

平坦な誘電率-温度特性を持つ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 傾斜セラミックスの作製

太田敏孝・阿部裕一・平下恒久・宮崎英敏・引地康夫*・鈴木久男**

名古屋工業大学工学部附属セラミックス研究施設, 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

*名古屋工業大学工学部材料工学科, 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

**静岡大学工学部物質工学科, 432-8561 愛知県浜松市城北 3-5-1

Flat Profile of Permittivity vs Temperature for Graded $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ CeramicsToshitaka OTA, Yuichi ABE, Tsunehisa HIRASHITA, Hidetoshi MIYAZAKI,
Yasuo HIKICHI* and Hisao SUZUKI**

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507-0071

*Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555

**Department of Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi 432-8561

Graded $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) ceramics, which had a continuously varying graded composition from one surface toward the other of the specimen, were examined with respect to their dielectric property. Specimens were prepared by sintering superposed layers of green compacts of BST solid solutions with different values of x . The electric relative permittivity of a single-phase BST ceramic showed a peak at the Curie temperature, which shifted to lower temperatures with increasing x . On the other hand, the profile of relative permittivity vs temperature of the graded BST ceramic experienced a linear characteristic. Furthermore, its slope could be controlled by changing the volume fraction of each layer. The relative permittivity was $4000-5500 \pm 5\%$ in the temperature range from 30 to 110°C .

[Received June 26, 2000; Accepted November 13, 2000]

Key-words: Functionally graded materials, Capacitor, Permittivity, Barium titanate, Strontium titanate

1. 緒 言

チタン酸バリウムは、コンデンサー材料として現在広く用いられている。しかし、その誘電率はキュリー点において鋭いピークを示し、温度依存性が非常に大きい。したがって、実用上は Ba の位置を Sr などのシフター剤や、Ca などのデプレッサ剤を添加して置換固溶することにより、キュリー点を室温付近まで低下させるとともに、そのピークをブロードにして温度依存性を低減させることが行われている。また、低温側及び高温側にピークを有する二つの成分を複合することによって、誘電率-温度特性の平坦化が図られている。その応用として、最近ではコアシェル構造を形成させることにより、例えば X7R 規格 ($-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}$ の範囲で容量変化が $\pm 15\%$ 以内) が達成されている¹⁾。更に、異なった温度にピークを有する多成分の複合体からなる試料では、誘電率-温度特性はより全体に広がり、温度依存性の全くない特性が期待できる。しかし、このような複合の場合、焼結時間が長くなると原料粉体同士が互いに反応して単一相の固溶体を形成しやすいため実用的ではない。

一般に複合体の誘電率は、(1)式の対数則で表される。また、下限と上限を表す平板の直列及び並列モデルとして、(2)式及び(3)式がある²⁾。

$$\log \epsilon' = \sum v_i \log \epsilon'_i \quad (1)$$

$$1/\epsilon' = \sum v_i/\epsilon'_i \quad (2)$$

$$\epsilon' = \sum v_i \epsilon'_i \quad (3)$$

ここで、 ϵ'_i 及び v_i は、各相の比誘電率及び体積分率を表す。著者らはこの上限を表す並列モデルに着目し、組成の少しずつ異なる $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) 固溶体を順次積層して、すなわち、一つの試料中で組成を端から端に傾斜させることにより、

多成分系の複合体を作製した。この方法では各組成はある程度の厚みを有するため、比較的長時間の焼成によっても均質化による単一の固溶体は形成されなかった。その結果、(3)式からの計算値と一致して高い比誘電率で、しかも、端成分のキュリー点間の温度範囲において、比誘電率はピークではなく直線的な温度特性を示すことを見いだした。しかし、各単一組成のピークの形が異なっていたため、比誘電率-温度特性はある傾きを示した³⁾。本実験では、各組成の比誘電率のピークの大小に合わせて、各層の体積分率を変化させ、傾きのない平坦な温度特性を得ることを試みた。

2. 実験方法

出発原料として、共立窯業原料製チタン酸バリウム (KYORIX BT-HP3) 及びチタン酸ストロンチウム (KYORIX ST-HP1) を用いた。これらを、 $x=0 \sim 0.5$ まで 0.02 ごとの割合で組成を変化させ、自動乳鉢中にて湿式混合、 100°C にて乾燥、バインダーとしてポリビニルアルコールを 5 mass% 添加し、造粒した後、30 mesh のふるいを通して成形粉末試料とした。これを所望の量、 $12\phi \times 0.3 \sim 2 \text{ mm}$ の円板に 10 MPa で一軸加圧し、順次積層した後、15 MPa にて最終的に加圧した。 450°C にてバインダーを焼成除去後、更に 100 MPa にて CIP 成形を行い、 1325°C にて 2 h、酸素気流中にて焼結した。得られた試料を約 $8 \times 8 \times 5 \sim 20 \text{ mm}$ の角柱状に加工し、電極として銀ペースト (エヌ・イーケムキャット製, A-2735) を各単一組成が並列になるように塗布した。また、角柱状試料を電極面に対して垂直方向にカットした三角柱状試料も作製した。これら試料について LCR メーター (YHP 製, HP-4284A) を用いて交流 2 端子法、周波数 1 kHz で室温から 180°C の範囲で誘電率及び $\tan \delta$ の測定を行った。

3. 結果及び考察

図1は、 $x=0\sim0.5$ まで0.02ごとに組成を変化させた26種の単一組成試料及びそれら26種すべて積層した傾斜試料（大きさ約 $8\times8\times12$ mm, 電極面積約 100 mm^2 , 電極間距離約8 mm）の比誘電率及び $\tan\delta$ の温度特性を示す。なお、図中には、単一組成のデータは見やすいように、一つおきの0.04ごとのデータを示してある。既報と同様に³⁾、傾斜試料の比誘電率(●)は各単一組成のデータ(●)から(3)式により計算した結果(○)と一致して、室温から $x=0$ 組成のキュリー点である約 140°C の温度範囲においてはほぼ直線的な温度特性を示した。また、 $\tan\delta$ に関しては、低温側では傾斜試料の値が最も高かったが、高温側では単一組成の試料全般に見られた急激な増大が低く抑えられていた。

各単一組成の比誘電率は、BTリッチ側ではより鋭いピークを、STリッチ側ではよりブロードなピークを示し、それぞれの比誘電率-温度特性の曲線の形が少しずつ異なっていたため、全部を積層した傾斜試料では、温度に対してある傾きを示したと考えられた。そこで、比誘電率が高いSTリッチ側程、体積分率が小さくなるよう、すなわち、体積分率も傾斜させることによって比誘電率-温度特性の平坦化を試みた。体積分率を変える方法としては、(A) 作製した傾斜試料を斜めにカットする方法、及び、(B) 各単一組成の層の厚みを少しずつ変える方法、の二通りの方法を行った。

図2は、前述の26層からなる傾斜試料について、STリッチ側の割合が少なくなるように電極面に対して垂直方向に順次斜めにカットする(A)の方法による比誘電率-温度特性の変化を示す。ここで電極は図中に示すように三角柱の両底面となり、電極間距離は変化していない。対角線を越えて、 $x=0.5$ 及び0.48組成の部分で切断した試料(▲)において、ほぼ平坦な

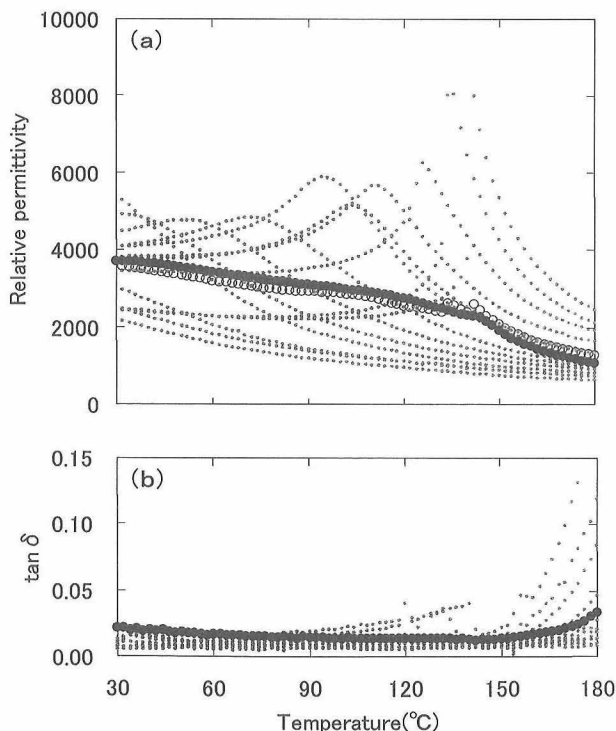


Fig. 1. (a) Relative permittivity vs temperature and (b) $\tan\delta$ vs temperature for single-phase BST ceramics (●) and graded BST ceramics (●, ○). Open circle indicates the profile calculated by Eq. (3).

温度特性が得られた。この場合、室温から 125°C までの温度範囲で比誘電率の変化は5%以内となった。なお、この斜めにカットする方法に依れば、比誘電率の温度係数を、その場の単純な加工によって任意に変化させることが可能であり、実用上興味深い材料と考えられる。

図3は、厚みを傾斜させる方法(B)により作製した試料の比誘電率-温度特性の結果を示す。簡単のため、BSTの組成

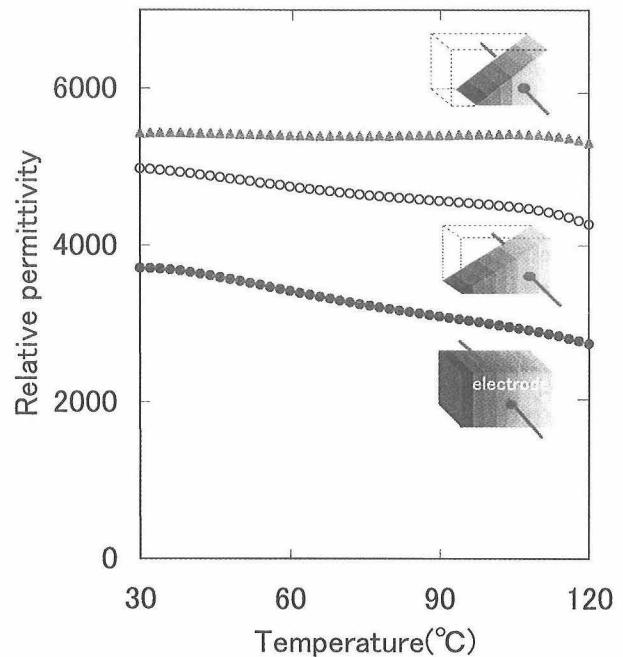


Fig. 2. Relative permittivity vs temperature for cut graded BST ceramics.

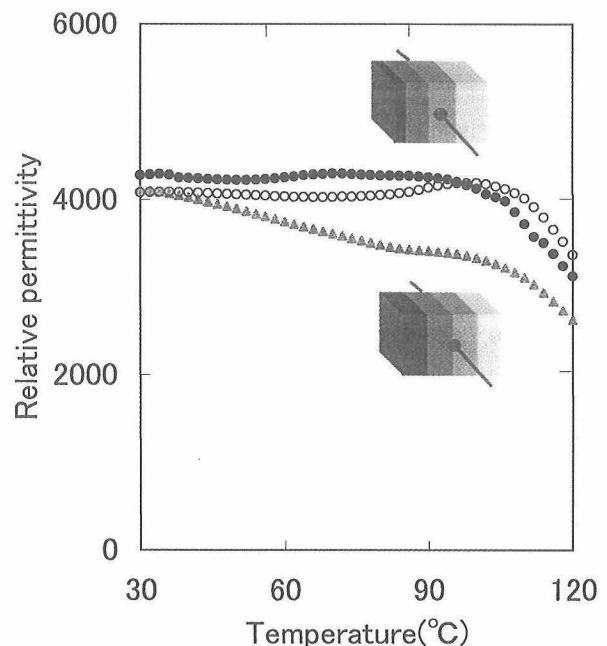


Fig. 3. Relative permittivity vs temperature for graded BST ceramics with a constant volume fraction (▲) and graded volume fractions (●, ○). Open circle indicates the profile calculated by Eq. (3).

Table 1. Compositions of Graded BST Ceramics in Fig. 3

Composition	X =	0.40	0.36	0.32	0.28	0.24	0.20	0.16	0.12
(▲) Constant V_i =					0.125				
(●, ○) Graded V_i =		0.023	0.047	0.078	0.109	0.14	0.171	0.202	0.233

は、ピークの鋭い $x=0.1$ 以下と、ピークが測定範囲を超える $x=0.4$ 以上を除いた $x=0.12\sim0.4$ まで0.04ずつ変化させた8相(表1)を選び、傾斜試料(大きさ約 $8\times8\times9$ mm, 電極面積約70 mm², 電極間距離約8 mm)を作製した。各組成に対する体積分率は、単一組成の温度特性を基に種々の値を設定して計算した結果、室温から $x=0.12$ 組成のキュリ一点である約110°Cまでの温度範囲ではほぼ平坦な温度特性が得られると予想された表に示す値を用いた。その結果、体積分率が一定の場合、比誘電率はある傾きをもって変化した(▲)のに対し、体積分率も傾斜した試料では、比誘電率は(3)式による計算結果(○)と一致してほとんど平坦となり(●), その変化は5%以内であった。この方法を用いて、更に広い組成範囲の傾斜試料を作製することにより、広い温度範囲で平坦な温度特性が得られることが期待でき、本方法は新しい誘電率-温度特性の制御

法として非常に有用であると結論できた。

謝 辞 本研究の一部は、平成10年度文部省科学研究費補助金、特定領域研究(A)(2), No. 10123213の助成を受けて行われたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- 1) Yamamoto, T., *New Ceramics*, 11[5], 33-38 (1998) [in Japanese].
- 2) Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1976) pp. 913-74.
- 3) Ota, T., Tani, M., Hikichi, Y., Unuma, H., Takahashi, M. and Suzuki, H., "Ceramic Transactions, Vol. 100," Ed. by Nair, K. M. and Bhalla, A. S., Am. Ceram. Soc. (1999) pp. 51-60.