

積層セラミックコンデンサ用材料のナノサイズ化とシート成形に関する研究 —KCl 熔融塩法による微細な Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 粉末の合成—

片山 恵一*

Preparation of Nanosize Powder and Its Sheet Forming for Multilayer Capacitors —Preparation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Fine Powder by KCl Molten Salt Method—

by

Keiichi KATAYAMA

(received & accepted)

Abstract

Single-phase Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (BST) fine powder was successfully prepared at 800-1000°C by the KCl molten salt method. The particle size and shape of the powder largely depended on the preparation temperature, and fine spherical powder having a particle size of 0.3 μm was obtained. BST ceramics of 90 % density or higher were easily fabricated from the powder by firing at 1300-1500°C. The dielectric properties of these ceramics were measured from -60 to 50°C at 1kHz, and the maximum dielectric constant was obtained near the Curie temperature. These results indicate that the powder prepared using this method is suitable for producing a thick film of BST. The preparation of nanosized BST powder and a thick film using the powder will be carried out next.

Keywords: Molten salt method, Barium strontium titanate, Powder preparation, Dielectric property

1. 緒言

近年、携帯電話・パソコン等の電子デバイスの著しい小型化・高性能化に伴い、誘電体材料には微細で均一な組成の高純度粉末が求められている。誘電体材料の中でもチタン酸ストロンチウムバリウム (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃、以下 BST と表示する)は誘電率が大きく、キュリー温度のコントロールが可能であることから、コンデンサ・センサー・メモリなど、様々な用途が期待されている¹⁻³⁾。そのため、各種合成法による BST 微粉末の合成が盛んであるが、中でもゾルゲル法は微細で均質な粉末の合成が可能であることから、研究報告例が多い²⁾。しかし、アルコキシド法は原料が高価であることから、実用化に関しては未だ十分な検討はなされていないのが実情であり、現在でも工業的には共沈法によって BST 微細粉末が合成されている。しかし、共沈法による粉末合成は組成制御が難しい。そこで、ここでは組成制御が容易な熔融塩法に着目した⁴⁾。熔融塩法は、低温・短時間で粉末合成が可能であることに加えて安価な原料を使用が可能であることから、これまでも様々な電子セラミックス用粉末の合成方法として利用されている^{5,6)}。

本研究では、積層セラミックコンデンサ用材料のナノサイズ化とシート成形への影響を明らかにすることを目的として、まず、セラミックコンデンサ用材料としてチタン酸ストロンチウムバリウム (BST) に着目し、

微細な BST 原料を合成した。なお、熔融塩としては KCl を選択して BST 粉末の合成を試み、得られた BST 粉末を用いて焼結体を作製し、その誘電特性を評価した。

2. 実験方法

出発原料として、純度が 3N の炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、および酸化チタンを用いた。これらの原料を所定組成となるように秤量し、エタノールを用いて湿式混合した後 100°C で乾燥し、再度粉砕した。その後、粉砕物に対して質量比で 1~10 倍の KCl を加えて乾式混合した。混合粉末をアルミナるつぼに入れ、800~1000°C にて 0.1-10h 加熱した後、熱水にて洗浄し、生成物を得た。なお、洗浄は洗浄液中に Cl⁻イオンが確認できなくなるまで繰り返したが、Cl⁻イオンの確認には硝酸銀水溶液を用いた。得られた粉末の生成相を粉末 X 線回折法 (XRD) にて同定し、微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。また、得られた粉末を再度乾式にて粉砕後成形し、98MPa にて等方加圧後、1300~1600°C にて 1~3h 焼成した。得られた焼結体の密度を測定した後、焼結体の誘電特性を測定するため、試料表面を耐水ペーパーで研磨後、両面に In-Ga 電極ペーストを塗布し、LCR インピーダンスメータを用いて -80~50°C の温度雰囲気において誘電率を測定した。

* 工学部 応用化学科 教授

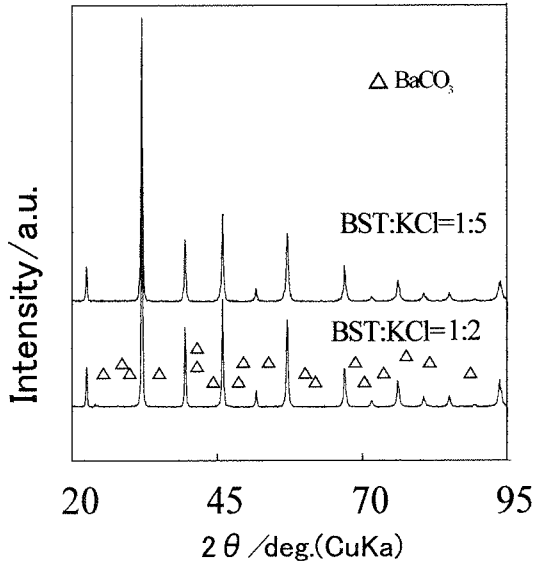


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ powder prepared at 800°C for 1 h. The ratio of salt to mixtures was 2:1 and 5:1.

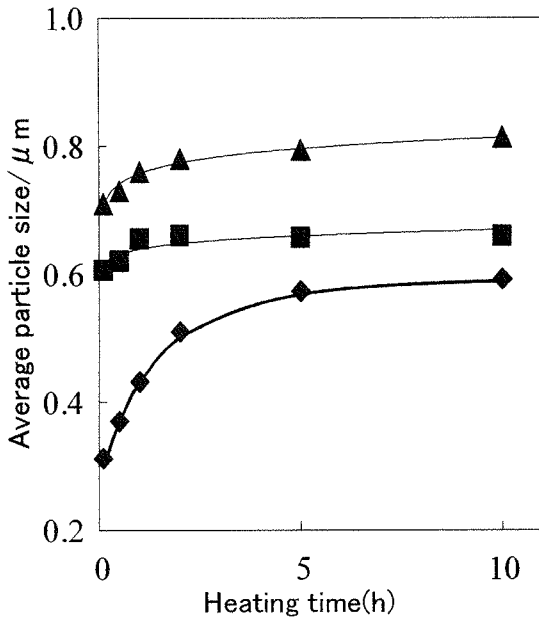


Fig. 2 Average particle sizes of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ powders prepared at 800°C (◆), 900°C (■) and 1000°C (▲) for 0.1 to 10 h. The weight ratio of salt to mixture was maintained to be 5:1.

3. 結果と考察

図 1 は、BST 組成の原料に対して、2~5 倍の KCl を混合し、1 時間加熱した場合に得られた粉末の生成相である。ここでは 5 倍量の KCl を用いた場合の結果を示しているが、KCl が 3 倍以上であれば、単相の BST 粉末が生成した。一方、2 倍以下の場合には BaCO₃ が不純物相として確認される。これは溶融塩量が少ないために、原料中の炭酸バリウムが未反応のまま残存している結果である。

図 2 は、BST に対して 5 倍の KCl を用い、800~1000°C に加熱して作製した試料の平均粒径である。平均粒径は加熱温度が高いほど、また加熱時間が長いほど大きくなるが、加熱時間を 5 時間以上にしても粒径は殆ど変化していないことがわかる。また、例えば加熱温度が 800°C の場合に得られる粉末の粒径は 0.3~0.6 μm、また 900

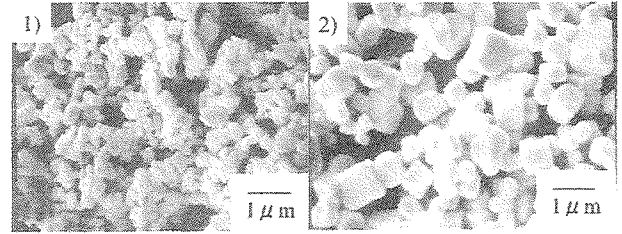


Fig. 3 SEM photographs of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramics prepared at 1) 800°C or 2) 900°C for 1 h. The ratio of salt to mixture was maintained to be 5:1.

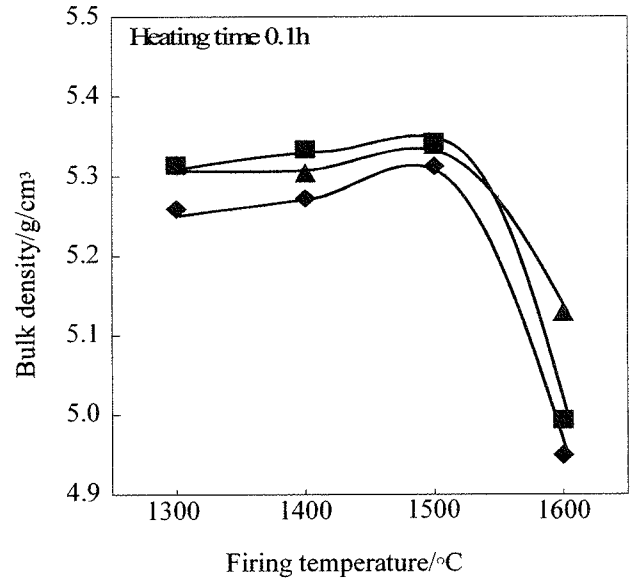


Fig. 4 Bulk density of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramics fired at 1300 to 1600°C for 2 h. The powders prepared at 800°C (◆), 900°C (■) and 1000°C (▲) were used.

°C、1000°C の場合にはそれぞれ 0.6~0.7 μm、0.7~0.8 μm であり、加熱温度と加熱時間を変えることによって、BST 粉末の粒径を変えることが可能であることが見出された。

図 3 は、図 2 で得られた粉末のうち、800°C、および 900°C で 0.1 時間加熱して得られた粉末写真である。800°C の場合は自形を呈しておらず、微細粒子が凝集しているのに対して、900°C の場合の粒子は立方体であり、ペロブスカイトの自形を呈していることが分かる⁷⁾。なお、加熱温度が 1000°C の場合の粒径は図 2 に示した 900°C の場合の粉末に比べて若干大きいもの、やはり立方体形状であった。

図 4 は、800~1000°C で 0.1 時間加熱して得られた粉末を用い、1300~1600°C にて 1 時間焼成した場合のかさ密度である。焼成温度に係わらず、900°C にて得られた粉末を用いた方が密度は向上する。特に 1500°C で焼成した場合には、相対密度が 95% を超える緻密な焼結体が得られている。なお、1600°C 焼成時の密度が大きく減少しているが、これは液相が生成したためであり、以降は焼成温度を 1500°C 以下とした。

図 5 は、温度 900°C にて反応時間を 0.1、1.0 および 5.0 時間と変えて得られた粉末の成形体を、1300°C にて 2 時間焼成した焼結体の微細構造である。焼成時間が 0.1 時間の場合の粉末から得られる焼結体には、自形を呈する粒子が認められる。また、ほとんど粒成長しておらず、その粒子間隙に若干の空孔が認められるものの、大きな空孔は生成していない。それに対して、1.0 時間の加熱で得られた粉末の場合には、粒界が不鮮明になると共に粒子間隙の空孔が認められるようになり、加熱時間を 5 時間にした場合には焼結が進んで粒

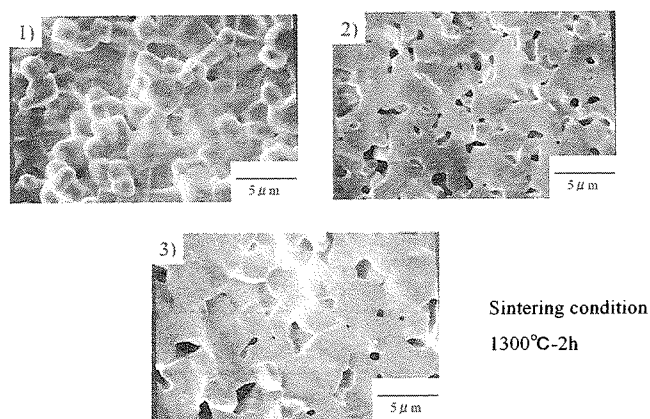


Fig. 5 Microstructures of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ceramics prepared by using the powders produced at $900^\circ C$ for 1) 0.1h, 2) 1.0h, and 3) 5.0h.

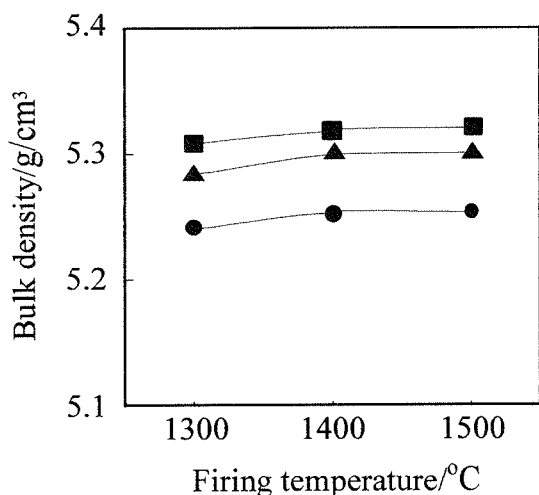


Fig. 6 Bulk density of of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ceramics fired at 1300 to $1500^\circ C$ for 1h(●), 2h(▲) and 3h(■). The powders prepared at $900^\circ C$ for 0.1h.

界は不明瞭になり、空孔は大きく成長していることが分かる。

図 6 は $900^\circ C$ にて 0.1h 加熱して得られた粉末を用い、 $1300\sim 1500^\circ C$ にて 1~3 時間焼成した焼結体の密度である。密度に及ぼす焼成温度の影響は少なく、焼成条件に係わらず、かさ密度が 90%以上の焼結体が得られている。一方、密度におよぼす焼成時間の影響は少なく、焼成時間を 2 時間とした場合の密度が最大になっている。

図 7 は、図 6 に示した焼結体のうち、最も大きな密度が得られた 2 時間焼成した焼結体の誘電率である。 $1400^\circ C$ 、または $1500^\circ C$ で焼成した試料は $-45^\circ C$ 付近で 30000 を超える誘電率を示しているが、 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ のキュリー温度は約 $-45^\circ C$ であることから⁸⁾、目的とした所望組成の BST 化合物が生成していることが明らかになった。

4. 結 言

KCl を用いた熔融塩法により $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 粉末を合成し、得られた粉末の焼結性や誘電特性を評価した。その結果、 $800\sim 1000^\circ C$ で合成した粉末はすべて単相の BST であり、 $1300^\circ C$ にて焼成することにより、かさ密度が 90%を超える焼結体を得られた。さらに、得られた緻密な焼結体のキュリー温度における誘電率はこれまで報告されている値と同等であることが見出された。

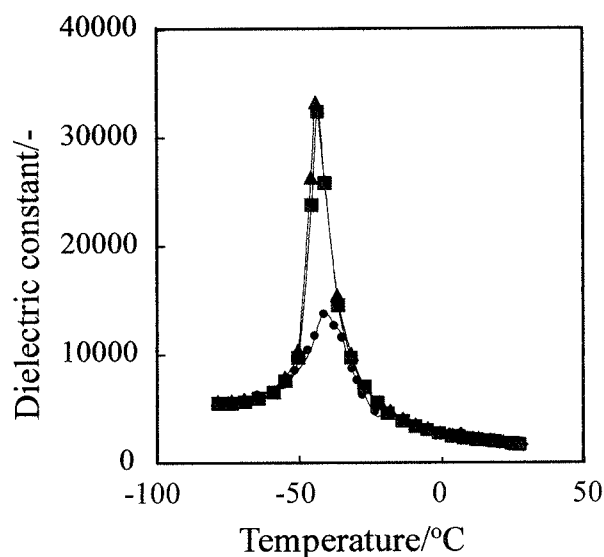


Fig. 7 Dielectric constants of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ceramics fired at $1300^\circ C$ (●), $1400^\circ C$ (■), and $1500^\circ C$ (▲) measured at 1 kHz.

今後は、ここで得られた結果を踏まえてナノサイズ粉末の BST を合成してその厚膜化に取り組み、所望の積層コンデンサ用シート作製に向かって邁進する所存である。

謝 辞

本研究の一部を遂行するにあたり、東海大学工学部研究教育補助金の交付を受けました。ご援助に対してここに感謝致します。また、分析等でご便宜を賜りました教育支援センター技術支援課平方和則技師補、新井秀一技術員、ならびに実験及びデータ整理にご協力頂いた東海大学大学院生西尾政徳氏(現在柘放電精密加工研究所)に篤く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) F. Tcheliabou, H.-S. Ryu, C.-K. Hong, W.-S. Park, S. Baik, On the microstructure and optical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ films, *Thin Solids Films*, **299**(1997) 14-17.
- 2) O. K.Sharma, V. V. Varadan, V. K. Varadan, Porous behavior and dielectric properties of barium strontium titanate synthesized by sol-gel method in the presence of triethanolamine, *Chem. Mater.* **12**(2000) 2590-2596
- 3) G. Brankovic, Z. Brankovic, M. S. Goes, C. O. Pavia-Santos, M. Cilense, J. A. Varela, E. Longo, Barium strontium titanate powders prepared by spray pyrolysis, *Mater. Sci. Eng. B*, **299**(1997) 115-118.
- 4) T. Kimura, T. Yamaguchi, Morphology control of electronic ceramic powders by molten salt synthesis, "Ceramic Powder Science" edited by G.L. Messing, K. S. Mazdiyasi, J. W. McCauley, R. A. Haber(The American Ceramic Society In., Ohio, 1987), p. 169-177.
- 5) K. Katayama, Y. Azuma, Y. Takahashi, Molten salt synthesis of single-phase $BaNd_2Ti_4O_{12}$ powder, *J. Mater. Sci.*, **34**(1999) 301-305.
- 6) K. Katayama, M. Abe, T. Akiba, Preparation of

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ powder by molten salt method, *Ceramics International*, **15**(1989) 289-295.

- 7) C. Fu, C. Yang, H. Chen, Y. Wang, L. Hu, Microstructure and dielectric properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ceramics, *Mater. Sci. Eng. B*, **119**(2005) 185-188.
- 8) H. V. Alexandru, C. Berbecaru, A. Ioachim, M. I. Toacsen, M. G. Banciu, L. Nedelcu, D. Ghetu, Oxides ferroelectric (Ba,Sr)TiO₃ for microwave divices, *Mater. Sci. Eng., B*, **109**(2004) 152-159.