

ソルボサーマル固化法を用いた BaTiO₃ 系複合誘電セラミックスの低温作製に関する検討

Investigation of BaTiO₃-based Composite Dielectric Ceramics Prepared by Solvothermal Solidification Method in Lower-temperature Solution

山梨大工¹ ○上野 慎太郎¹, (B)服部 雅輝¹, (M2)三澤 克也¹, 村上 涼子¹,
藤井 一郎¹, 和田 智志¹

Univ. of Yamanashi¹, °Shintaro Ueno¹, Masaki Hattori¹, Katsuya Misawa¹, Ryoko Murakami¹,
Ichiro Fujii¹, Satoshi Wada¹

E-mail: sueno@yamanashi.ac.jp (S. Ueno)

BaTiO₃ は代表的な誘電材料であり、大容量の積層セラミックコンデンサ (MLCC) の主原料である。セラミックコンデンサの作製において誘電体の緻密化 (高温での焼結過程) は必須であるが、MLCC では電極層と交互積層した上で熱処理する必要があるが、温度によっては金属種に制限が生じるなど技術的な課題は多い。そこで我々は高温での物質拡散に頼らず、溶液を通じての物質拡散と化学反応を利用した低温の緻密化法、ソルボサーマル固化法を提案し、実際に 200°C 程度以下で 90% 以上の相対密度を有する BaTiO₃ セラミックスを作製している [1]。ここでは前駆体である TiO₂ ナノ粒子からなる成形体を Ba(OH)₂ 溶液中に浸漬し、ソルボサーマル条件下にて BaTiO₃ の生成を進行させることで、体積膨張によって成形体内部の空隙が埋まり緻密化が起こる。前駆体である TiO₂ ナノ粒子に他の機能性材料を混合すれば、BaTiO₃ をベースとする複合セラミック材料を作製でき、特性の改善や新たな機能の付与が可能になる。上で挙げた MLCC の電極も含め、化学的熱耐性の低い材料を組み合わせることで緻密体を作製できることが利点である。

一方で、低温にて生成する誘電体相の結晶性が低い、あるいはナノ粒子として生成することでサイズ効果の影響を受け比誘電率が低下するといったことが懸念される。ソルボサーマル固化法により得られた BaTiO₃ セラミックスは 100 kV/cm 以上の絶縁破壊電界を有しており、決して品質は低くないものの、比誘電率は $\epsilon_r \sim 680$ (1 MHz, r. t.) と低い。そこで前駆体の 10 nm 程度の TiO₂ ナノ粒子と 300 nm の BaTiO₃ ナノ粒子を混合してソルボサーマル処理を行い、BaTiO₃ セラミックスを作製することで誘電特性の改善を試みた。Figure 1 はソルボサーマル固化法にて得られた BaTiO₃ セラミックスの誘電特性と相対密度の関係を示している。BaTiO₃ の混合率が増加すれば、反応による体積増加率が減少するので相対密度が低下する。TiO₂ を使用する場合、理論上 100% 緻密な BaTiO₃ セラミックスを得るためには、前駆体の成形体の相対密度が 50% の場合、BaTiO₃ 混合率を 5 mol% (10 vol%) 以下にする必要がある (Figure 2)、これは複合セラミック材料においても混合比に同様の制約が生じることを意味する。本発表ではソルボサーマル固化法におけるこの混合比の上限を増加させ、更なる誘電特性向上が可能となる改善方法を提案する。

[1] Y. Hirose et al., *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 40, 239-242 (2015).

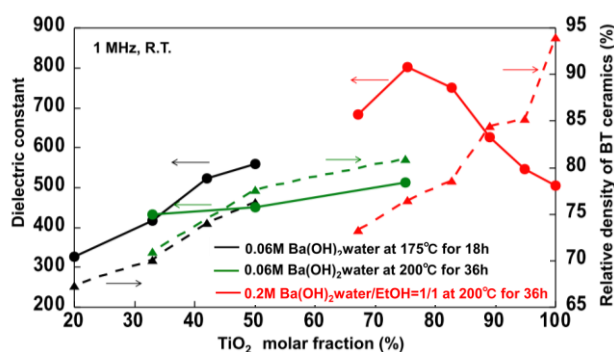


Figure 1 The variation of dielectric constant (at 1 MHz, r. t.) and relative density of BaTiO₃ ceramics prepared by the solvothermal solidification method from the TiO₂/BaTiO₃-mixed precursor compacts.

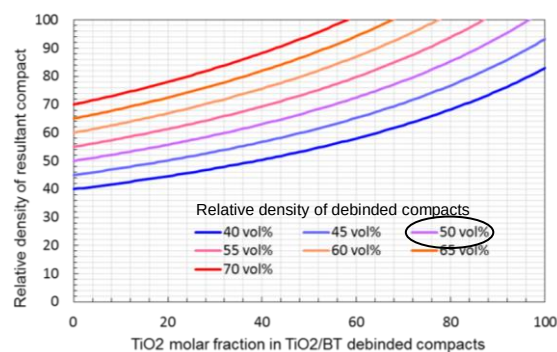


Figure 2 The theoretical relationship between TiO₂ molar fraction in TiO₂/BaTiO₃-mixed precursor compacts and the relative density of resultant BaTiO₃ ceramics.