Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃+添加物系磁器の 作製と誘電的性質[†]

大内 宏* 荻 込 直 樹** 石 井 彰**
大野 俊一*** 岡 嶋 雅 彦***

Preparation and Dielectric Properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃- Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics Modified with Certain Additives

by

Hiromu OHUCHI*, Naoki KARIKOMI**, Akira ISHII**
Shunichi OHNO*** and Masahiko OKAJIMA***

In order to improve sinterability and dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics, the effects of additives on the sintered density and dielectric properties of the (1-x)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics modified with MnO₂ and SiO₂ additives were investigated. Solid solution ceramics of the system (1-x)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃+w wt% additive were prepared by the solid state reaction of powder materials, where x=0~1 mole fraction and w=0~0.9 weight %. Ceramic and dielectric properties at low frequency (1 MHz) and at microwave frequency (10~13 GHz) of the system were studied. The sintered density and dielectric properties of the base composition were improved markedly through the selection of additives in proper amounts. The addition of relatively large amounts (0.7 wt%) of MnO₂ yielded high density (99% theoretical density) and high relative dielectric constant (42) for the base composition of x=1. High density (99% theoretical density) and high relative dielectric constant (28.9 at 1 MHz) were obtained by addition of a small amount (0.1 wt%) of SiO₂ to the base composition of x=0. This ceramics also showed superior dielectric properties at microwave frequency (the relative dielectric constant of 26.2 and Q of 7500 at 12.948 GHz) and very low temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) of -3.3 ppm/°C from -40 to 80°C. The microstructure indicated that the ceramics modified with a small amount (0.1~0.2 wt%) of SiO₂ had a fine, uniform grain structure.

Key words : Dielectric ceramics, Dielectric property, Barium zinc tantalate, Barium zinc niobate, Barium zinc niobium tantalate, Microwave frequency, Temperature coefficient of resonant frequency

1 緒 言

近年、通信の情報量の増加とともにマイクロ波周波数の民生用への利用が本格化しマイクロ波回路の小形化が急速に進められ、これに適した材料の測定法¹⁾および比誘電率が大きく誘電正接が小さく、共振周波数の温度変化の小さい材料がそれらのデバイスの構成要素として要望されてきた。ペロブスカイト形構造の複合化合物 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (以後それぞれ BZT, BZN と表す) と、この固溶体 (1-x)BZT-xBZN 系のホットプレス焼結した磁器は比誘電率が大きく、誘電損失が小さくさらに比誘電率

の温度変化が小さいために誘電体共振器や濾波器への応用に有望であることが示された^{3),4)}。しかし、本系化合物の常圧下の焼成温度は高く、密度の大きい磁器を得ることは難しい⁵⁾。筆者らは (1-x)BZT-xBZN 基本組成に MnO₂ または SiO₂ 添加物を加えることによって磁器の易焼結化と誘電的性質に及ぼす影響について調べ、微量の SiO₂ 添加が焼結と誘電特性の改善に効果のあることがわかったので報告する。

2 実験方法

2・1 試料の作製

粉末の固相反応により磁器を作製した。出発原料

† 原稿受理 平成5年9月6日 Received Sep. 6, 1993

* 正 会 員 湘南工科大学材料工学科 〒251 藤沢市辻堂西海岸, Dept. of Mat. Sci. & Ceramic Tech., Shonan Inst. of Tech., Tsujidou, Fujisawa, 251

** 湘南工科大学材料工学科 〒251 藤沢市辻堂西海岸, Dept. of Mat. Sci. & Ceramic Tech., Shonan Inst. of Tech., Tsujidou, Fujisawa, 251

*** 湘南工科大学大学院 〒251 藤沢市辻堂西海岸, Graduate Student, Shonan Inst. of Tech., Tsujidou, Fujisawa, 251

は試薬級の BaCO_3 (99.88%), ZnO (99.7%), Ta_2O_5 (99.8%), Nb_2O_5 (99.9%), MnO_2 (90.9%), SiO_2 (99.999%) を用いた。組成式を $(1-x)\text{BZT}-x\text{BZN}+w$ 重量% 添加物と表したとき, 基本組成が $x=0, 0.5$ のとき MnO_2 添加は $w=0.1, 0.2, 0.5$ 重量%, $x=1$ のとき $w=0\sim 0.9$ 重量% を, SiO_2 添加のときは $w=0.1, 0.2$ 重量% 添加を調べた。原料粉末はジルコニアボールと蒸留水と共にポリエチレン製ポットに入れフリッチュ・ジャパン社の遊星型ボールミル P-5 を用い 1 分間に 315 回の回転速度で 1 時間湿式混合し, 乾燥後 40 MPa の圧力で成形し 1100°C で 6 時間仮焼した。仮焼物は前記のボールミルで 1 時間湿式粉碎し乾燥後 5 重量% のポリビニルアルコールを加えて造粒後, 直径と厚さが 15×2 と 5×2 mm の 2 種類の円板を圧力 80 MPa で成形した。成形試料はマグネシアのさや中の白金板上に置き空気中で 1450°C で 12 時間電気炉により焼成した。また, 焼結が良くない試料については仮焼, 粉碎を 2 回行った。

2・2 試料の測定

焼成磁器の密度はアルキメデス法により試料の空気中と水中重量から測定した。焼成磁器試料の元素分析は, 特に添加物元素の挙動を調べるために島津製作所製の電子線マイクロアナライザ EPMA-C1 を用いて 2 次電子像などの表面観察と面分析を行った。焼成磁器試料表面は粒度 #800, #1000, #1500 耐水研磨紙で研磨後粒径がそれぞれ 3, 1, 1/4 μm のダイヤモンドペーストで研磨, 乾燥後金をイオンスパッタリングでコーティングした。マッピングの全画素数は 512×512 で, 分析時間は Si のとき 0.05 秒/画素, Mn のとき 0.01 秒/画素の速度でのおおの 5 回繰返し行った。抵抗率は市販の銀電極液を磁器円板の両面に塗布し 700°C で焼付けた試料に対して横河・ヒューレット・パッカード (YHP) 社の高抵抗計 4329 を用いて測定した。低周波数における誘電的性質は電極焼付けした試料に対して YHP 社のインピーダンスアナライザを用いて 1 kHz から 1 MHz で測定信号レベル 1 V のもと静電容量と誘電正接 ($\tan\delta$) を測定し試料

の寸法から比誘電率 ϵ を求めた。比誘電率の温度係数 τ_k は YHP 社の LCZ メータ 4192A とランスコ社の卓上型恒温槽 900 を用いて測定周波数 10 kHz にて信号レベル 1 V のもとで -40 から 80°C の温度範囲の静電容量を測定して求めた。マイクロ波周波数での誘電的性質 ($\epsilon, Q=1/\tan\delta$) の測定は YHP 社のシセサイズドスイーパー 83612A, ネットワークアナライザ 8510B, テストセット 8514B, 村田製作所の測定治具 DRG8553 を用いて空洞開放形誘電体共振器法^{(6),(7)}すなわち, 周波数掃引法によって透過形共振器の伝送 (S_{21}) 特性を測定して行った。使用した測定システムを Fig. 1 に示す。

3 実験結果および考察

3・1 添加物の種類, 添加量と焼結密度

(1-x)BZT-xBZN 系の焼結密度に及ぼす添加物の種類と添加量の影響を調べるためにコンデンサ用の誘電体磁器や電気機械変換素子用の圧電磁器の焼結助剤としてよく使用される MnO_2 と SiO_2 添加物について

Table I. Effect of additives and calcining conditions on ceramic properties of $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics.

Sample Nos.	Composition x	Additive (wt %)	Calcining (times)	Density (g/cm^3)	Percent theoretical density (%)
1	0	None	1	7.00	88.4*
2	0	0.1MnO ₂	1	6.77	85.5
3	0	0.2MnO ₂	1	6.74	85.1
4	0	0.5MnO ₂	1	6.73	85.0
5	0	0.1SiO ₂	1	7.86	99.2
6	0	0.2SiO ₂	1	7.61	96.1
7	0	None	2	7.09	89.5
8	0	0.1MnO ₂	2	7.12	89.9
9	0	0.2MnO ₂	2	7.32	92.4
10	0	0.5MnO ₂	2	7.38	93.2
11	0	0.1SiO ₂	2	7.77	98.1
12	0	0.2SiO ₂	2	7.52	95.0
13	0.5	None	1	6.36	88.1**
14	0.5	0.1MnO ₂	1	6.47	89.6
15	0.5	0.2MnO ₂	1	6.28	87.0
16	0.5	0.5MnO ₂	1	6.34	87.8
17	0.5	None	2	6.85	94.9
18	0.5	0.1MnO ₂	2	6.40	88.7
19	0.5	0.2MnO ₂	2	6.60	91.4
20	0.5	0.5MnO ₂	2	6.78	93.9
21	1	None	1	6.10	93.8***
22	1	0.1MnO ₂	1	5.84	89.8
23	1	0.2MnO ₂	1	5.96	91.6
24	1	0.5MnO ₂	1	6.28	96.5
25	1	0.7MnO ₂	1	6.39	98.2
26	1	0.9MnO ₂	1	6.39	98.2
27	1	None	2	6.28	96.5
28	1	0.1MnO ₂	2	6.26	96.2
29	1	0.2MnO ₂	2	6.29	96.7
30	1	0.5MnO ₂	2	6.37	97.9
31	1	0.7MnO ₂	2	6.45	99.1
32	1	0.9MnO ₂	2	6.44	99.0

Note: Theoretical density for compositions $x=0, 0.5$ and 1 were taken as 7.920*, 7.219** and 6.507 g/cm^3 ***, respectively.

Fig. 1. Measuring system of dielectric properties at microwave frequencies.

その添加量を変えて実験を行った。Table I は 3 種類の基本組成に対して焼成密度に及ぼす添加物および仮焼回数の効果を示した。(1-x)BZT-xBZN 系に対する MnO₂ の添加は焼結密度の向上に対して効果が小さく、 $x=0, 0.5$ 試料では理論密度の 90% 前後、 $x=1$ では $w=0.7$ 重量% 添加のとき理論密度の 99% が得られた。これに反し、SiO₂ の微量添加は焼結密度の向上に対して著しい効果があり $x=0$ のとき $w=0.1$ 重量% の添加で 99% が得られた。また、仮焼

回数については、焼結助剤として焼結密度の向上に対し効果が少ない MnO₂ 添加のときに仮焼を 2 回行った試料で高密度が得られ 2 回仮焼の効果が認められた。しかし、添加物が SiO₂ のときは仮焼回数が 1 回で焼結助剤としての効果が著しくあらわれ、むしろ仮焼回数 2 回の試料の方が密度は低下した。これは 2 回仮焼後の再粉碎により仮焼粉末の微細化と均一分散に伴う易焼結化で最適焼成条件よりもやや過焼成の状態に移行したため密度の低下が起こったものと考えられる。

Fig. 2. SEM micrographs of (1-x)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics with or without additive. (A) $x=0$ unmodified, (B) $x=0$ 0.1 wt% SiO₂, and (C) $x=0$ 0.2 wt% SiO₂.

Fig. 3. SEM micrographs of (1-x)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics with or without additive. (A) $x=1$ 0.5 wt% MnO₂, and (C) $x=1$ 0.7 wt% MnO₂.

3・2 添加物の種類, 添加量と磁器の微構造

(1- x)BZT- x BZN 系磁器の微構造に及ぼす添加物の種類と添加量の影響を Fig. 2, 3 に示した. 添加物を加えない基本組成 ($x=0$) である亜鉛タンタル酸バリウムの結晶粒径は Fig. 2 (A) に示したように $0.5 \sim 1.7 \mu\text{m}$ と細かく結晶粒成長は抑えられている. 一方, 亜鉛ニオブ酸バリウム ($x=1$) 基本組成の結晶粒径は Fig. 3 (A) に示したように $5 \sim 50 \mu\text{m}$ と粗く結晶粒成長をしている. この基本組成に対し添加物を加えて理論密度に対する相対密度が 96% 以上を示した磁器表面の SEM 写真を SiO_2 の添加については Fig. 2 (B), (C) に, MnO_2 の添加については Fig. 3 (B), (C) に示した. Fig. 2 (B), (C) より明らかなように, $0.1 \sim 0.2$ 重量% の SiO_2 添加によって結晶粒径は $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の大きさで比較的均一に粒成長し, 粒界が無添加のものより明瞭となっている. 一方, $0.5 \sim 0.7$ 重量% MnO_2 の添加によって Fig. 3 (B), (C) に示したように, 複雑な形状の結晶が生成した.

焼結助剤として加えた SiO_2 と MnO_2 添加物の挙動

と物性改善効果との関係を調べるため, 電子線マイクロアナライザ EPMA-C1 を用いて (1- x)Ba($\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ + w 重量% 添加物系磁器の元素分析とりわけ, SiO_2 と MnO_2 添加物の面分析を行った. Fig. 4 (A), (B) は $x=0$, $w=0.2$ の SiO_2 について Fig. 5 (A), (B) は $x=1$, $w=0.9$ の MnO_2 について 2 次電子像 (A) とコンテンツマッピング (B) の結果を示す. SiO_2 の添加量が少ないので Si の存在する場所が結晶粒界か結晶粒内か確定することは困難であるが Fig. 4 (B) の結果によると Si が数 μm の粒または環状ような所で局在していることが分かった. 特に, 気孔の位置と類似している所に観察されるので珪酸塩系でよくみられる粘性あるガラス質の生成が焼結を促進していることが考えられるが, さらに SiO_2 の量を増加した今後の研究で明らかにする必要がある. 一方, MnO_2 の添加は添加量が多いこともあって Mn 元素は局在することなく比較的均一に分布していることが Fig. 5 (B) の結果から分かった.

3・3 添加物の種類, 添加量と誘電的性質

Fig. 4. (A) Secondary electron image and (B) area analysis for (1- x)Ba($\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics with $x=0$ and 0.2 wt% SiO_2 . Marker on photomicrographs=10 μm .

Fig. 5. (A) Secondary electron image and (B) area analysis for (1- x)Ba($\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics with $x=1$ and 0.9 wt% MnO_2 . Marker on photomicrographs=10 μm .

Table II. Effect of additives and calcining conditions on dielectric properties of (1-x)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics.

Sample Nos.	Resistivity ρ ($\Omega \cdot m$)	Relative dielectric constant*, ϵ	Dissipation factor, $\tan \delta^*$	Temperature coefficient of ϵ , τ_ϵ (ppm/°C)**
1	2.1×10^8	15.0	0.23	
2	1.6×10^8	13.2	0.01	
3	8.7×10^7	14.3	0.20	
4	1.1×10^8	13.5	0.10	
5	2.9×10^8	28.9	0.0004	58.1
6	3.1×10^9	28.1	0.0005	143.9
7	4.1×10^8	12.2	0.019	
8	5.7×10^8	12.2	0.013	
9	4.3×10^8	12.0	0.018	
10	4.7×10^8	11.7	0.026	
11	2.4×10^9	28.9	0.0006	41.3
12	2.4×10^9	28.0	0.0006	-160.4
13	1.2×10^{10}	21.2	0.07	
14	5.4×10^8	24.2	0.14	
15	4.4×10^8	18.6	0.04	
16	3.5×10^8	20.6	0.16	
17	2.5×10^7	17.3	0.013	
18	2.1×10^7	18.1	0.009	
19	2.5×10^7	20.2	0.013	
20	6.4×10^7	22.0	0.021	
21	1.6×10^{12}	38.6	0.0002	66.9
22	1.9×10^{12}	38.9	0.0002	18.5
23	2.4×10^9	39.9	0.0001	-54.9
24	2.2×10^9	41.3	0.0006	-32.6
25	2.8×10^9	39.8	0.0011	-49.5
26	1.6×10^{12}	41.4	0.0013	-42.1
27	1.0×10^{12}	38.5	0.0004	-132.3
28	8.7×10^{11}	39.6	0.0001	-291.8
29	4.7×10^{11}	40.0	0.0001	-97.8
30	8.7×10^{11}	41.6	0.0001	-157.3
31	1.9×10^{12}	42.0	0.0006	-263.6
32	1.7×10^{12}	42.2	0.0001	-181.0

Note: * Measuring frequency was at 1 MHz, ** Variation of ϵ with temperature from -40° to 80°C was measured at frequency of 10 kHz.

(1-x)BZT-xBZN 系の低周波数 (1 MHz) において誘電的性質に及ぼす添加物の種類と添加量および仮焼回数の効果を Table II に示した。Table II から明らかなように基本組成に対する MnO₂ の添加は組成 $x=0$, 0.5 の試料では比誘電率と誘電正接の向上に対して効

Fig. 6. Temperature dependence of resonant frequency for the composition (1-x)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃+0.1 wt% SiO₂ ($x=0$).

果が小さく、組成が $x=1$ の試料では添加量と共に密化が進み比誘電率が (38.6 から 41.4 に) 増加し、誘電正接も少し大きくなった。一方、SiO₂ の微量 (0.1~0.2 wt%) 添加は焼結密度の向上からも分かるように比誘電率と誘電正接の向上に対して顕著な効果があり、 $x=0$ 組成で 0.1 重量 % SiO₂ 添加のとき 1 MHz の周波数で最大値 28.9 と誘電正接の最小値 0.0004 が得られた。また、MnO₂ の添加は抵抗率の向上に対していずれの基本組成においても効果がなく、他方、SiO₂ の添加では $x=0$ 組成に対し抵抗率を 1~3 桁向上する効果があった。1 MHz の低周波数で比誘電率の大きい値を示した試料についてマイクロ波周波数における誘電的性質を測定した。その結果を Table III に示した。また、 $x=0$ 組成に対し SiO₂ を微量添加した誘電体磁器の共振周波数の温度変化は Fig. 6 に示したように極めて小さい。共振周波数の温度係数 (τ_f) は -40°C から 80°C の温度範囲で -3.3 ppm/°C であった。このように基本組成に SiO₂ を 0.1~0.2 重量 % 添加することにより、一回の仮焼と本焼成で約 13 GHz のマイクロ波周波数において比誘電率 ($\epsilon=26.2$) と品質係数 ($Q=7500 \sim 7400$) が大きくさらに共振周波数の温度係数 ($\tau_f=-3.3$ ppm/°C, 温度範囲 -40~80°C) が小さい、マイクロ波回路の小形化に適した優れた特性をもった誘電体磁器の得られる

Table III. Effect of additives and calcining conditions on dielectric properties of (1-x)Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-xBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics at microwave frequencies.

Sample Nos.	Composition x	Additive (wt %)	Calcining (times)	ϵ at f_0	Q at f_0	Resonant frequency, f_0 , (GHz)	Temperature coefficient τ_f , ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)
1	0	None	1	15	2200	14.093	1.96
5	0	0.1SiO ₂	1	26.2	7500	12.948	-3.3
6	0	0.2SiO ₂	1	26.2	7400	13.265	
11	0	0.1SiO ₂	2	25.9	5200	13.456	
12	0	0.2SiO ₂	2	25.8	6000	13.231	-1.51
27	1	None	2	37.9	2400	11.028	4.73
28	1	0.1MnO ₂	2	38.3	3500	11.010	
29	1	0.2MnO ₂	2	41.3	3400	10.980	
30	1	0.5MnO ₂	2	42.9	3000	10.842	3.41
31	1	0.7MnO ₂	2	42.6	3300	10.528	
32	1	0.9MnO ₂	2	43.3	2700	10.483	1.16

ことが分かった.

4 結 論

$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系組成に対し MnO_2 または SiO_2 を添加変性した磁器の焼結性と誘電的性質に及ぼす添加物の効果を調べ次の結論をえた.

(1) $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系基本組成の焼結性と誘電的性質の向上に対する MnO_2 の添加効果は小さく, SiO_2 の微量 (0.1~0.2 重量%) 添加が易焼結化, 高密度化と誘電特性の向上に顕著な効果のあることがわかった.

(2) $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + 0.1 \text{ wt\% SiO}_2$ 組成の 1100 °C で 6 時間の 1 回仮焼粉体から 1450 °C 12 時間の焼成によってマイクロ波 (約 13 GHz) で比誘電率 ($\epsilon = 26.2$) と品質係数 ($Q = 7500$) が大きく, 共振周波数の温度係数が小さく ($\tau_f = -3.3 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$) マイクロ波回路の小形化に好適な誘電体磁器の得られることがわかった.

(平成 5 年 6 月 22 日 日本材料学会第 66 回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 小林禧夫, 田中周三, 電子通信学会論文誌, **59**-B, 223 (1976).
- 2) 小林禧夫, 吉田信一郎, エレクトロニク・セラミクス, **10**, 23 (1979).
- 3) 河島俊一郎, 西田正光, 上田一朗, 大内 宏, 早川 茂, 第 1 回強誘電体応用会議予稿集, 19-F-6, 94 (1977).
- 4) S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, H. Ouchi and S. Hayakawa, Proc. 1st Meeting on FMA, 293 (1978).
- 5) S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc., **66**, 421 (1983).
- 6) 小林禧夫, エレクトロニク・セラミクス, **19**, 20 (1988).
- 7) 西川敏夫, 横河・ヒューレット・パッカード, セミナ・テキスト, **6** (1988).