料の微細構造は仮焼結の状態に近かった。また密度は理論密度比で、60%程度であった。また、Fig. 5のX線回折結果に見られるように、出発原料であるBaCO₃とTiO₂が、かなり残存していることが明かである。しかし、PbO/ZrO₂/TiO₂

Fig. 1 Schematic representation of a CO₂ laser irradiation system.

Fig.3 Temperature variation with an increasing CO₂ laser power.

(以下PZT)三元系のペレットの焼結では、この程度のパワーでも、出発原料はほとんど残存しておらず、粒成長も余り無かったことを以前に報告した³⁾。

つぎに、パワーを1.40 kW/cm²に上げると、Fig.6のX線回折結果に示したように、若干BaCO₃が残存しているが、かなりの程度でBTが生成している。この時の温度は、約1200Kである。また1.85 kW/cm²に上げた場合は、Fig.4-Cの写真に示すように、2~3 μmの小さい空孔がつながっている状態が観察されたが、一方では、粒子間のネッキングの発展も見られた。また、X線回折上では、Fig.7に示したように、完全にBTに成っている。この場合の温度は、約1400Kと推定され、通常焼結の場合よりも低い温度である。

さらに、2.14 kW/cm²にまで上げた場合のX線回折結果から判断すると、1.85 kW/cm²の場合と同様に、完全にBTが生成していた。温度は、ほぼ1500Kになっていると予想されるので、通常焼結の温度(1593K)に近くなる。しかし、本実験では15分間の短時間での反応であったため、粒成長は顕著ではなかった。

圧電セラミックスである、PZTをCO₂レーザー焼結した場合と比べると、BTでは、より高いパワーでないと、ネッキングや粒成長が起こらないことは、通常焼結の温度が、BTでは約1593KとPZTのそれより約90K高いことから自然な結果であると考えられる。これらから、CO₂レーザー照射では、313~323K/分の昇温速度で所定の

Fig.4 SEM photographs for irradiated surface of specimen with various laser powers.
a;1.14, b;1.40, c;1.85 kW/cm²

温度にまで昇温し、またペレットが割れない程度の速度で急冷することによって、粒成長が抑制され焼結の初期段階であるネッキングのみが、ある程度、進むものと考えられる。

X線回折の結果から、1.14 kW/cm²で照射した場合と、2.14 kW/cm²の場合について、c/a比を比較すると、それぞれ1.00と1.01であり大差はなく、通常焼結の試料では、

Fig.5 XRD pattern for the system $\text{BaTiO}_3 + \text{TiO}_2$ irradiated at 1.14 kW/cm^2 .

Fig.6 XRD pattern for the system $\text{BaTiO}_3 + \text{TiO}_2$ irradiated at 1.40 kW/cm^2 .

Fig.7 XRD pattern for the system $\text{BaTiO}_3 + \text{TiO}_2$ irradiated at 1.85 kW/cm^2 .

1.02であった。これらから、レーザ焼結によって結晶構造上、tetragonality などに変化は見られなかった。試料に与えられるレーザのエネルギー

は、時間の関数でもあるから、長時間の照射についても、実験を行う必要があるが、今回はパワーの影響のみについて考察した。

3.2 照射試料の比誘電率

低温焼結のマイクロ波誘電体を作成する場合、積層化が考えられるが、例えば、杉原はPZTの厚膜（約0.05 mm）に、 CO_2 レーザを 143 W/cm^2 のパワーで、約1分間照射することによって、焼結したPZT膜が得られることを報告した⁴⁾。このことから、BTにおいても CO_2 レーザ焼結によって、電子セラミックスの厚膜あるいは薄膜状態で積層化が可能であると考えられる。

本実験においては、試料の表面に金をスパッタリングして電極とし、 1 kV/mm の電界のもとで、 383 K のシリコン・オイル中で分極を行った。この結果、 2.14 kW/cm^2 の照射で生成した二個のBTにおいて、比誘電率はそれぞれ98と58であった。また、比較のための通常焼結のBTでは、その値は500であった。

4 結 論

BaCO_3 と TiO_2 の粉末から作成したペレットについて、 CO_2 レーザを $1.14 \sim 2.14 \text{ kW/cm}^2$ のパワーで照射することによって、固相反応を起こさせて、 BaTiO_3 を作成することができた。

焼結密度が低く、比誘電率も平均で約80と小さい値であったが、構造的には、多孔質のネッキングを持ったセラミックスであり、新たな応用への糸口と考えられる。

今後は、誘電率の温度特性をしらべることで、また強度を上げることが重要な課題であると考えている。

文 献

- 1) W.R.Cannon, S.C.Danorth, J.S.Haggerty and R.H.Marra: J. Amer. Ceram. Soc., 65(1982)330.
- 2) M.Okutomi, M.Kasamatsu, K.Tsukamoto, S.Shira-tori and F.Uchiyama: Appl. Phys. Lett., 44(1984)1132.
- 3) 杉原 淳: 信学技報, Vol.92, No.88(1992)7.
- 4) S.Sugihara: The 8th International Symp. on the Application of Ferroelectrics (ISAF '92), Greenville, SC, Sep. 1st (1992)において発表。