

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760633

研究課題名（和文） エアロゾルデポジション法による強誘電体ナノ粒子セラミックスの作製とそのサイズ効果

研究課題名（英文） Size Effect of Nano-grained Ferroelectric Ceramics Fabricated by Aerosol Deposition Method

研究代表者

保科 拓也 (Hoshina Takuya)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：80509399

研究成果の概要（和文）：

エアロゾルデポジション法および二段階焼成法を用いて様々な粒径のBaTiO₃系セラミックスを作製し、誘電特性におけるグレインサイズ効果を明らかにした。純粋なBaTiO₃の場合、約1 μmの粒径において誘電率の極大を示すが、これはドメイン壁の効果と粒界の効果が重ね合わされた現象であることがわかった。また、次世代の誘電体材料として期待される(Ba,Ca)TiO₃やBa(Zr,Ti)O₃のサイズ効果についても検討を行ない、そのメカニズムを説明した。

研究成果の概要（英文）：

We demonstrated the grain size effect on the dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics fabricated by a two-step sintering method and aerosol deposition method. In the case of pure BaTiO₃ ceramics, the grain size effect, where the permittivity showed a maximum at around 1 μm, was interpreted as the superposition effect of domain-wall contributions and grain boundary effect. Moreover, the size effects of (Ba,Ca)TiO₃ and Ba(Zr,Ti)O₃ ceramics, which were expected to be next-generation dielectric materials, were also investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：強誘電体・サイズ効果・チタン酸バリウム・セラミックス

1. 研究開始当初の背景

近年、電子デバイスの小型化・高性能化に伴い、誘電体材料にはナノメートルオーダー

での構造制御や微細結晶の特性向上が求められている。特に、積層セラミックスコンデンサ（MLCC）では、小型・高容量化のため

に、誘電体層の厚みは年々減少し、これを構成するセラミックス粒のサイズも小さくなっており、次世代のMLCCにおいては粒径100 nm以下のナノ粒子セラミックスが使用されると期待されている。しかしながら、現在MLCCに用いられている強誘電体材料には、誘電特性が粒子サイズによって変化する、いわゆる「グレインサイズ効果」が存在することが知られている。MLCCの誘電体層の主原料であるチタン酸バリウム (BaTiO_3 , BT) セラミックスの誘電率は、約1 μm の粒径において極大を示し、それ以下の粒径では誘電率が急激に減少する。次世代のMLCC開発を前にサイズ効果が重大な問題であることは広く認識されており、その解明や解決策の提案が強く望まれている。

強誘電体の誘電特性は粒径の他に、欠陥や不純物濃度、結晶性、残留応力などの因子によって変化する。すなわち、本質的なサイズ効果を議論するためには、粒径以外の因子が無視できるようなナノ粒子セラミックスを作製することが不可欠であるといえる。しかしながら、一般的なセラミックス作製プロセスではこのような条件を満たす BaTiO_3 ナノ粒子セラミックスを作製するのが困難である。本研究では、エアロゾルデポジション (AD) 法を用いて BaTiO_3 系ナノ粒子セラミックスの自立膜を作製し、その評価を通してサイズ効果の解明を試みた。

2. 研究の目的

チタン酸バリウム (BaTiO_3) 系強誘電体関連物質の誘電特性におけるサイズ効果を解明することを目的とした。本研究では、エアロゾルデポジション (AD) 法を用いて通常の焼結では作製が困難なナノ粒子セラミックスを作製し、自立膜の状態での物性を評価した。 BaTiO_3 セラミックスにおける粒径とナノ構造と誘電特性の関係を明らかにすることで、同セラミックスのグレインサイズ効果の解明を試みた。また、純粋な BaTiO_3 に加え、CaやZrをそれぞれBa, Tiサイトに置換した系 ($(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) についてもサイズ効果の検討を行なった。

3. 研究の方法

本研究では、AD法および二段階焼成法を用いて、様々な粒径の BaTiO_3 系セラミックスを作製した。作製方法の概略を以下に示す。AD法では、原料として粒径300~500 nmの BaTiO_3 系微粒子を使用し、 SrTiO_3 単結晶基板上に厚さ30 μm 以上、グレインサイズ20 nm程度の厚膜を作製した。このとき、セラミッ

クス厚膜は基板から応力を受けた状態にあった。そこで、試料を600 $^{\circ}\text{C}$ で急速熱処理し、熱応力によって厚膜を基板から剥離し、自立膜の状態にした。また、得られた自立膜を700~1250 $^{\circ}\text{C}$ で再熱処理することにより、様々な粒径の試料を得た。一方、二段階焼成法では、原料として粒径100~300 nmの BaTiO_3 系微粒子を使用した。微粒子を冷間静水圧加圧成形法により成形後、様々な条件 (昇温速度, 最高温度, 保持温度) で焼成を行ない、様々な粒径を有するセラミックスを作製した。

得られたセラミックスについて、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて微構造を観察し、X線回折 (XRD) により結晶構造を評価した。また、試料に電極を形成して、誘電特性、強誘電特性を評価した。

1. 研究成果

(1) BaTiO_3 セラミックスのサイズ効果

一般的にAD法で作製した厚膜には非常に大きな応力 (> 100 MPa) が働いており、そのままサイズ効果の議論を行なうことは困難である。そこで本研究では、 SrTiO_3 基板上に堆積させた BaTiO_3 厚膜を熱処理により剥

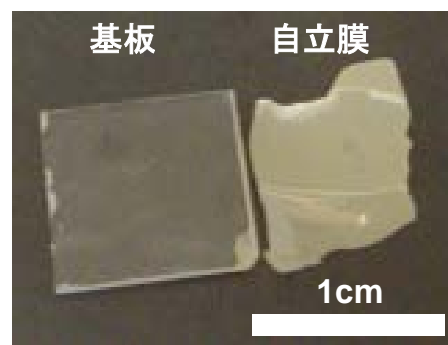


図1 AD法を用いて作製した BaTiO_3 ナノ粒子セラミックス。

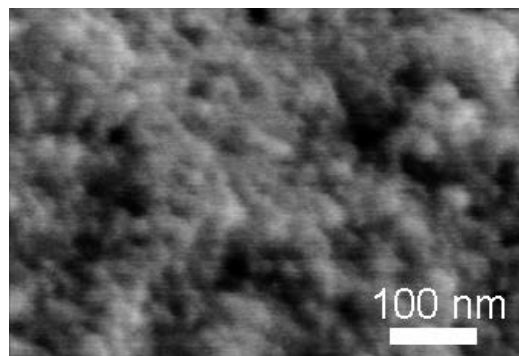


図2 BaTiO_3 ナノ粒子セラミックスのSEM像。

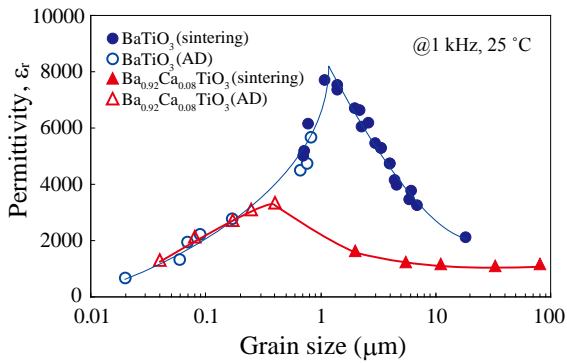


図3 BaTiO₃, Ba_{0.92}Ca_{0.08}TiO₃ セラミックスの誘電率の粒径依存性.

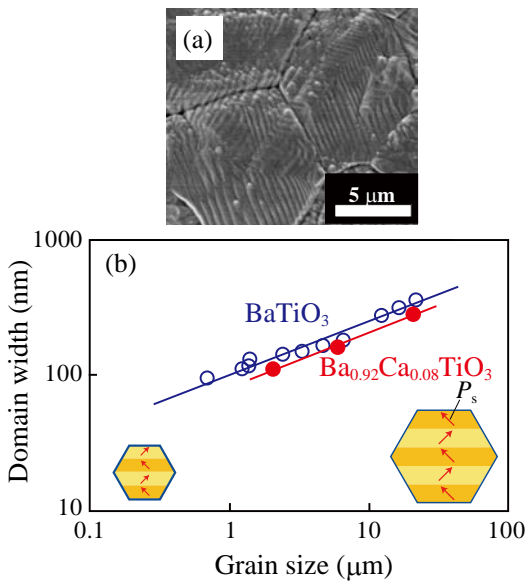


図4 粒径による90°ドメインサイズの変化.

離し、自立膜の状態にした (図1). また、得られた自立膜を 700~1250 °C で再熱処理することにより、自立膜の粒径を制御した. これらのプロセスにより、残留応力の影響を無視できる粒径 24~800 nmのナノ粒子セラミックスが作製できた (図2). また、二段階焼成法では、0.8~18 μmの範囲で粒径を制御したBaTiO₃セラミックスを作製した.

図3は、BaTiO₃セラミックスの誘電率の粒径依存性である. BaTiO₃セラミックスの誘電率は約1 μmの粒径において極大を示し、それ以下の粒径では誘電率が急激に減少することが確かめられた.

粒径1 μm以上で粒径の減少に伴い誘電率が増加する現象は、90°ドメイン壁の寄与の増大効果として理解される. すなわち、粒径の減少とともに、セラミックス粒内の90°ドメインのサイズが小さくなる (図4) が、同時に電界応答性の高い90°ドメイン壁の密度が大きくなるため、誘電率が大きくなるので

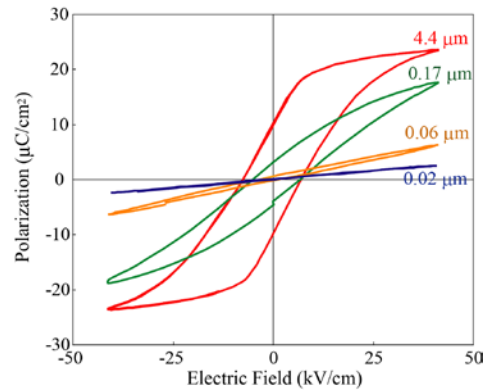


図5 BaTiO₃セラミックスの分極反転特性の粒径依存性.

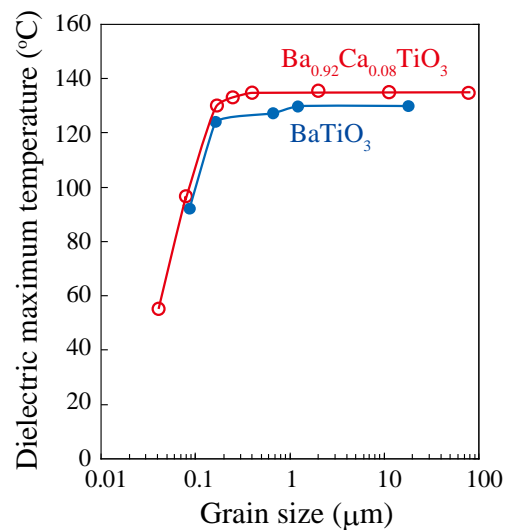


図6 粒径による90°ドメインサイズの変化.

ある.

一方、粒径1 μm以下でも引き続き90°ドメイン壁は高密度に導入されるが、1 μm以下ではBaTiO₃の正方歪が減少して、最終的にドメイン構造が消失することが、FE-SEMによる微構造観察やXRDによる結晶構造の評価により明らかになった. BaTiO₃セラミックスではマルチドメイン構造からシングルドメイン構造に変化する粒径が100 nm程度であること、晶系が正方晶から立方晶に変化する粒径が30 nm程度であることが明らかとなった. 図5は分極-電界特性の粒径依存性である. 粒径の減少とともに残留分極、抗電界が小さくなっていることがわかる. 粒径40 nm以上のセラミックスは強誘電性を示したが、粒径24 nmのセラミックスでは強誘電性が確認できなかった. また、誘電率の温度依存性から、強誘電相転移温度 (T_c) の粒径依存性を求めた (図6). 粒径1 μm以下のとき T_c は粒径の減少とともに低下することが確かめられた.

一方、ラマン散乱測定の結果から、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のセラミックスの粒内には圧縮応力が作用していることが明らかになっている。この圧縮応力は粒界に生じる弾性歪に起因すると考えられる。

以上の結果から、 BaTiO_3 セラミックスのサイズ効果のメカニズムを以下のように結論付ける。① BaTiO_3 セラミックスのサイズ効果はドメイン壁の効果と粒界の効果が重ね合わされた現象である。②粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上では、粒径の減少とともに 90° ドメイン壁の密度が増加し、ドメイン壁の寄与が増大するために、誘電率が增加する。③粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下では、粒界の効果が顕在化し、粒径の減少とともに BaTiO_3 の正方歪が減少する。同時に強誘電性の低下、シングルドメイン化を経て、粒径 $30\ \text{nm}$ 程度で強誘電性を失う。この過程で、ドメイン壁の寄与は減少、格子はハード化するために、誘電率が減少すると理解できる。

(2) $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ セラミックスのサイズ効果

BaTiO_3 のBaサイトの一部をCaで置換すると、置換量によって耐還元性が向上すること、室温付近の誘電率の温度安定性が向上すること、正方晶の構造が安定化することが知られている。したがって、 $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ は次世代の誘電体材料として期待されているが、同セラミックスのサイズ効果は明らかになっていない。本研究では、最も正方晶の構造が安定化する $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ に着目し、同セラミックスのサイズ効果について検討を行なった。

純粋な BaTiO_3 セラミックスの場合と同様に、AD法および二段階焼成法を用いて、様々な粒径の $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ セラミックスを作製した。同セラミックスの誘電率の粒径依存性を評価したところ(図3)、 $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ の場合は粒径 $400\ \text{nm}$ 付近で誘電率の極大を示すことが明らかになった。すなわち、純粋な BaTiO_3 セラミックスよりも小さな粒径で誘電率は極大を迎える。また、粒径がマイクロオーダーの場合には $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ セラミックスの誘電率は BaTiO_3 の誘電率よりも明らかに小さい。一方、ナノオーダーの粒径では、両者の誘電率に大きな差は認められない。

$\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ セラミックスの場合も、純粋な BaTiO_3 セラミックスの場合と同様の説明で、誘電率の粒径依存性を理解できる。すなわち、 $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ セラミックスのグレインサイズ効果は、ドメイン壁の効果と粒界の効果が重ね合わされた現象である。ただし、Ca置換効果により格子はハード化し、ドメイン壁の寄与が小さくなるため、粒径がマイクロオーダーの場合には BaTiO_3 よりも誘電率

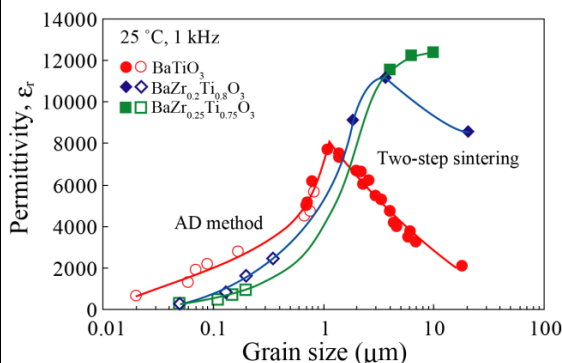


図7 $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 系セラミックスの誘電率の粒径依存性。

が小さくなる。また、 BaTiO_3 セラミックスの場合と同様に、ナノ粒子化したときに正方歪や T_C は減少するが、 $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ セラミックスの正方歪や T_C は BaTiO_3 セラミックスのそれよりも大きいことが明らかになった。これらの結果は、 $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ が BaTiO_3 と比較して、サイズ効果の影響を受けにくいことを示唆している。すなわち、 $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ は正方晶の構造がより安定あり、粒界応力の影響によって結晶構造が変化しにくいといえる。このような理由から、誘電率が極大を示す粒径が、 BaTiO_3 の場合よりも減少したのだと考えられる。

(3) $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ セラミックスのサイズ効果

BaTiO_3 のBサイトをZrに置換した系、 $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ は、絶縁信頼性、温度安定性の観点から、セラミックスコンデンサの材料として用いられている。しかしながら、 $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ のサイズ効果は不明であり、その解明が重要となっている。また、この系ではZrの置換量によってリラクサー強誘電体になることが知られている。一般的にリラクサー強誘電体のサイズ効果がどのようなものなのか未知であり、非常に興味深い。そこで本研究では、 $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ のサイズ効果について検討を行なった。

図7は $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 系セラミックスの誘電率の粒径依存性である。 $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の誘電率は $3\ \mu\text{m}$ 以下のグレインサイズで急激に減少し、ナノ領域において純粋な BaTiO_3 よりも誘電率が低いことが明らかになった。また、 $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ と $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ を比較すると、リラクサー化が進行している $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ の方がナノ領域における誘電率が低いことがわかった。 $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の誘電率の温度依存性を測定したところ、粒径の減少とともに、相転移がブロード化し、誘電率が極大を示す温度(T_m)は低温側にシフトした。さらに、

粒径が小さい試料ほど、 T_m の周波数依存性が大きくなることがわかった。また、高周波（1 MHz～3 GHz）における誘電特性を測定した結果、粒径の減少に伴い双極子分極の緩和周波数が増大することがわかった。以上のような結果が示唆することは、粒径の減少に伴い、Polar nanoregion (PNR)のサイズや体積割合、あるいはこれを形成する双極子の大きさが減少するということである。純粋なBaTiO₃セラミックスでは、粒径の減少に伴い自発分極が小さくなり、ドメインが消失して、最終的には自発分極が消失する。その過程で、誘電率が小さくなると説明される。一方、Ba(Zr,Ti)O₃では、粒径の減少に伴いPNRを形成する双極子の大きさが減少し、最終的にはPNRが消失すると考えられる。この過程で、Ba(Zr,Ti)O₃セラミックスの誘電率は減少するといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

①Takuya Hoshina, Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 121, 156-161, 2013, 査読有
DOI:10.2109/jcersj2.121.156

②Takuya Hoshina, Tsutomu Furuta, Takahiro Yamazaki, Hiroaki Takeda, and Takaaki Tsurumi, Grain Size Effect on Dielectric Properties of Ba(Zr,Ti)O₃ Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 51, 09LC04, 2012, 査読有
DOI:10.1143/JJAP.51.09LC04

③T. Furuta, S. Hatta, Y. Kigoshi, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Dielectric Properties of Nanograined BaTiO₃ Ceramics Fabricated by Aerosol Deposition Method, *Key Engin. Mater.*, Vol. 485, 183-186, 2011, 査読有
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.485.183

④T. Hoshina, Y. Kigoshi, T. Furuta, H. Takeda, T.

Tsurumi, Shrinkage Behaviors and Sintering Mechanism of BaTiO₃ Ceramics in Two-Step Sintering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 50, 09NC07, 2011, 査読有
DOI:10.1143/JJAP.50.09NC07

[学会発表] (計 12 件)

①保科拓也、古田努、山崎貴弘、武田博明、鶴見敬章、Ba_{0.92}Ca_{0.08}TiO₃セラミックスの誘電特性におけるサイズ効果と分極メカニズム、第 30 回強誘電体応用会議、2013. 5. 23、京都

②T. Hoshina, T. Furuta, T. Yamazaki, H. Takeda, T. Tsurumi, Grain Size Effect of BaTiO₃-based relaxor Ceramics, Joint International Symposium ISFD-11-RCBJSF, 2012.8.21, Ekaterinburg, Russia

③保科拓也、チタン酸バリウム微粒子・セラミックスのサイズ効果、日本セラミックス協会 2012 年会、2012. 3. 19、東京

④Takuya Hoshina, Tsutomu Furuta, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Grain Size Effect of BaTiO₃-based Ceramics Fabricated by Aerosol Deposition Method, 15th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 2011.11.6, Kagoshima, Japan

⑤Takuya Hoshina, Tsutomu Furuta, Yoichi Kigoshi, Saki Hatta, Hiroaki Takeda, Takaaki Tsurumi, Size Effect of Nanograined BaTiO₃ Based Ceramics Fabricated by Aerosol Deposition Method, EMF 2011 European Meeting on Ferroelectricity, 2011.6.26, Bordeaux, France

6. 研究組織

(1) 研究代表者

保科 拓也 (Hoshina Takuya)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：80509399