

博 士 論 文

アルミナを主とした誘電セラミックスの低温焼結化と  
エレクトロニックデバイスへの応用

**Low Temperature Sintering of Dielectric Ceramics Typified  
by Alumina and Their Applications to Electronic Devices**

西暦 2017 年 3 月

茂 野 交 市

山口大学大学院理工学研究科

## 目次

第1章 緒論 .....	4
1.1 セラミックスの低温焼結化の意義 .....	4
1.2 低温同時焼成セラミックス(LTCC)に必要な特性.....	7
1.3 LTCC に関する既往の研究及びその問題点、本研究の目的 .....	10
第2章 助剤添加による低温焼結アルミナの開発とその焼結メカニズム .....	18
2.1 緒言 .....	18
2.2 実験方法 .....	19
2.3 結果及び考察 .....	22
2.3.1 CuO-TiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 助剤添加アルミナの焼結挙動と誘電特性.....	22
2.3.2 CuO-TiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ag <sub>2</sub> O 助剤添加アルミナの焼結挙動と誘電特性.....	39
2.4 まとめ .....	49
第3章 助剤添加アルミナと Ag 電極との同時焼成技術の開発 ～低温同時焼成アルミナ(Low Temperature Co-fired Alumina: LTCA)の実現～ .....	52
3.1 緒言 .....	52
3.2 実験方法 .....	55
3.3 実験結果及び考察 .....	57
3.3.1 Ag <sub>2</sub> O 添加量が共振器 Q 値及び Ag 電極との反応性に及ぼす影響.....	57
3.4 まとめ .....	69
第4章 焼成雰囲気制御による助剤添加アルミナのさらなる低温焼結化 .....	71
4.1 緒言 .....	71
4.2 実験方法 .....	72
4.3 結果及び考察 .....	72

4.3.1 CuO-TiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 助剤添加アルミナの焼結性と誘電特性に及ぼす焼成雰囲気の影響 .....	72
4.3.2 CuO-TiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ag <sub>2</sub> O 助剤添加アルミナの焼結性と誘電特性に及ぼす焼成雰囲気の影響 .....	79
4.4 まとめ .....	87
第5章 ルチル相の生成による低温焼結アルミナの誘電特性改善 .....	89
5.1 緒言 .....	89
5.2 実験方法 .....	90
5.3 結果及び考察 .....	91
5.3.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> への TiO <sub>2</sub> の置換が焼結性及び誘電・熱特性に及ぼす影響 .....	91
5.4 まとめ .....	101
第6章 助剤添加による配向酸化チタンの低温焼結化と誘電特性改善 ～本研究で開発した助剤の他の酸化物への応用～ .....	102
6.1 緒言 .....	102
6.2 実験方法 .....	103
6.3 結果及び考察 .....	105
6.3.1 粉碎及び助剤添加が配向酸化チタンの焼結性と誘電特性に及ぼす影響 .....	105
6.4 まとめ .....	111
第7章 総括 .....	113
謝辞 .....	117
業績リスト .....	119

## 第1章 緒論

### 1.1 セラミックスの低温焼結化の意義

石油等の天然資源の枯渇、さらには原子力発電の安全性の問題がクローズアップされている現代において、セラミックス・金属を含む全ての材料の製造プロセスの省エネルギー化は喫緊の課題である。そして、本論文で研究対象としているバルクセラミックスは、通常原料粉末を熔融させることなく融点以下の温度で焼き固めること(焼結)により製造されるが、焼結温度を低温化することによって上記課題の解決に貢献することができる。そのため、セラミックスの低温焼結化技術の開発及びそのメカニズムの解明は人類が文明社会を継続していく上で欠かすことのできない要素技術のひとつであることは間違いない。

このように、省エネルギー化という社会的背景から、著者は Fig. 1.1 に示すように誘電体材料・生体材料・熱電材料を主としたセラミックスの低温焼結化技術の開発に携わっている。しかしながら、その真の意義は省エネルギー化だけにとどまらず、低温焼結化することによって上記材料に新たな付加価値を付与することにある。ここで、本論文で述べる「新たな付加価値」とは、Fig. 1.1 に示すように、①誘電体材料の低温焼結化による電子部品の小型・高性能化、そして、②不安定な機能性物質(例えばアナターゼ型酸化チタンなどの生体材料や Co 層状化合物などの熱電材料)の低温焼結化による新規バルクセラミックスの創成の両方を指す。

まず①について詳細を述べる。例えば、Fig. 1.1 の赤枠内に示す誘電体材料において、アルミナ・酸化チタン(ルチル型)の緻密な焼結体を得るためにはいずれも約 1300 °C以上の焼成温度が必要である。これらを単に低温焼結化するだけでなく、電気抵抗の極めて小さい Ag や Cu の融点である約 1000 °Cよりも低温で

焼結できれば、Fig. 1.2 に示すように Ag や Cu の低抵抗配線をセラミック内部に埋め込み、同時焼成した LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics, 低温同時焼成セラミックス)を実現することができ、電子部品の小型・高性能化という付加価値を付与できる意義がある[1,2](詳細次節参照)。さらに、低温焼結化に必要な助剤量を低減することにより、母材の特徴(例えば高熱伝導率・高誘電率)を最大限に生かし、LTCC の高性能化に寄与することができる。なお、アルミナや酸化チ



Fig. 1.1 Bird's eye view of aimed materials, examples of application and features based on low-temperature sintering technology of ceramics.

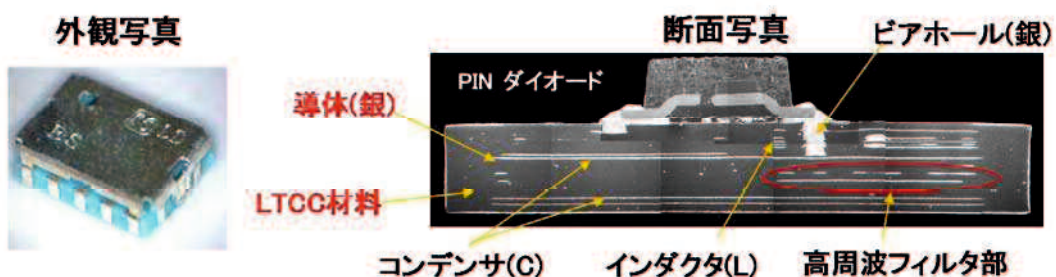


Fig. 1.2 Overview and cross sectional photos of an antenna switch module, (one of LTCC modules produced by Panasonic Co. Ltd.) [2].

タンのような材料でも、W や Mo 等の高融点・高抵抗材料となら同時焼成が可能で、これらを HTCC (High Temperature Co-fired Ceramics, 高温同時焼成セラミックス) というが、W や Mo は高抵抗配線材料であるため電子部品の高性能化には結びつかない。

次に②について Fig. 1.1 に示す生体材料を例として述べる。アナターゼ型酸化チタンは光触媒材料として有名であるが、最近、生体活性機能があることも報告されており [3]、人工骨など水酸アパタイトに替わる高強度な生体材料としての用途が期待されている。しかしながら、上記アナターゼ型酸化チタンは準安定相であり、約 600 °C 以上で安定相であるルチル型に相転移し、可逆性はない [4]。このような背景から、現在までアナターゼ型構造を維持したまま十分な強度を有する酸化チタンの緻密な焼結体を作成したという報告は非常に少ない。逆に言うと、相転移のメカニズムを解明し、相転移を起こすことなく緻密な焼結体を作成するための焼結助剤あるいは焼成方法を開発できれば新規生体活性材料として期待できる [5]。上の例ではあくまでも生体材料用途としてのアナターゼ型酸化チタンについて述べたが、それ以外にも、現在開発がプラトー状態にある熱電材料や超伝導材料等の様々な分野・用途で高いポテンシャルを有する物質は多く存在すると思われる。今まで実用化の対象から外されてきた安定性の低い既存物質あるいは合成・探索した新物質 [例えば 6] を、低温焼結化技術によって高機能・高付加価値な材料に変えるという切り口からの「新規セラミックスの創成」が、一段階進んだセラミックス低温焼結化の意義であると考えている。

本論文では、上述の内容のうち、前者①であるアルミナを主とする誘電体材料に焦点を当て、低温焼結化によってエレクトロニックデバイスに小型・高性能化という新たな付加価値を付与することを大きな目的とした。後者②の内容は現在も研究中であり、ライフワークのひとつとさせていただく。

## 1.2 低温同時焼成セラミックス(LTCC)に必要な特性

最初の携帯電話が 1989 年に登場[2]してから 25 年強がたった。当時の携帯電話の周波数は日本では 800 MHz 帯が主流であったが、2016 年現在では 2 GHz 帯が使用されている。なお、300 MHz~30 GHz の周波数域をマイクロ波、30 GHz 以上をミリ波と呼び、携帯電話はマイクロ波領域での通信技術を用いている。情報の大容量化・過密化により次世代以降の通信では通信周波数の高周波化が加速することが予測される。そのためには高周波化に対応したマイクロ波・ミリ波誘電体材料の開発が必要である。

さて、ここで LTCC、HTCC に関わらず上記マイクロ波・ミリ波誘電体材料全般に必要な基本的な 3 特性[7, 8]と、LTCC 材料に必要な特性、そして付加価値として要求される特性について述べる。まず、マイクロ波・ミリ波誘電体材料に共通の 3 特性は A) 誘電損失  $\tan\delta$  が小さい( $\tan\delta$  の逆数である品質係数  $Q$  が大きい)こと、B) 用途に応じた比誘電率  $\epsilon_r$  をもつこと(高ければよいものでもない)、C) 共振周波数温度係数  $\tau_f$ (誘電率の温度係数  $\tau_\epsilon$  との相関あり)がゼロに近いこと、である。以下に詳細を説明する。

### A) 誘電損失 $\tan\delta$ が小さいこと

Fig. 1.3 に示すように誘電体が電磁波にさらされると誘電体を構成する陽イオンと陰イオンが反対の電界に引かれイオン分極 (誘電分極の一種)を生ずる。電磁波は交流であるので、

イオンは電界につれて振動する。この追従がよいと誘電体は共振を起こし、電磁波を受けることができる。自発分極をもつ強誘電体は分極の反転に大きなエネ

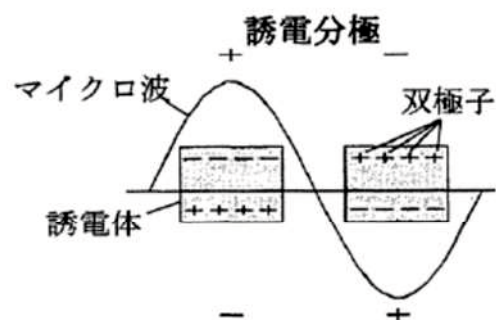


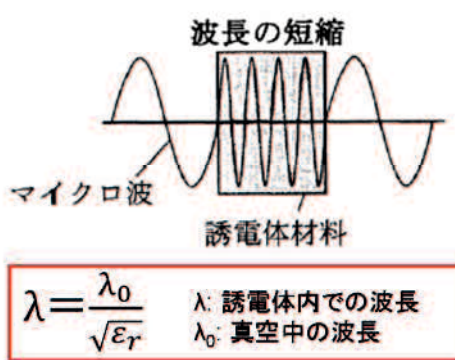
Fig. 1.3 Dielectric polarization [7].

ルギーが必要である(誘電損失が大きい)ので高周波誘電体として適さず、常誘電体とくに対称中心を持つ誘電損失の小さい材料が適している。そして、誘電体に交流電界  $E$  を印加すると電気変位  $D$  に位相遅れ  $\delta$  が生じ、電力損失を生じる。すなわち、双極子の反転が交流電界に追従できなくなると、電界のエネルギーはすべて分極に利用されず、一部が熱エネルギーとして失われる。このような電力損失を誘電損失( $\tan \delta$ )という[9]。  $1/\tan \delta$  を品質係数  $Q$  といい、 $Q$  が高いほど優れた誘電体である。 $Q$  と共振周波数  $f$  との積  $Q \times f$  は一般には一定の関係にある[10]ので品質係数の表記に通常  $Q \times f$  が用いられる。

### B) 用途に応じた比誘電率 $\epsilon_r$ をもつこと

誘電体の比誘電率は電磁波の伝搬速度や波長に影響を与えるので重要なファクターであるが、高周波誘電体としては単に高ければよいというわけではなく、用途に応じた適切な値が求められる。Fig. 1.4a に示すように、高誘電率であると誘電体内での波長短縮の効果があり、デバイスの小型化につながるため重要である。一方で、低誘電率であると通信の際の遅延時間が短縮されるため有利である。マイクロ波帯では誘電率が大きいほうがよいとされているが、ミリ波帯では  $c$  (光速: 一定) =  $f$  (周波数)  $\cdot \lambda$  (波長) の式より  $f$  が十分大きく、波長は十分に小さいため波長短縮の必要はなく、むしろ低誘電率化がより重要とされる。本研

#### (a) 高誘電率による波長短縮効果



#### (b) 低誘電率による信号遅延時間短縮効果

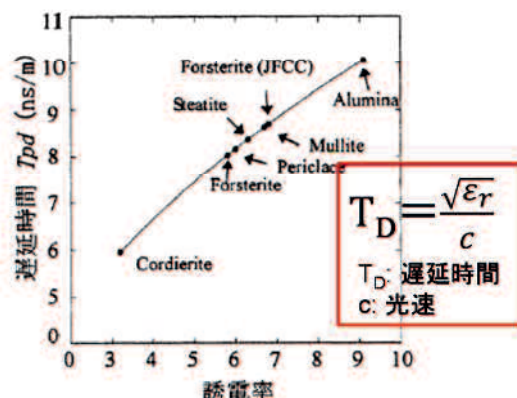


Fig. 1.4 Effects of permittivity of dielectric materials on various properties [7].



究においては、現時点では数 GHz のマイクロ波帯を想定しているため誘電率は Fig. 1.4b に示すようにアルミナの値程度であればよい。

C) 共振周波数温度係数がゼロに近いこと

Fig. 1.5 に示すように誘電体は地球上のあらゆる温度環境で使えることが必要であるので、共振周波数温度係数 ( $\tau_f$  もしくは TCF という) がゼロに近いことが求められる。  $\tau_f$  と誘電率温度係数 ( $\tau_\epsilon$  もしくは TCC という) の間には次の関係がある。

$$\tau_f = -\frac{1}{2}\tau_\epsilon - \alpha$$

ここで、 $\alpha$  は、線熱膨張係数である。セラミックスの熱膨張率は 10 ppm/K 程度であるので、 $\tau_f$  はほぼ  $\tau_\epsilon$  の半分の値に符号を逆にした値である。  $\tau_f$  の発現機構を考察する場合など  $\tau_\epsilon$  に

変換すると考えやすいが、 $\tau_f$  の発現機構の原因はいまだに明らかになっていない。実験結果からは比誘電率が 10 以下であると負の値を、比誘電率が 20 以上であると正の値をとる物質が圧倒的に多い。測定手法としては、簡易的には  $\tau_f$  の温度による変化がないとして、例えば 20 °C と 80 °C における共振周波数の測定値から式(2-1)を用いて求めることが多い。

以上が誘電体の基本 3 特性であるが、LTCC として求められる最大の特徴は低温焼結性である。もちろん、アルミナ等の HTCC でも Mo や W といった導体材

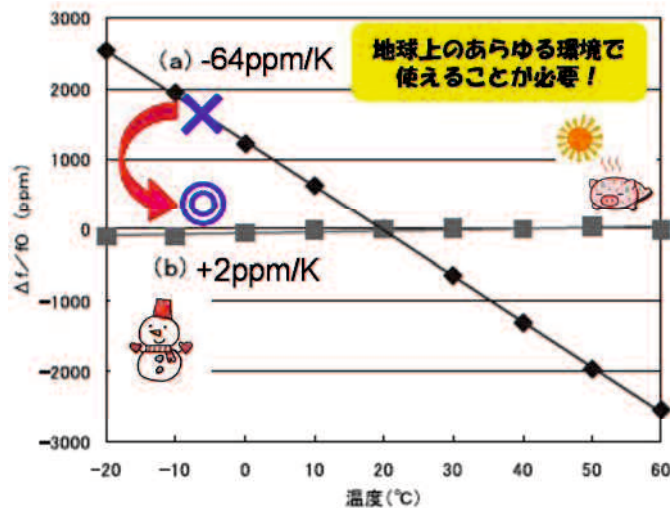


Fig. 1.5 Examples of temperature co-efficient of resonant frequency measurements [11].

料を用いて同時焼成が可能であり、最近では医療用材料としてアルミナと Pt を同時焼成したという報告もある[12]が、これらの導体材料は抵抗が高い。Ag(融点 961 °C)や Cu(融点 1084 °C)といった低抵抗導体と同時焼成するにはそれらの融点以下で焼結が可能でなければならない。さらに、重要な因子として同時焼成が可能であることが挙げられる。いくらセラミックスが低温で焼結できたとしても、それは単なる LTSC (Low Temperature Sintered Ceramics: 低温焼結セラミックス)であって LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics: 低温同時焼成セラミックス)ではない。単なる LTSC では、省エネルギー化には貢献できてもエレクトロニックデバイスの小型化という新たな付加価値を付与するに至らないのは上述のとおりである。そのためにセラミックスと同時焼成する際に用いる導体材料との過剰な反応を抑制する必要がある。

以上が LTCC 材料としての必要条件であるが、さらなる高付加価値化を達成するために必要とされている特性に、高熱伝導[13]、高強度[14]、半導体(Si)と同等の熱膨張係数[15]、異なる誘電率をもった複数のセラミックスの同時焼成(異種積層技術と呼ばれる) [16]等が挙げられる。本論文で着目する付加価値は後述のとおり、高熱伝導率である。

### 1.3 LTCC に関する既往の研究及びその問題点、本研究の目的

LTCC は 1970 年代から開発がスタートし、1980 年代から従来のアルミナ多層配線基板(導体は高抵抗の W)に替わり高速伝送の必要なスーパーコンピュータ用のメインフレーム配線用として実用化されはじめた[17]。それ以降、自動車の ECU 基板[18]、上述の携帯電話用[17]等様々なエレクトロニックデバイスの小型化に寄与する LTCC テクノロジーが脚光を浴び始め、LTCC 材料やプロセスの開発が行われてきた。Sebastian らは数 100 種類の LTCC 材料に関する既往の研究

成果をまとめている[13, 19, 20]。最近では Ag や Cu にとどまらず、Al の融点である約 660 °C未満での焼結を目指した ULTCC (Ultra Low Temperature Co-fired Ceramics: 超低温同時焼成セラミックス) に関する報告もある[21]。

ほとんどの LTCC 材料は母材及び焼結助剤としての大量のガラスとの組み合わせよりなる[22-25]。母材としては、そのものの焼結温度が低い Bi 系酸化物[26]なども存在するが、大部分はアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )やフォルステライト( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )[27]、スピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  など) [28,29]、チタニア( $\text{TiO}_2$ ) [30, 31]、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ ) [32, 33]といった、焼結に 1300 °C以上の高温が必要な物質が用いられる。なぜなら、これらの化合物は良好な誘電特性を有するからである。特に、アルミナは高熱伝導・高強度かつ良好な誘電特性を有しており、しかも安価であるため、エレクトロニックデバイス用としてはもちろんのこと構造材料、医療材料等様々な用途に用いられている[34-38]。しかしながら、Fig. 1.6 に示すとおり、一般的なアルミナの焼結温度は約 1500 °Cと高いため、導体と同時焼成する際に W や Mo など高融点・高抵抗の金属を使用せざるを得なかった。アルミナを LTCC 材料として低融点・低抵抗の金属である Ag(融点 961 °C)や Cu(融点 1084 °C)と

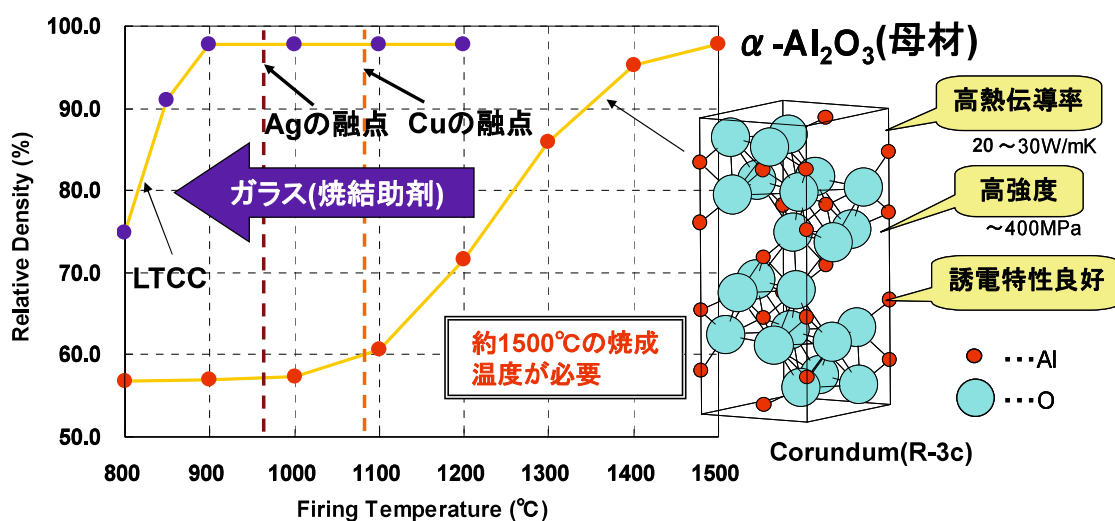


Fig. 1.6 Relationship between relative density and firing temperature of typical alumina and LTCC materials.

同時焼成するためには、焼結助剤として多量の低融点ガラス(全量の約 50%以上)を添加する必要があった。言い換えると、多量の低融点ガラスを添加することで LTCC 材料として実用化は可能であった。しかしながら、本来の母材の良好な特性が損なわれ、LTCC 材料のほとんどは低熱伝導(通常約 2~5 W/mK)・低強度であるという欠点があった。

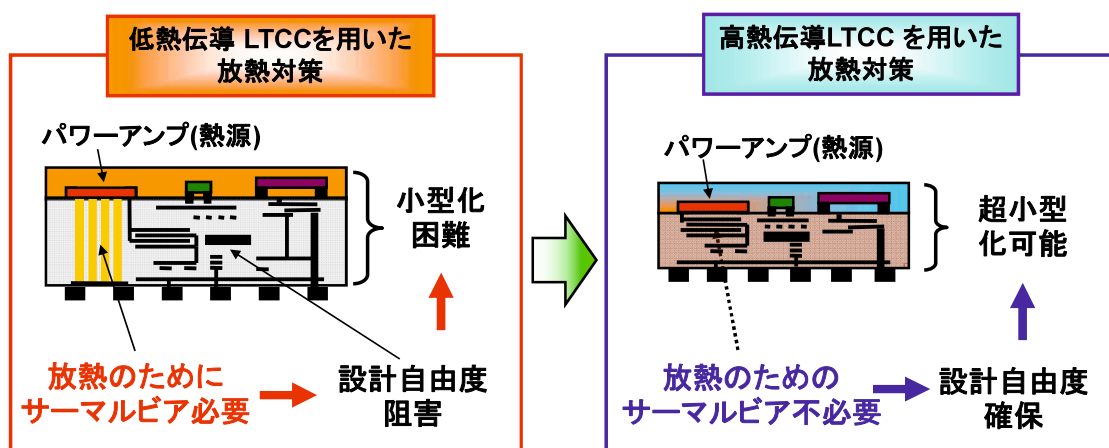


Fig. 1.7 Schematic diagram of LTCC multilayer devices using LTCC materials having high and low thermal conductivity.

特に、高熱伝導率化への要望は大きい。近年、通信デバイス無線周波(RF)部の集積化・統合化が進んでいる[39]。例えば LTCC 基板上に SAW フィルターや半導体などの部品を実装した高集積・統合モジュールの開発が進行している。しかしながら、発熱量の大きい半導体部品を実装する場合、放熱性不良の問題が浮上してきた。例えば、送信(Tx)部の部品であるパワーアンプを LTCC 基板上に実装・統合したデバイスでは、パワーアンプの高発熱量、及びデバイス高集積化に伴う高熱密度により、パワーアンプの温度仕様を超えてしまい、熱暴走による特性不良が発生することが容易に推定される。そこで Fig. 1.7 に示すようにパワーアンプで発生する熱をサーマルビアと呼ばれる  $A_g$  よりなる放熱ビアをパワーアンプ直下に形成することにより逃がすことが必須となる。ただし、サーマルビ

アを必要とすることにより小型化及び回路設計の自由度が著しく阻害される。上記課題を解決する有力な方法は LTCC 基板の熱伝導性を上げることである。放熱性が満たされていればサーマルビアの必要をなくす、もしくは少なくすることができ、小型化にも大きな武器となる。そのためには高熱伝導 LTCC 材料の開発が必須となる。

高熱伝導 LTCC 材料開発の取り組み例として、最近では焼成時に  $ZnAl_2O_4$  等の結晶相が析出するガラスをアルミナに大量に添加することで  $7.2 \text{ W/mK}$  の熱伝導率を実現したという報告[40]や、母材として  $200 \text{ W/mK}$  以上の熱伝導率を有する AlN を用い、ガラスを大量に添加して低温焼結化を検討した例[41]もある。しかしながら、いずれも熱伝導率が不十分であったり、焼結性が不十分であったりと、欠点を有していた。

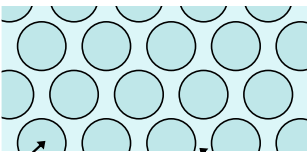
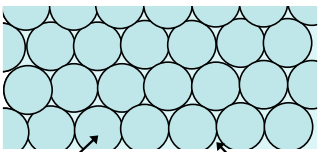
材料	従来LTCC(ガラスセラミックス)	本研究の狙いとする構造
組成的特徴	 <p>アルミナ(高熱伝導) 約50%    ガラス(低熱伝導) 約50%</p> <p>ガラス量が多く、熱伝導の良いセラミックが接触できない</p>	 <p>アルミナ(高熱伝導) 90%以上    焼結助剤 10%以下</p> <p>アルミナ粒子が接触しているので熱伝導が阻害されない!!</p>
熱伝導率	2~5 W/m·K	>10 W/m·K
抗折強度	150~250 MPa	>300 MPa

Fig. 1.8 Problems of conventional LTCC materials and aimed structure in this study.

そこで、著者らは Fig. 1.8 に示すコンセプトを提案し、少量の添加でアルミナの低温焼結が可能な焼結助剤の開発を行ってきた。本コンセプトによると、アルミナの良好な特性を極力落とすことなく低温焼結が可能であるため、LTCC 材料としては良好な熱伝導率(・高強度)を得ることができると考えた。しかしながら、

同様のコンセプトによる過去の文献[42-48]によると、CuO-TiO<sub>2</sub>系や MnO-TiO<sub>2</sub>系、希土類酸化物系助剤を中心とした検討は行われてきたが、1000 °C未満で十分な焼結性を有しているとは言い難いのが現状であり、課題として残っていた。著者らは、最近、CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系助剤を 10 mass%添加することにより焼成温度 950~1000 °Cで緻密なアルミナが得られることを見出した[49]。さらに、CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O系助剤を 5 mass%添加することにより焼成温度 860 °C(保持時間 24 h)で緻密なアルミナが得られることを見出した[50]。得られた焼結体の熱伝導率は 18 W/mK と LTCC 材料としては過去最高の値を示した。しかしながら、それらの誘電特性は一部が報告されているものの、共振周波数温度係数  $\tau_f$  が未報告など、不明確な点が多い。さらに、焼結メカニズムに関しては不明な点が多く残されている。

そこで、本研究の目的を、少量の添加でアルミナの低温焼結が可能な焼結助剤の開発及び開発した材料の高熱伝導性の実証、焼結メカニズムの解明、高い熱伝導を特徴とするエレクトロニックデバイスへの応用とした。そして、本論文を以下のように構成した。

- 1) 少量の添加でアルミナの低温焼結が可能な助剤の開発及び開発した材料の誘電・熱特性の測定、低温焼結メカニズムの解明(第 2 章)
- 2) 開発した材料と Ag 電極との同時焼成の実現(第 3 章)  
⇒高熱伝導 LTCC デバイスの原型開発
- 3) 本低温焼結アルミナの特性向上と開発した助剤の他の母材への応用
  - ・さらなる低温焼結化に向けた焼成プロセスの検討(第 4 章)、
  - ・さらなる誘電特性向上に向けた助剤組成の開発(第 5 章)、
  - ・開発した助剤のアルミナ以外の母材への適用(第 6 章)

## 参考文献

- [1] 今中佳彦, セラミックス, **45**, 350-362, (2010).
- [2] 石崎俊雄, 龍谷理工ジャーナル, **23** (2), 1-14, (2011).
- [3] T. Kasuga, H. Kondo and M. Nogami, *Journal of Crystal Growth*, **235**, 235–240, (2002).
- [4] Dorian A. H. Hanaor and Charles C. Sorrell, *J. Mater. Sci.*, **46**, 855-874, (2011).
- [5] 茂野交市, 藤森宏高, 特願 2016-150649 (2016.07.11).
- [6] 茂野交市, 鳳桐将之, 富岡聡志, 特願 2013-052847(2013.03.15), 特開 2014-179487 (2014.9.25).
- [7] 大里齊, セラミックス, 39, No.8, 578-583, (2004).
- [8] H. Ohsato, *Ceramics International*, **38S**, S141–S146, (2012).
- [9] 竹中正, セラミックス, **39**, 749-754, (2004).
- [10] 加藤純一, セラミックス, **27**, 728-733, (1992).
- [11] 馬屋原芳夫, セラミックス, **45**, 363-366, (2010).
- [12] Ali Karbasi, W. Kinzy Jones, *Journal of Microelectronics, Electronic Components and Materials*, **Vol. 42**, No. 4, 245 – 253, (2012).
- [13] M.T. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (2008).
- [14] 川井信也, 寺師吉健, 古瀬辰治, セラミックス, **45**, 367-370, (2010).
- [15] 田中匡, セラミックス, **45**, 371-374, (2010).
- [16] 小田切正, セラミックス, **45**, 379-382, (2010).
- [17] H. Kagata, *Materials Integragstion*, **Vol.18**, No.12, 17-22 (2005).
- [18] 西垣進, セラミックス, 40, No.2, 115-123, (2005).
- [19] M.T. Sebastian and H. Jantunen, *Int. Mater. Rev.*, **53**, 57–90, (2008).
- [20] M.T. Sebastian, R. Uvic and H. Jantunen, *Int. Mater. Rev.*, **60**, 392–412, (2015).
- [21] M. T. Sebastian, H. Wang and H. Jantunen, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **20**, 151–170, (2016).
- [22] Yang-Fei Zhang, Shu-Lin Bai, Min Miaob and Yu-Feng Jin, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 1077–1082, (2009).
- [23] Ming Liu, Hongqing Zhou, Xiaoying Xu, Zhenxing Yue, Min Liu and Haikui Zhu, *J Mater Sci: Mater Electron*, **24**, 3985–3994, (2013).
- [24] LIU Ming, ZHOU Hongqing, ZHU Haikui, YUE Zhenxing and ZHAO Jianxin, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 58-64, (2014).
- [25] S. Arcaro, F.R.Cesconeto, F. Raupp-Pereira and A. P. Novaes de Oliveira, *Ceramics International*, **40**, 5269–5274, (2014).

- [26] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato and I. Kameyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** [9B], 3152-3155, (1992).
- [27] A. Kan and H. Ogawa, *Materials Integrastion*, **Vol.18**, No.12, 17-22 (2005).
- [28] Chang Wei Zheng, Shu Ya Wu, Xiang Ming Chen and Kai Xin Song, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (5), 1483–1486 (2007).
- [29] A. Kan, T. Moriyama, S. Takahashi and H. Ogawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, **52**, 09KH01-05, (2013).
- [30] Sung-Hun Yoon, Dong-Wan Kim, Seo-Yong Cho and Kug Sun Hong, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2549–2552 (2003).
- [31] L. X. Pang, H. Wang, D. Zhou and X. Yao, *J. Mater. Sci. Electron*, **21**, 1285-1292 (2010).
- [32] C. D. Lei and J. H. Jean, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43** [5A], 2585-2588 (2004).
- [33] T. Hasegawa and T Otagiri, *Japanese Journal of Applied Physics*, **45** [9B], 7360-7364 (2006).
- [34] E. R. Rangel, E. R. García, J. M. Hernández and E. T. Rojas, *Advances in Materials*, **2**, 62-65 (2013).
- [35] Y. Makino et al., *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **59**, 538-543, (2012).
- [36] D. Chakravarty et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 1-7 (2014).
- [37] Cheng-Liang Huang, Jun-Jie Wang and Chi-Yuen Huang, *Materials Letters*, **59**, 3746-3749 (2005).
- [38] Y. Ohishi, Y. Miyauchi, H. Ohsato and K. Kakimoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, L749-751 (2004).
- [39] S. Nakai, *Materials Integrastion*, **Vol.18**, No.12, 23-29 (2005).
- [40] I. J. Induja, M. T. Sebastian et al., *Ceramics International*, **Vol.41**, pp. 13572–13581 (2015).
- [41] Zhao et al., *J Zhejiang Univ Sci A*, **10** (1), 109-113, (2009).
- [42] I. B. Cutler, C. Bradshaw, C. J. Christensen and E. P. Hyatt, *J. Am. Ceram. Soc.* **40**, 134-139 (1957).
- [43] L. A. Xue and I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2011-2013 (1991).
- [44] Sokolov, Alexander S., *Electrical and Computer Engineering Master's Theses*, Northeastern University (2014).
- [45] Yujie Fu, Ping Shen, Zhijie Hu, Chang Sun, Ruifen Guo and Qichuan Jiang, *J. Porous Mater.*, **23**, 539–547, (2016).
- [46] M. C. Moreira and A. M. Segadaes, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**, 1089-1098 (1996).



- [47] H. Osuzu and Y. Takahashi, *Key Engineering Materials*, **269**, 185-189 (2005).
- [48] 浜野健也, 太田滋俊, 尾崎義治, 窯業協会誌, **87** (12), 632-641 (1979).
- [49] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Key Engineering Materials*, **320**, 181-184, (2006).
- [50] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Ferroelectrics*, **356**, 189-196, (2007).

## 第 2 章 助剤添加による低温焼結アルミナの開発とその焼結メカニ ズム

### 2.1 緒言

前章で詳細を述べたとおり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ)は高熱伝導・高強度かつ良好な電気特性を有しており、配線基板や IC パッケージ等の電子部品材料として広く使用されている。しかし、アルミナの焼結温度は易焼結性アルミナを用いても約  $1400^\circ\text{C}$  と高い[1]ため、導体と同時焼成する際に W や Mo など高融点・高抵抗の金属を使用せざるを得なかった。アルミナを LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramics)材料として低融点・低抵抗の金属である Ag(融点  $961^\circ\text{C}$ )や Cu(融点  $1084^\circ\text{C}$ )と同時焼成するためには、多量のガラス(全量の約 50%以上)を添加する必要があった。そのため LTCC 材料のほとんどは低熱伝導(通常約  $2\sim 5\text{ W/mK}$ )[2]・低強度であるという欠点があった。

そこで著者らは少量の添加でアルミナの低温焼結が可能な焼結助剤の開発を行ってきた。最近、 $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系助剤を 10 mass% 添加することにより焼成温度  $950\sim 1000^\circ\text{C}$  で緻密なアルミナが得られることを見出した[1]。さらに、 $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  系助剤を 5 mass% 添加することにより焼成温度  $860^\circ\text{C}$ (保持時間 24 h)で緻密なアルミナが得られることを見出した[3]。得られた焼結体の熱伝導率は  $18\text{ W/mK}$  と LTCC 材料としては過去最高の値を示した。しかしながら、それらの誘電特性は一部が報告されているものの、共振周波数温度係数  $\tau_f$  が未報告など、不明確な点が多い。さらに、焼結メカニズムに関しては不明な点が多く残されている。焼結助剤としてガラスを多量添加した一般的な LTCC 材料については、ガラスを介した液相焼結(LPS: Liquid Phase Sintering)により緻密化が達成されるとされている[4]。もちろん、ガラス量によって焼結メカニズム

も異なるとされるが、ガラスのガラス転移温度( $T_g$ )あるいは軟化温度( $T_s$ )以上での粘性流動が前提となっている[5, 6]。しかしながら、本系のような少量の助剤を添加したアルミナの焼結は液相生成を通してはじめて起こるのか、あるいは固相でも起こるのかという疑問点がある。

German[7-9]らによると、例えば典型的な液相焼結系である WC-Co 合金[8]や W-Ni 合金[9]の焼結時に液相生成温度未満でかなりの緻密化が起こっていることが知られており、これを固相活性化焼結(solid-state-activated-sintering)と名付けている[9]。以下は液相焼結全般に言えることであるが、母材と助剤の 2 元系状態図における助剤の母材への固溶限が母材の助剤への固溶限より広い場合に液相焼結が起こりやすい傾向にあるとされている[10, 11]。著者は上記固相活性化焼結が起こる場合にも上記状態図の概念が適用できるのではないかと考えた。

そこで本章では CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 助剤(以下 3 元系助剤と表記)及び CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤(以下 4 元系助剤と表記)を 5 mass%添加した低温焼結アルミナを作製するとともに、その誘電特性・熱特性を測定した。さらに、焼結メカニズムについて、助剤および助剤とアルミナの混合物の熔融温度、状態図の存在しない多成分系助剤によって生成する化合物とアルミナの擬 2 元系における固溶度合いの推定、固溶元素の特定の観点から考察した。

## 2.2 実験方法

Fig. 2.1 に実験のフローチャートを示す。市販の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体(大明化学製 TM-5D, 1 次粒子径 0.2 μm) 95 mass%、焼結助剤成分である CuO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉体を mol 比で CuO: TiO<sub>2</sub>: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4:1:4 となるように合計 5 mass%配合し、ボールミルで 16 時間混合した。CuO: TiO<sub>2</sub>: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4: 1: 4 としたのは、以前の検討[1]で 3 元系において最も焼結性が良好な組成であることがわかっているからである。乾燥

後の粉体を PVA バインダーにより造粒し、75MPa の一軸加圧で円板状に成形した。上記成形体を大気中 785~1035℃にて 2 時間保持し、焼成を行った。昇降温速度は 300 °C/h とした。また、最高温度での保持時間の影響についても調べた。なお、比較のためアルミナ単成分(助剤無添加)や CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 助剤(4 元系助剤), CuO-TiO<sub>2</sub> 助剤[13] (以下従来助剤と表記, CuO: TiO<sub>2</sub> = 1:1(mol 比)), Ag<sub>2</sub>O 助剤を用いた組成でも焼成を行った。なお、4 元系助剤に関しては、同じく市販の CuO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ag<sub>2</sub>O 粉体を mol 比で CuO:TiO<sub>2</sub>:NbO<sub>2.5</sub> : AgO<sub>0.5</sub> = 4: 1: 4: 6.4 となるように配合した(詳細は第 3 章参照)。

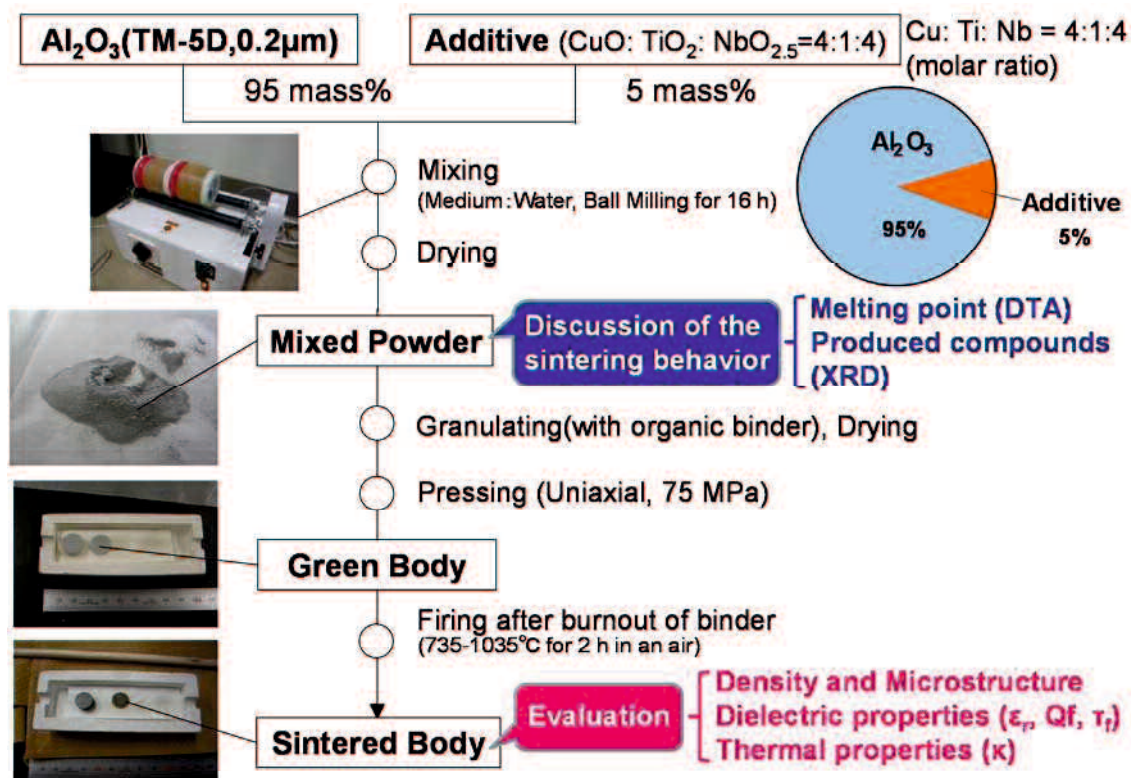


Fig. 2.1 Experimental flow chart for fabricating low temperature sintered alumina.

得られた焼結体について、かさ密度・マイクロ波誘電特性・熱伝導率の測定を行った。マイクロ波誘電特性に関しては、Hakki-Coleman 法(TE<sub>01δ</sub>モード)[14]を用い、ネットワークアナライザ(Agilent Technologies, 8720ES)にて比誘電率 (ε<sub>r</sub>),

Q×f 値 (品質係数 Q と共振周波数 f との積), 共振周波数温度係数 ( $\tau_f$ ) を求めた。  
なお、 $\tau_f$  の測定に関しては以下の式を用いた。

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{20}}{f_{20} \times (80 - 20)} \quad (2-1)$$

ここで、 $f_{20}$  及び  $f_{80}$  はそれぞれ 20 °C 及び 80 °C における共振周波数を指す。熱伝導率はキセノンフラッシュ法 (Netsch, LFA447) にて測定した。また、SEM (日本電子株式会社, JSM-7600F) による破断面の微細構造観察を行った。さらに、焼結メカニズムの考察を行った。まず、DTA (セイコーインスツルメンツ, TG/DTA 32) による助剤及び助剤とアルミナの混合物の熔融温度測定を行った。さらに、熱処理後の、助剤粉末及び助剤とアルミナの混合粉末の生成化合物を Cu-K $\alpha$  線を用いた連続法による X 線回折 (リガク, UltimaIV) にて同定した。上記粉末におけるアルミナ及び助剤の格子定数を Cu-K $\alpha$  線を用いた FT 法による X 線回折 (リガク, UltimaIV) にて行った。なお、その際に内部標準物質として Si (NIST640d) を用い、電圧 40 kV, 電流 30 mA, サンプリング幅 0.02 °, 計数時間 7 sec とした。格子定数計算は解析ソフト (リガク, PDXL) を用いた。さらに、焼結体の粒内及び粒界の元素分析を行った。具体的には、Mo メッシュ上に設置したサンプル薄片を、Ga イオンを用いた FIB (Focused Ion Beam, 日本電子株式会社, JEM-9320FIB) によりアルミナ原料粉末の平均粒径の 1/2 である 100 nm 未満の薄片に加工した。その後、TEM-EDS (Transmission Electron Microscopy and X-ray Energy-Dispersive Spectrometry, 日本電子株式会社, JSM-7600F) にて加速電圧 200keV の条件で観察・分析を行った。

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 助剤添加アルミナの焼結挙動と誘電特性

Fig. 2.2 にアルミナ成分および種々の助剤 5 mass% を添加したアルミナの焼成温度 (保持時間 2 h) と焼結体密度の関係を示す。アルミナ単成分では約 1200°C で緻密化が始まり約 1400 °C 焼成で焼結体密度がアルミナの理論密度の約 95 % (開気孔がほぼ消失するとされる密度) である 3.79 g/cm<sup>3</sup> 以上となっていた。また、従来助剤である CuO-TiO<sub>2</sub> 系助剤を用いたとき、1035 °C で上記密度が達成された。これらに対して CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系助剤を用いたとき、上記従来助剤を用いたときよりも低温でありかつ Ag の融点よりも低い 935 °C で緻密なアルミナが得られた。

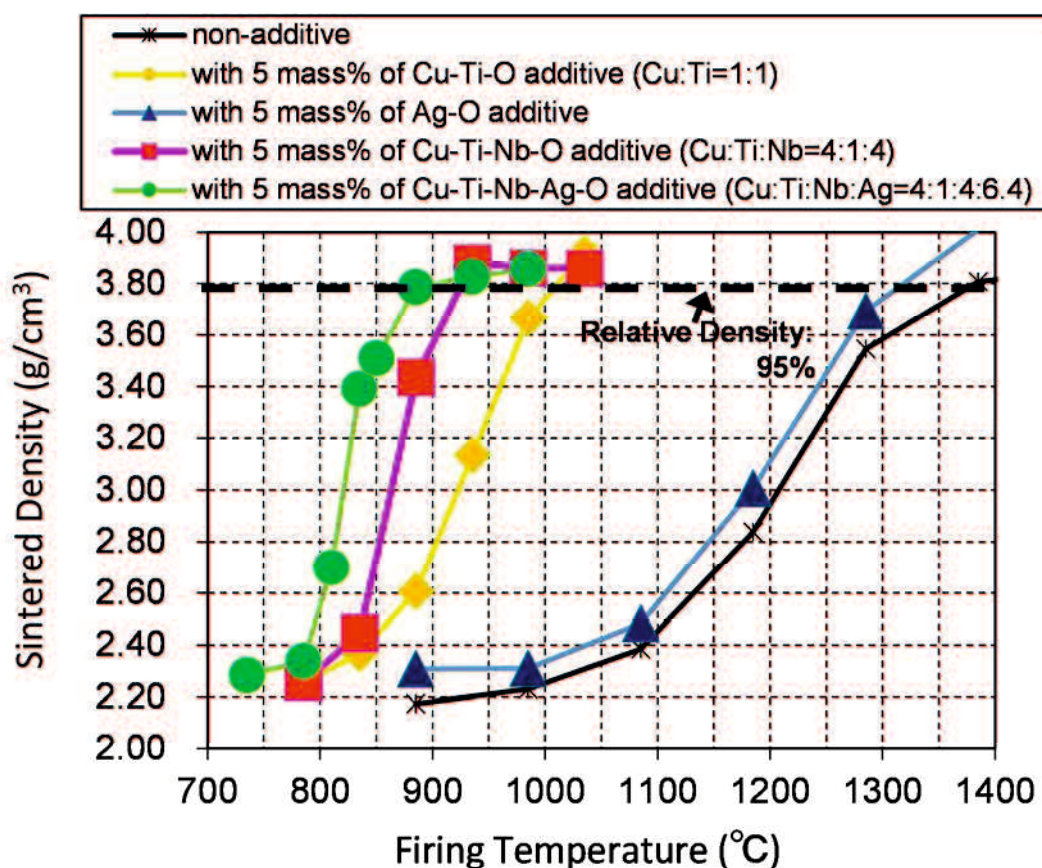


Fig. 2.2 Relationship between the sintered density and the firing temperature of alumina and alumina containing 5 mass% of various additives (holding time at each particular temperature: 2 h).

Fig. 2.3 及び 2.4 にアルミナ単成分および上記 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系助剤を添加したアルミナの破断面 SEM 写真をそれぞれ示す。Fig. 2.3 のようにアルミナ単成分では 985℃焼成でも粉体のネッキングが認められなかった。それに対して Fig. 2.4 のように上記助剤添加により 885 °C 焼成で粉体のネッキングが開始し、985℃焼成では角ばった形状が観察され、空隙も少なく緻密に焼結していることが確認された。また、Fig. 2.5 に示すように保持時間を増加した結果、885 °C-96 h 焼成で 3.8 g/cm<sup>3</sup> 以上の密度となり、保持時間の長時間化はアルミナの緻密性向上に効果のあることがわかった。

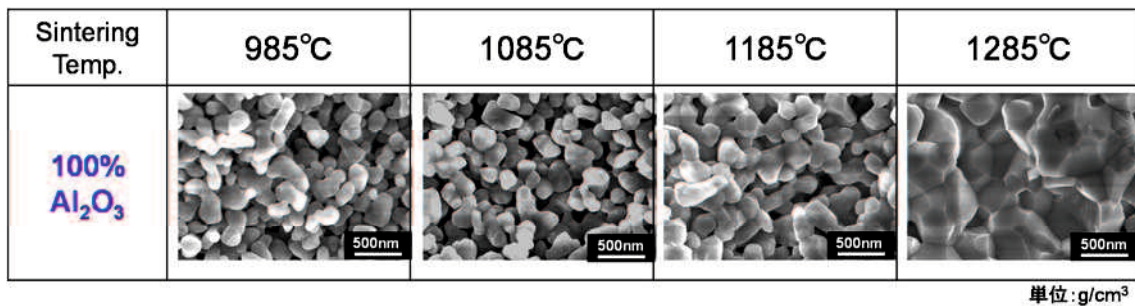


Fig. 2.3 SEM images of the sintered alumina without additive fired at different conditions (holding time at each particular temperature: 2 h).

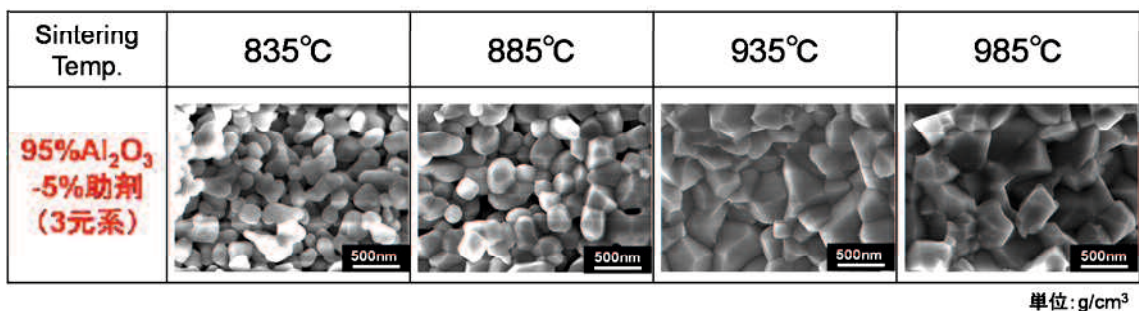


Fig. 2.4 SEM images of the sintered alumina containing 5 mass% CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive fired at different conditions (holding time at each particular temperature: 2 h).

Table 2.1 にアルミナ、従来 LTCC(アルミナ+ガラス)、本 3 元系助剤添加アルミナ、次節に示す 4 元系助剤添加アルミナ焼結体の焼成温度、比誘電率、 $Q \times f$ (誘電損失と共振周波数の積)、共振周波数温度係数、熱伝導率を示す。935 °C-6 h で

焼成した上記3元系助剤添加サンプルの熱伝導率は22 W/mK と極めて高い値を記録した。また、 $\epsilon_r$  (比誘電率): 10.2,  $Q \times f$  (誘電損失と共振周波数の積): 47000 GHz,  $\tau_f$  (共振周波数の温度係数): -50 ppm/K と良好な誘電特性が得られた。

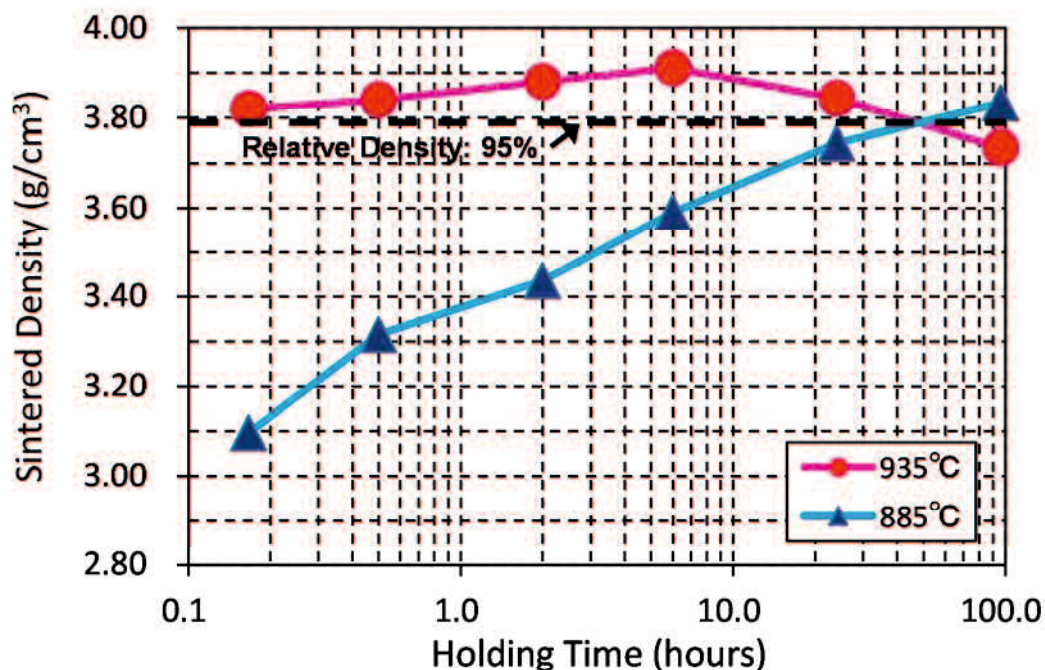


Fig. 2.5 Relationship between the sintered density and the holding time of alumina containing 5 mass% CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive at firing temperatures of 885 and 935 °C.

Table 2.1 Properties of alumina, conventional LTCC, and the material developed in this study.

Sample		'TM-5D'	'Conventional LTCC'	This work (Chapter 2.3.1)	This work (Chapter 2.3.2)
Composition		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Glass	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5 % of Cu-Ti-Nb-O Additive	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5 % of Cu-Ti-Nb-Ag-O Additive
Firing Temperature	(°C)	1400	900	935	835
Relative Dielectric Constant, $\epsilon_r$	(-)	9.9	7.8	10.2	11.3
Qf Value	(GHz)	270000	10000	47000	4700
Temperature Coefficient of Resonant Frequency, $\tau_f$	(ppm/K)	-48	-55	-50	-87
Thermal Conductivity	(W/mK)	33	2~5	22	20



次に、焼結挙動の考察を行った。まず、上記3元系助剤とアルミナの比率を変えた混合粉体(アルミナ比率は最大 50 mass%)の DTA による溶融温度測定を行った。結果を Fig. 2.6 に示すが、助剤のみの溶融温度(967 °C)と比較して溶融温度の低下は認められなかった。なお、Fig. 2.7(a)に示すように助剤 100%では 985 °C-2h の熱処理で溶融することを目視により観察済みである。一方で、Fig. 2.7(b)に示すように、本系におけるアルミナの緻密化は 835~935 °Cの間で進んでおり、液相が生成しない固相状態でも十分な緻密化が起こっている(固相活性化焼結: solid-state-activated-sintering と呼ぶ)ことが伺えた。

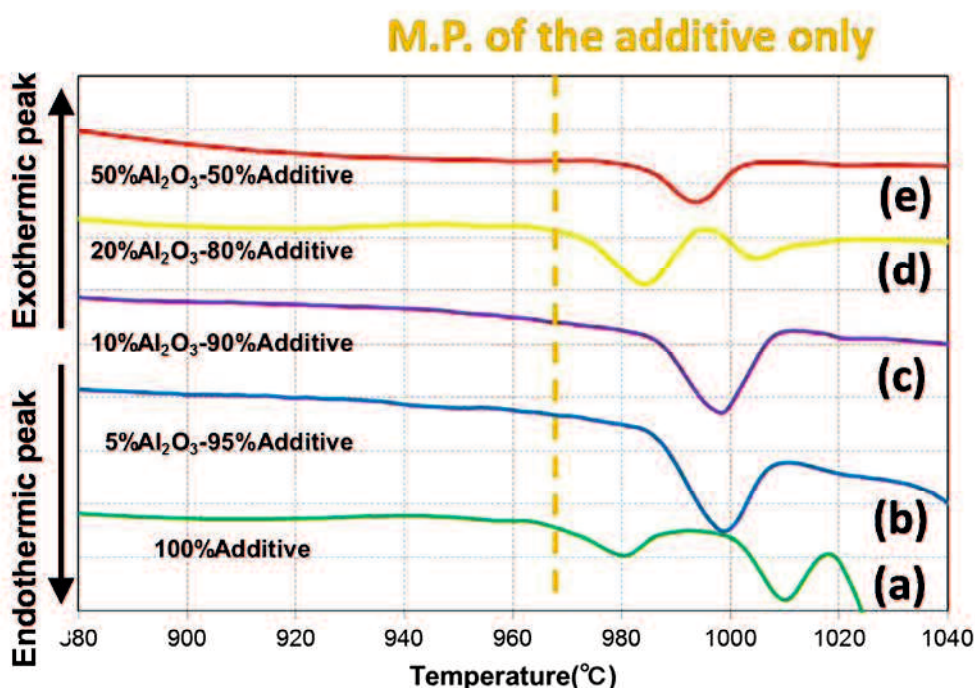


Fig. 2.6 DTA curves of the sintering additive and alumina mixture (mass ratio of the sintering additive: alumina = (a) 100:0, (b) 95:5, (c) 90:10, (d) 80:20, and (e) 50:50).

そこで、上記各助剤とアルミナとの混合粉体の DTA による測定で示した最低溶融温度を液相生成温度  $T_m$  (°C)と定め、Fig. 2.2 に示した焼成温度  $T$  (°C)のかわりに、横軸を  $T/T_m$ なる指標を導入した場合の焼結体相対密度を Fig. 2.8 に示す。

つまり、 $T/T_m$  が 1.00 のときが液相生成温度であり、それ未満では固相のみ、それ以上では液相が生成していることを意味する。従来助剤である CuO-TiO<sub>2</sub> 系助剤を用いたときの助剤単独での溶融温度は 1016 °C であり、この値は Rubia らの測定値(～1000 °C)[15]とほぼ一致していた。そして、アルミナを 5, 10 mass% 添加したときの溶融温度が 1008 °C であったため、 $T_m$  を 1008 °C とした。なお、助剤として Ag<sub>2</sub>O を用いたときの溶融温度については、Ag の融点である 961 °C を  $T_m$  として採用した。なぜなら Ag<sub>2</sub>O はそれ単独ならば還元反応により約 200 °C 以上で Ag 単体として存在するからである[16]。Fig. 2.8 より、Ag<sub>2</sub>O 助剤を用いたサンプル以外で液相生成前にかんがりの緻密化が認められ、本指標によると 3 元系助剤を用いたサンプルの「固相活性化度合い」が最も高いことがわかった。一方で Ag<sub>2</sub>O 助剤を用いたサンプルにおいて、溶融温度は上記 3 元系助剤のそれと同等であるにもかかわらず、 $T/T_m=1.00$  での緻密化が認められなかった。これらの事実はアルミナの低温焼結性が助剤の溶融温度のみで決まるものではなく、助剤と母材であるアルミナとの固相状態における相互作用もまた重要であることを示唆するものである。

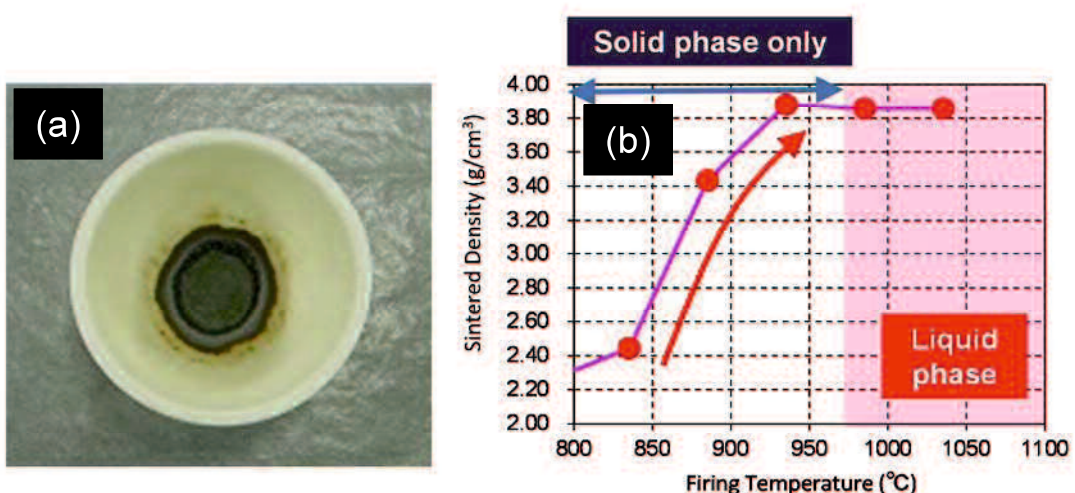


Fig. 2.7 (a) photograph of the additive sample after heat-treated at 985 °C for 2h.

(b) Relationship between sintered density and firing temperature of the sample.

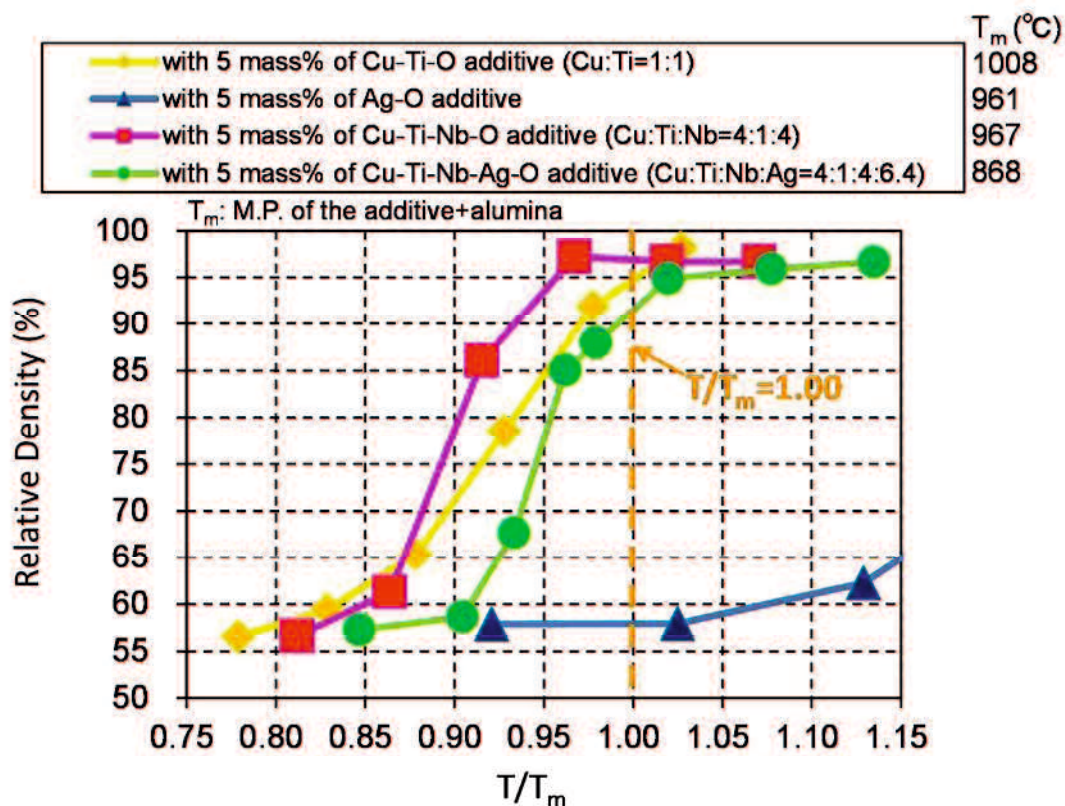


Fig. 2.8 Relative densities of the samples as a function of homologous temperatures,  $T$ , to the liquid phase formation temperatures,  $T_m$ .

言い換えると、助剤の固相での生成化合物の種類とアルミナの低温焼結性との関連があるのではないかと考えた。そこで、助剤 100%の粉体(3 元系と 4 元系助剤それぞれ)を、温度を変えて熱処理(保持時間 2h)し、生成化合物の X 線回折を行った。Fig. 2.9 に 3 元系助剤を用いた場合の結果を示すが 900 °C 以上で Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物(メインピークの  $2\theta \approx 33.8 \sim 33.9^\circ$ )[1, 17]の生成を確認した(図中には  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  と表記しており、'CTN'あるいは'CTNO'と呼ぶ場合もある)。なお、文献[17]では正確な組成を  $\text{Cu}_{3.21}\text{Ti}_{1.16}\text{Nb}_{2.63}\text{O}_{12}$  ( $\text{Cu}^{3+}[\text{Ti}_{2-4x}{}^{4+}\text{Nb}_{2+3x}{}^{5+}\text{Cu}_x{}^+]\text{O}_{12}$ ,  $x=0.21$ )、つまり空間群  $\bar{1}m\bar{3}$ 、一般式  $A'A_3''B_4O_{12}$  で A'サイトが空、A''サイトが Cu、B サイトが [ ]内と推定している。

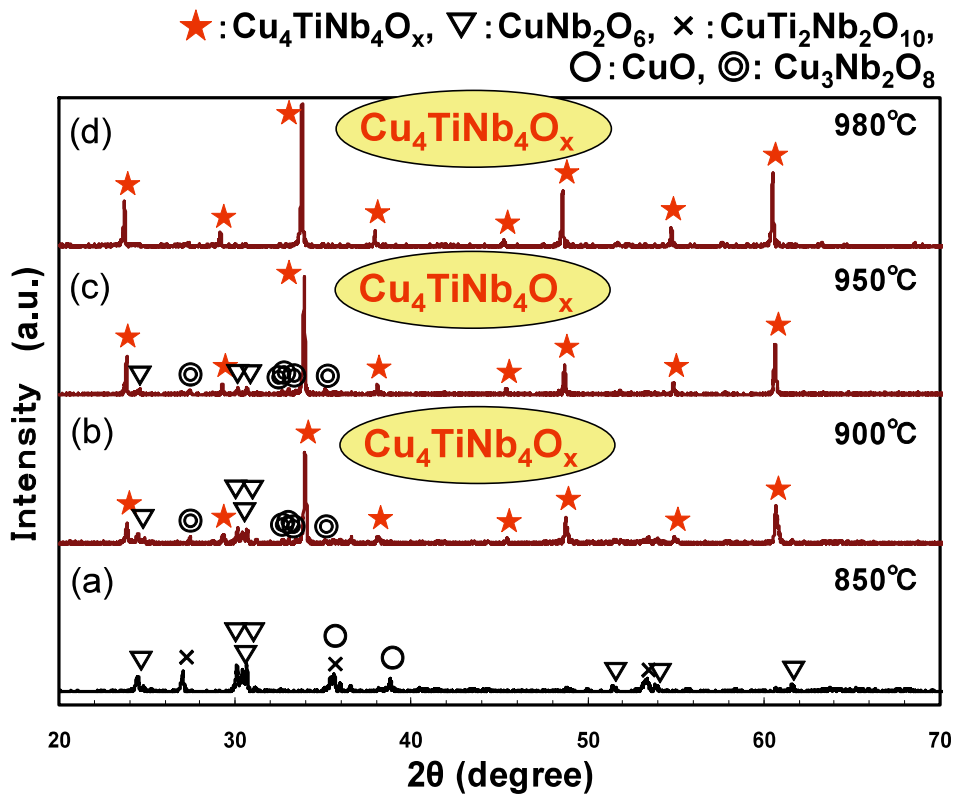


Fig. 2.9 XRD patterns of the sintering additive after performing the heat treatment at (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C and (d) 980 °C for 2 h.

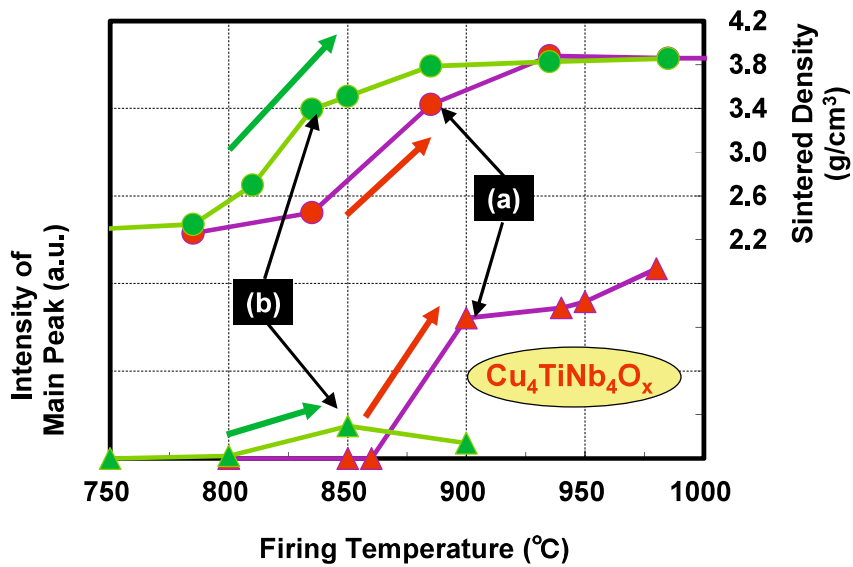


Fig. 2.10 Sintered densities of alumina with additives and main peak intensities of 'CTNO' derived from only additives. (a)  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (● and ▲, respectively) and (b)  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  (● and ▲, respectively) additive as a function of firing temperature (holding time at each temperature: 2 h).

Fig. 2.10 に CTNO のピーク強度と焼結体密度の関係を示す。上図は本節の 3 元系助剤添加アルミナに加えて次節の 4 元系助剤添加アルミナの結果についても示しているが、CTNO の生成と焼結体密度の急激な上昇に相関が認められる。つまり、CTNO がアルミナの焼結を促進する化合物ではないかと推定される。

Fig. 2.11 に示すように German らは「液相焼結 (LPS) が起こるための理想的な 2 元系状態図」について提案している[7, 9]。実際の焼結体は青い点線で示した組成に相当する。一般に、2 元系状態図の形状は各成分間の相互作用パラメータにより決まる[18]。例えば A-B の 2 元系状態図において、成分 A(助剤)の安定相を  $\alpha$ 、成分 B(母材)の安定相を  $\beta$ 、液相を L とすると、 $C_\beta > C_\alpha > C_L$  のとき Fig. 2.11 のような形状になると考えられている[9]。つまり、German らによれば、母材であるアルミナの助剤への溶解度が助剤のアルミナへの溶解度よりも大きい (溶解度比が高い)ほど液相焼結が促進するとしている。具体的には Fig. 2.12 の(A)の例に示すように、母材の助剤への溶解度比が高ければ母材に取り囲まれた助剤の溶融時に母材が助剤に拡散し、助剤部分が収縮、全体として収縮が起こる。それに対して Fig. 2.12 の(B)の例に示すように、助剤の母材への溶解度比が高ければ助剤の溶融時に助剤が母材に拡散し、助剤部分に空洞が生じ、全体として膨張が起こるとされる。

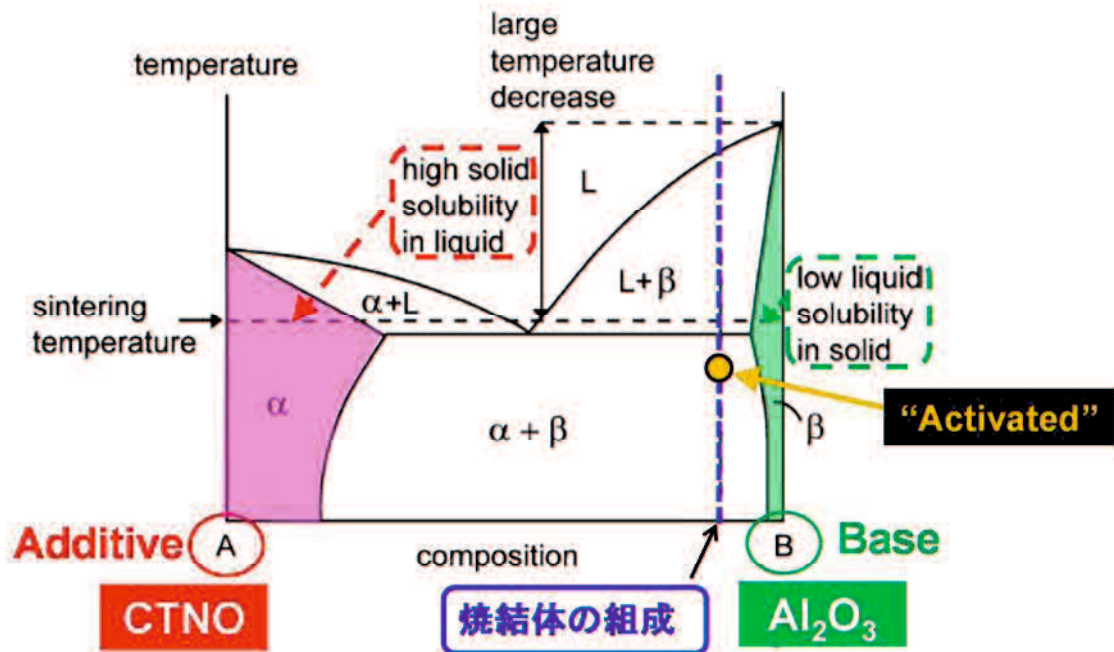


Fig. 2.11 The ideal binary phase diagram for Liquid Phase Sintering (LPS) [7].

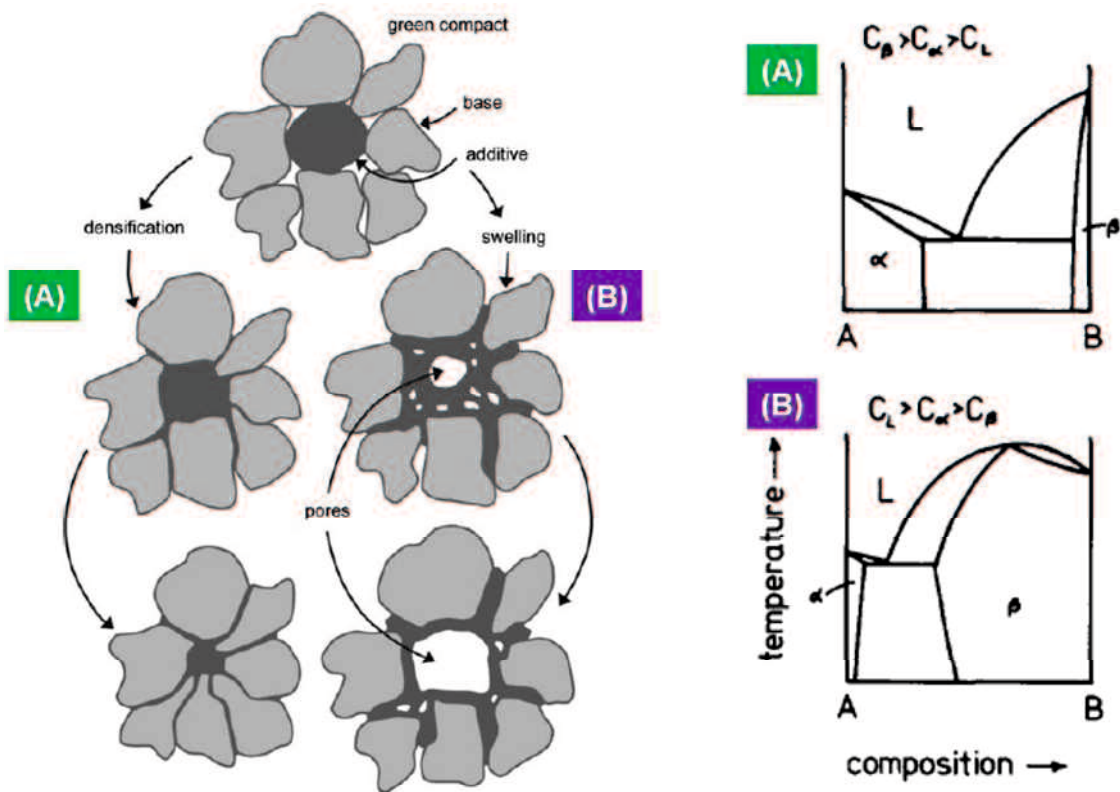


Fig. 2.12 Summary sketch of the divergence in initial structure when the melt forms in LPS [5].

上記提案はあくまでも液相生成時の挙動について示されたものであるが、本研究ではこの挙動が固相状態でも起こっているのではないかと考えた。しかしながら本系の状態図に関する情報はない。そこで、アルミナ-3元系助剤の作る化合物(Cu-Ti-Nb-O系複合酸化物: CTNOと表記)の擬2元系状態図を想定し、上記3元系助剤添加アルミナについて、助剤のアルミナへの固溶度、アルミナの助剤への固溶度を推定した。具体的には、Fig. 2.13に示すように(A) 95 mass%アルミナ-5 mass%助剤, (B) 95 mass%助剤-5 mass%アルミナ, (C) 95 mass%助剤(事前に935 °C-2hで仮焼)-5 mass%アルミナの3種類の混合粉末を熱処理した。熱処理温度による格子定数の変化を、Si(NIST, 640d)を内部標準物質としたステップスキャン測定(Aはアルミナ、B、Cは助剤の900 °C付近以上での生成化合物であるCTNOの格子定数を求めた)、それらより固溶度合いの相对比较を行った。

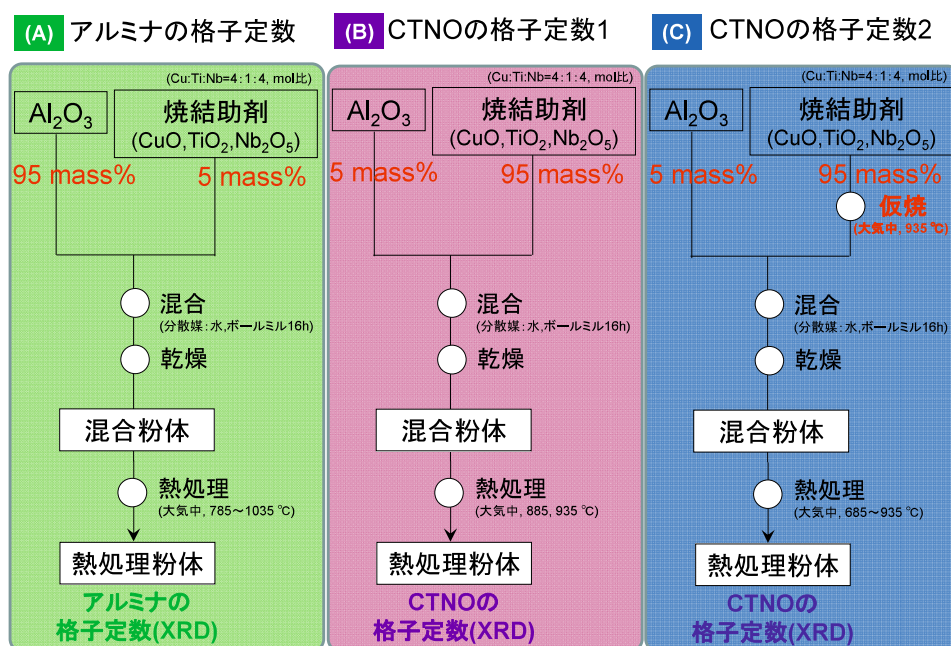


Fig. 2.13 Experimental flow chart for measurements of lattice constant of alumina (A) and CTNO (B and C).

Fig. 2.14 に熱処理温度と格子定数 (単位胞体積) の変化率 (最低熱処理温度を基準とする)、焼結体密度の関係を示す。焼結密度の急激な上昇前(735 °C)から

CTNO の格子定数が減少していることが伺え、これは Table 2.2 に示すように 6 配位の  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  よりもイオン半径[19]の小さい  $\text{Al}^{3+}$  の固溶を示唆するものである。また、温度上昇とともに格子定数は減少し、885 °Cでは約 0.6 %の減少を示すが、上記温度で飽和していた。一方で、アルミナの格子定数に関して、CTNO 格子定数が飽和に達した 885 °C以上で約 0.1 %とわずかであったが増加が認められた。さらに、アルミナ格子定数の増加と焼結密度の急激な上昇とのタイミングが一致していた。なお、差がわずかであった 835 °Cと 885 °C熱処理後のアルミナ単位胞体積については  $2\sigma$  ( $\sigma$  は標準偏差)の誤差範囲において優位差がある(次節の Fig. 2.26 に詳細を示す)。

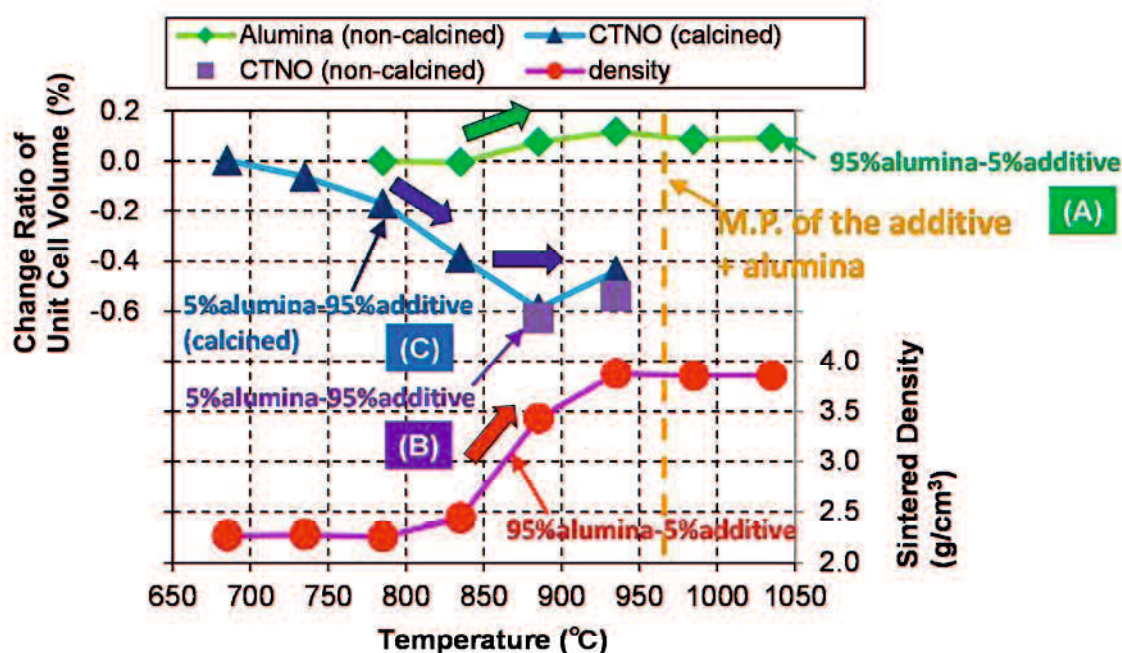


Fig. 2.14 Relationship among temperatures and change ratios of unit cell volumes for CTNO and alumina as well as sintered density of alumina with Cu-Ti-Nb-O additive.

Table 2.2 Ionic radius of each component used in this study (coordination number: 6) [14].

Ions	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{+}$	$\text{Ti}^{4+}$	$\text{Nb}^{5+}$	$\text{Ag}^{+}$	$\text{O}^{2-}$
Radius (pm)	53.5	73.0	77.0	60.5	64.0	115	140



そこで、緻密化前後のアルミナ粒内における助剤の存在の有無を TEM-EDS により分析した。Fig. 2.15(a), (b)に 835 °C-2h, 935 °C-2h で焼成したサンプルについて、Ga イオンを用いた FIB(集束イオンビーム) によりアルミナ原料粉末の平均粒径の 1/2 である 100nm 未満の薄片に加工した STEM 像 (加速電圧 200 keV) 及びアルミナ粒内の EDS 連続分析結果をそれぞれ示す。なお、1 サンプルにつき 30 分の連続分析を 4 か所行った。定量分析の結果、Cu, Ti, Nb の 3 成分ともに検出量は検出限界とされる 0.1 mass%未満であり、測定箇所による結果の違いもほぼなかった。しかしながら、バックグラウンドを拡大するとわずかな差が認められた。すなわち、Fig. 2.15(a)に示すように緻密化初期である 835 °C-2h 焼成後のサンプルでは、アルミナ粒内において助剤成分である Cu, Ti, Nb の特性 X 線ピークとバックグラウンドである連続 X 線との差異が認められなかったのに対して、Fig. 2.15(b)に示すように緻密な焼結体である 935 °C-2h 焼成後のサンプルに関しては、アルミナ粒内において助剤成分である Cu, Ti のピークがわずかに認められた。Nb に関しては、バックグラウンドとの差異は認められなかった。つまり、定性的には Cu, Ti のアルミナへの固溶が示唆されるデータが得られた。また、Nb はアルミナにほとんど固溶はしないが Fig. 2.8 に示した  $T_m$  の値の比較からも溶融温度を下げる「アシスト」の役割を担っていることが伺えた。なお、Fig. 2.15(b)中の黒色部分は助剤成分の塊であり、これはアルミナ粒子と同程度の大きさであった。Fig. 2.16 に 935 °C-6h で焼成したサンプルの STEM 像及び EDS による元素マッピング結果を示す。Fig. 2.15(b)で見られた大きさの助剤成分の塊は認められず、粒界への助剤成分の偏析が顕著に観察された。さらに、Fig. 2.17 に Fig. 2.13(B)の組成の混合粉末をプレス成形し、935 °C-2h で焼成した CTNO 焼結体の粒内の TEM-EDS 分析結果を示す。CTNO 粒内に明確に Al の特性 X 線の

ピークが検出され、検出量が約 0.8 mass%と検出限界である約 0.1 %を明らかに超えていることが判明した。

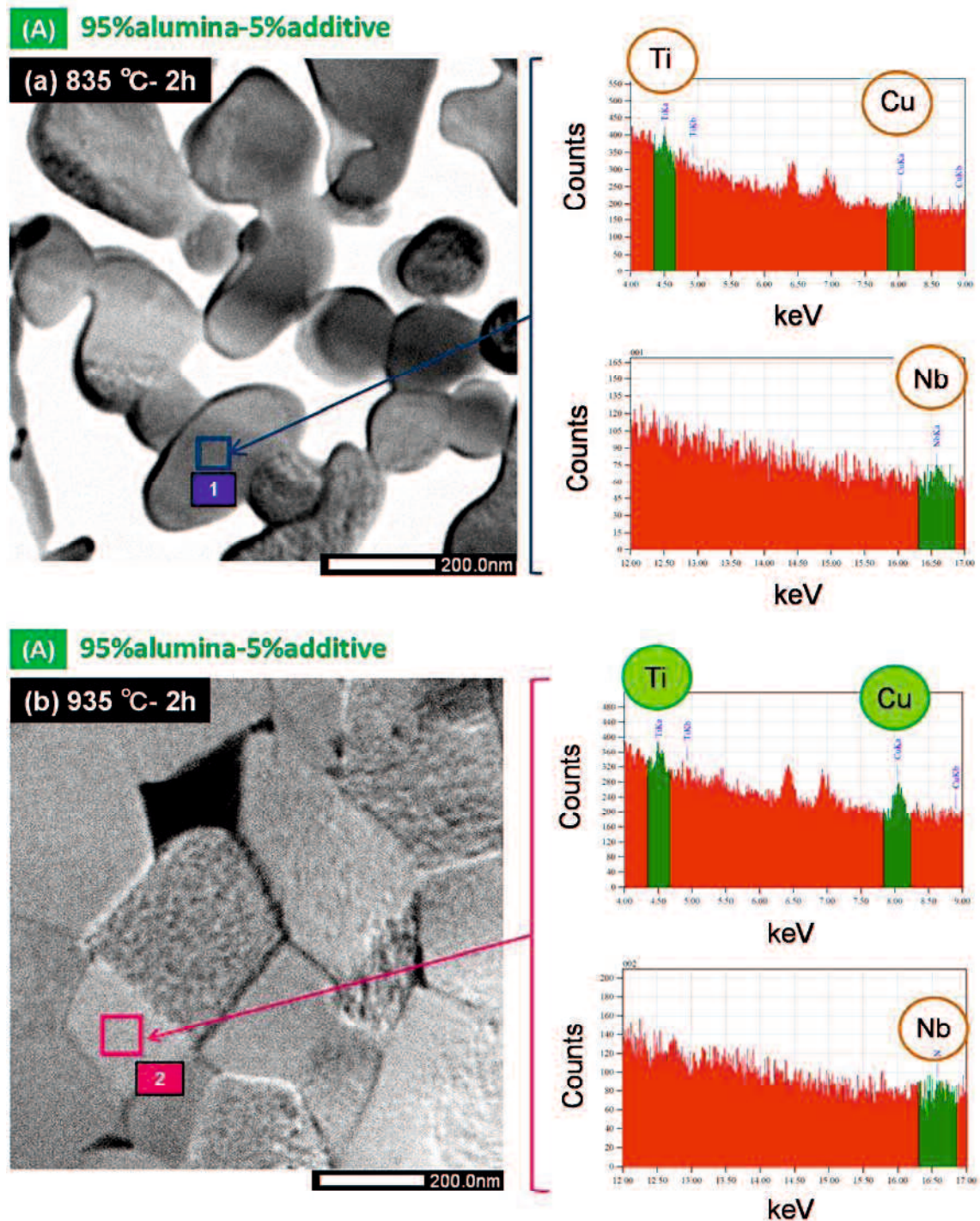


Fig. 2.15 TEM images and EDS spectra of the intragranular additive components (Ti, Cu and Nb) for alumina containing 5 mass% CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive fired at (a) 835 °C for 2 h and (b) 935 °C for 2 h.

**(A) 95%alumina-5%additive**

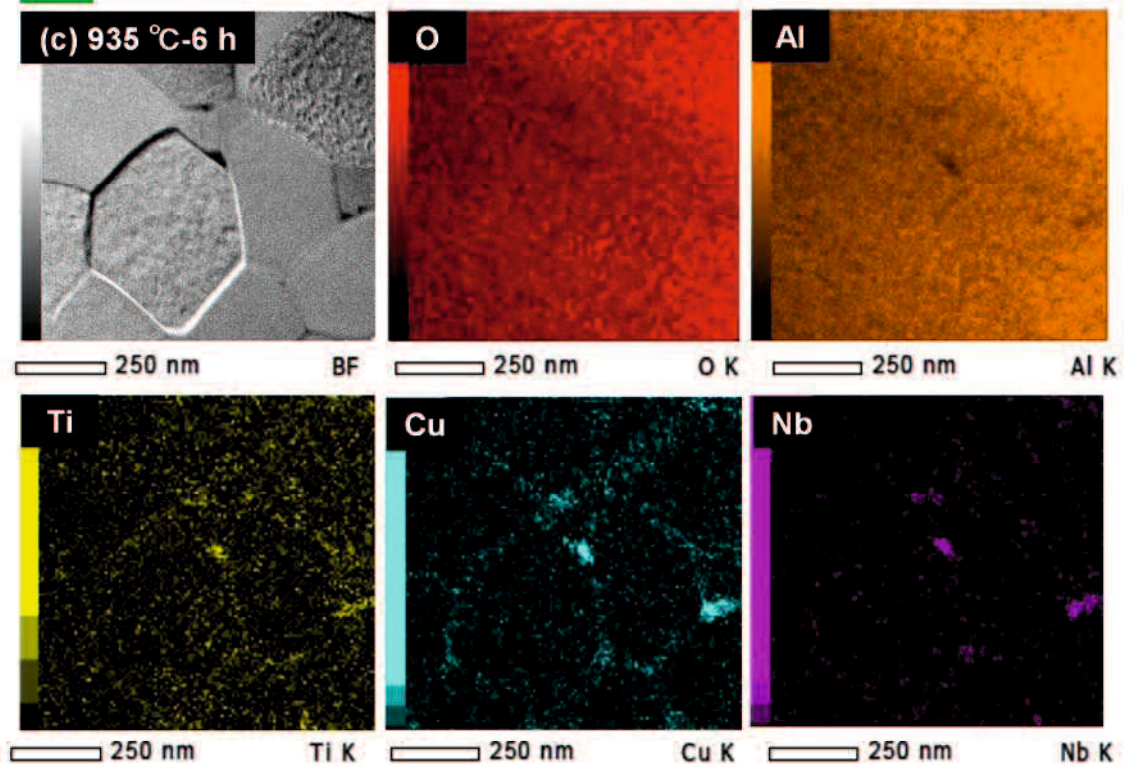


Fig. 2.16 Element mapping by EDS for alumina containing 5 mass% CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive fired at 935 °C for 6 h.

**(B) 5%alumina-95%additive**

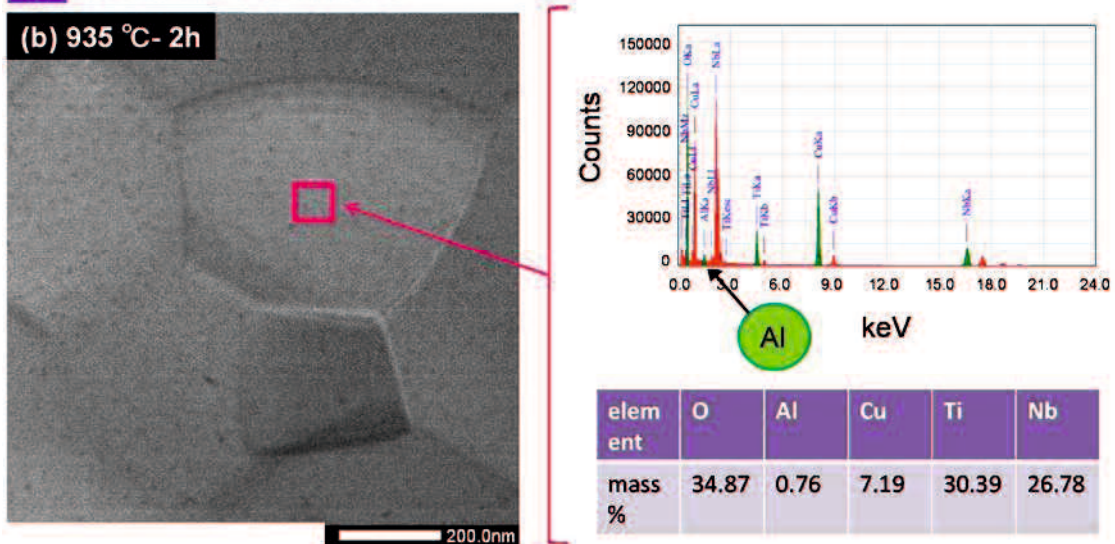


Fig. 2.17 TEM images and EDS spectra of the intragranular components (Al) for CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> containing 5 mass% of additive fired at 935 °C for 2 h.

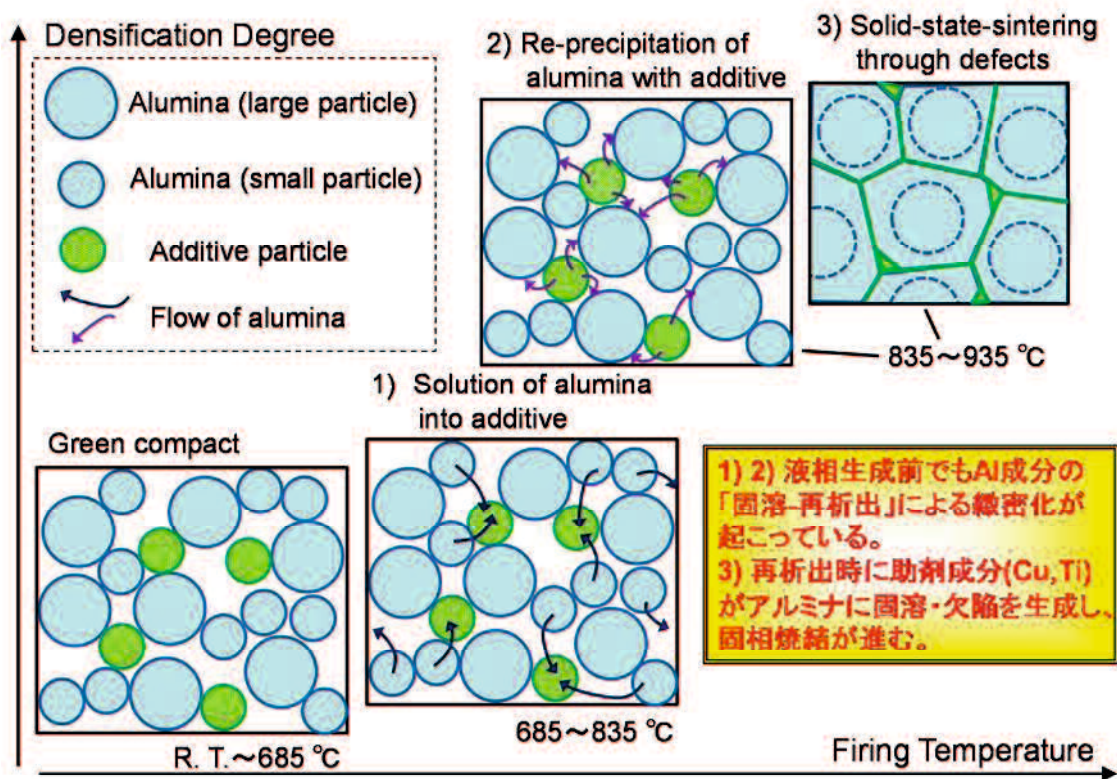


Fig. 2.18 Solid-state-activated-sintering model of alumina containing 5 mass% of CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive.

これら一連の結果より、アルミナの助剤への固容量が助剤のアルミナへの固容量よりも大きいことが示唆され、本系が German らの提案する「理想的な液相焼結の 2 元系状態図」と定性的には一致し、本系における上記固相活性化焼結を裏付ける結果が得られた。以上の結果より考えられる、本系における焼結メカニズムの模式図を Fig. 2.18 に示す。通常、セラミック粉末には粒度分布が存在する。母材であるアルミナ粉末にも粒度分布があり、比較的粗大な粒子とともに微細な粒子が存在する。一般に、曲面の蒸気圧や溶解度は平坦な面のそれらとは異なり、Kelvin の式[11, 12]で表される。ここでは議論の対象となる溶解度について以下に示す。

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{\gamma_{sv} V}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2-2)$$

ここで、 $S_0$ : 平坦な表面上の溶解度、 $\Delta S$ : 上記溶解度  $S_0$  からの増加分(負号は減少)、 $\gamma_{sv}$ : 表面エネルギー、 $V$ : 分子容積、 $R$ : ガス定数、 $T$ : 絶対温度、 $r_1, r_2$ : その曲面の主曲率半径である。

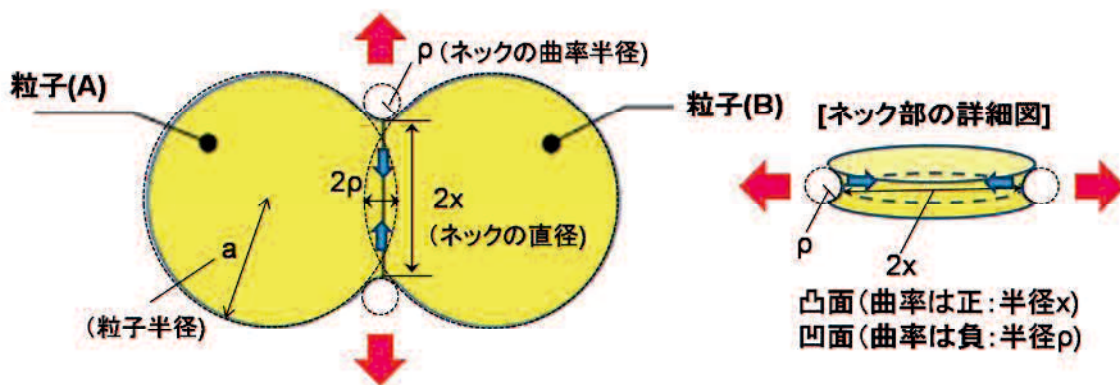


Fig. 2.19 Schematic diagram of a neck part.

ここで、焼結メカニズムを考える際の基本となるネック部について Fig. 2.19 に模式図を示す。上図に示すようなアレイ型であるネック部では、一方の主曲率半径が正の凸面( $r_1 = x$ )をとるのに対し、もう一方では主曲率半径が負の凹面( $r_2 = -\rho$ )をとる。一般には凹面の曲率半径の絶対値のほうが小さい( $x \gg \rho$ )。そのため、トータルすると(2-2)式のカッコ内は $-1/\rho$ と近似でき、これは溶解度の値が平坦面よりも小さくなることを意味する。これをもとにして、ある母材の助剤に対する溶解度を定性的に比較すると「粒子の曲率半径が大きい粗大粒子ほど、さらに曲率半径が正の値より負の値であるネック部ほど低い」といえる。具体的には、母材の助剤への溶解度は、母材が微細粒子の場合よりも粗大粒子の場合のほ

うが低く、さらにネック部のほうが低い(溶解度: 微細粒子 > 粗大粒子 > ネック部)の関係にある。

さて、Fig. 2.14 の結果をもとに本系の場合を考えてみる。まず、緻密化が顕著には起こらない 735 °C 付近から、比較的微細なアルミナ粒子からアルミナが助剤粒子に 1) 固溶する。飽和の起こる 885 °C までは固溶が進むが、飽和するとアルミナの 2) 再析出が起こる。再析出は上記 Kelvin の式によると溶解度の高い微細粒子上ではなく、溶解度の低い粗大粒子上で優先的に起こる。粗大粒子が成長すると粗大粒子同士がネックを形成する。上述のようにネックの主曲率半径は正(凸面)と負(凹面)の値をとるが、一般には凹面の曲率半径の絶対値のほうが小さい。そのため、トータルするとネック部の溶解度は粗大粒子のそれよりもさらに低くなり、優先的に再析出が起こる。また、上述の状態図(Fig. 2.11)や TEM-EDS(Fig. 2.15)の結果より、析出したアルミナは純粋なアルミナではなく、わずかながら助剤成分も含まれる。ネックに析出したわずかな量の助剤成分がアルミナに欠陥を生じさせ、アルミナ粗大粒子同士の固相拡散が促進し、焼結が進んだ 3) 欠陥を介した固相焼結と推定される。最終的に、助剤の大部分が粒界に偏析していることは TEM-EDS の結果から明らかである。ただし、上記 2) と 3) のどちらが焼結密度の増大の主因子かは明らかではない。助剤量が 5 mass% と少ないため、2) による影響は大きくなく 3) が主であると考えているが、詳細な検討は今後の課題である。

また、上述のように助剤は熔融温度未満である 900 °C 付近で CTNO を生成し、それがアルミナを低温で緻密に焼結させたと考えられるが、助剤とアルミナの比率を変えた混合粉体の固相での熱処理(935 °C-2h)後の XRD 測定を行った結果、Fig. 2.20 に示すようにアルミナ : 助剤比が 50:50~95 : 5 の組成では上記複合酸化物は消失したが、(a)から(e)の全てに対して Al 系複合酸化物も認められな

かった。実際の焼結体の組成であるアルミナと助剤を 95:5 (mass %比)の組成で共存させたときに CTNO を検出した例はなく、より複雑な現象が起こっている可能性がある。さらなる検証が必要である。

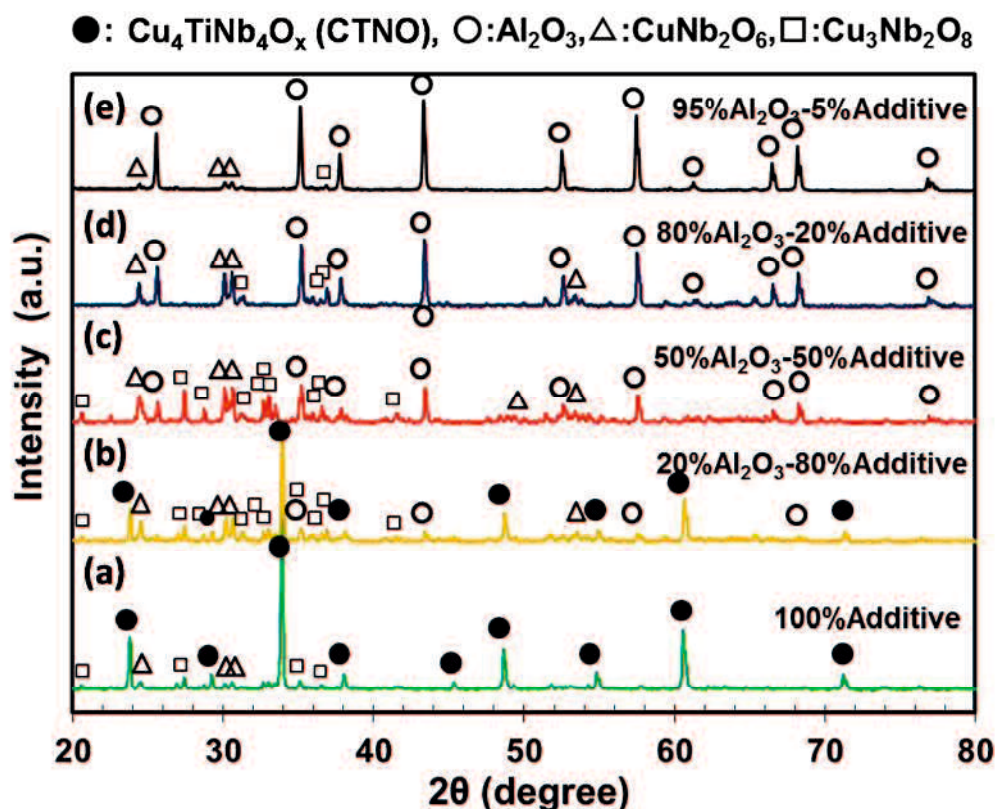


Fig. 2.20 XRD patterns of the sintering additive and alumina mixture (mass ratio of the sintering additive: alumina = (a) 100:0, (b) 20:80, (c) 50:50, (d) 80:20, and (e) 95:5) after performing the heat treatment at 935 °C for 2 h.

### 2.3.2 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 助剤添加アルミナの焼結挙動と誘電特性

Fig. 2.2 にアルミナ成分および種々の助剤 5 mass%を添加したアルミナの焼成温度(保持時間 2 h)と焼結体密度の関係を示す。CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤を用いたとき、他の助剤を用いたときよりも低温である 810 °Cでち密化が始まっており、885 °C焼成で約 3.8 g/cm<sup>3</sup>の密度が得られた。Fig. 2.21 に 4 元系助剤 5 mass%添加焼結体の破断面 SEM 写真を示す。835 °C焼成でネッキングが進み、

885 °Cでは角ばった形状が観察され、空隙も少なかった。また、Fig. 2.22 に示すように保持時間を増加した結果、835 °C-96 h 焼成で  $3.8 \text{ g/cm}^3$  以上の密度となり、アルミナの低温焼結に効果のあることがわかった。Table 2.1 に示すように、835 °C-96h で焼成した上記 4 元系助剤添加サンプルの熱伝導率は  $20 \text{ W/mK}$  で 900 °C未満で焼結できる材料としては過去最高の値を示した。また、誘電特性は  $\epsilon_r: 11.3$ ,  $Q_f: 4700 \text{ GHz}$ ,  $\tau_r: -87 \text{ ppm/K}$  であった。ただし、Fig. 2.2 において、全ての

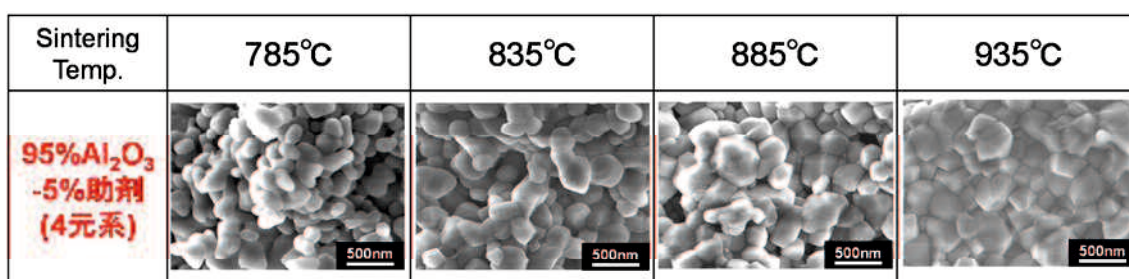


Fig. 2.21 SEM images of the sintered alumina containing 5 mass% CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O additive fired at different conditions (holding time at each temperature: 2 h).

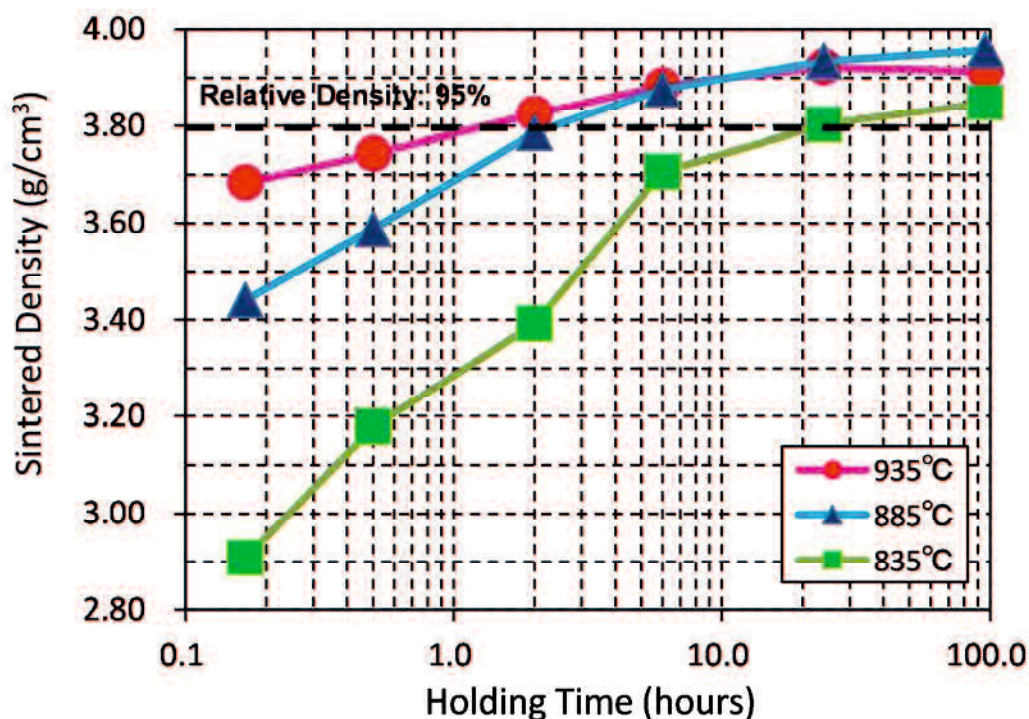


Fig. 2.22 Relationship between the sintered density and the holding time of alumina containing 5 mass% CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O additive at firing temperatures of 835, 885 and 935 °C.



焼成温度にて 2h 保持した上記 4 元系助剤添加サンプルの誘電特性の測定が困難であった(もちろんち密に焼結しているサンプルも含む)。つまり、この事実は、長時間焼成によってはじめて誘電特性が測定可能なレベルにまで上昇することを示唆するものであり、原因の究明と改善は今後の検討課題である(第 4, 5 章にて改善策の一部が示されている)。

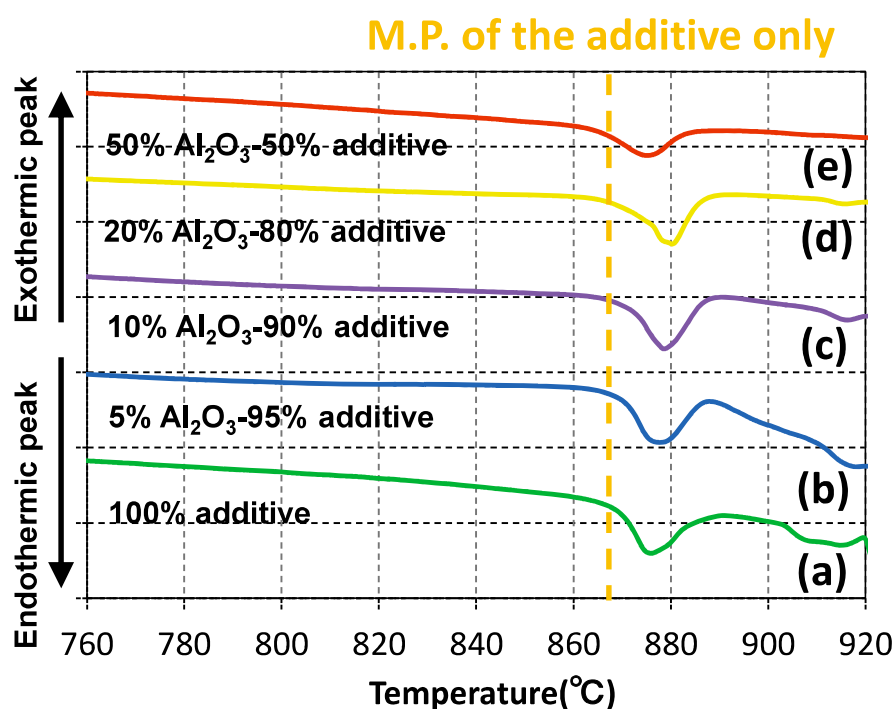


Fig. 2.23 DTA curves of the sintering additive and alumina mixture (mass ratio of the sintering additive: alumina = (a) 100:0, (b) 95:5, (c) 90:10, (d) 80:20, and (e) 50:50).

次に、前節の 3 元系助剤添加アルミナと同様にして焼結挙動の考察を行った。

Fig. 2.23 に上記 4 元系助剤とアルミナの比率を変えた合計 4 種類の混合粉体 (アルミナ比率は最大 50 mass%) の DTA 曲線を示した。助剤のみの溶融温度は 868 °C であり、アルミナの添加による溶融温度の低下はほぼ認められなかった。なお、Fig. 2.24(a)に示すように助剤 100 %では 985 °C-2h の熱処理で溶融することを目視により観察済みである。一方で、Fig. 2.24(b)に示すように本系におけるアルミナの緻密化は 810 °Cから進んでいた。

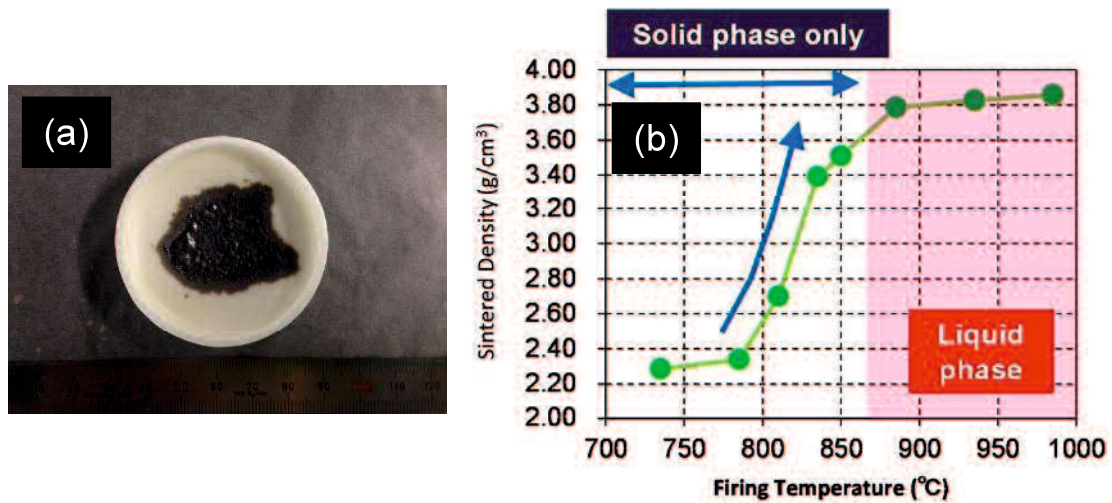


Fig. 2.24 (a) photograph of the additive sample after heat-treated at 885 °C for 2h.

(b) Relationship between sintered density and firing temperature of the sample.

これらの結果から、本系においてもアルミナの焼結は液相が生成しない固相状態でも緻密化が起こっている(固相活性化焼結: solid-state-activated-sintering と呼ぶ)ことが伺えた。そこで、上記 4 元系助剤とアルミナとの混合粉体の DTA による測定で示した最低熔融温度を液相生成温度  $T_m$  (°C) と定め、Fig. 2.2 に示した焼成温度  $T$  (°C) のかわりに、横軸を  $T/T_m$  なる指標を導入した場合の焼結体相対密度を Fig. 2.8 に示した。本指標によると 4 元系助剤を用いたサンプルの「固相活性化度合い」は 3 元系助剤や従来助剤を添加したサンプルよりも低いことがわかった。この原因は後述の XRD 結果のとおり、CTNAO 以外に生成する Ag や  $\text{AgNbO}_3$  が焼結を阻害するからではないかと考えられる。以上、一連の結果より、本アルミナ+助剤系における低温焼結性には、液相生成温度が低いこと及び固相活性化度合いが高いことの両立が重要であることが示唆された。

さらなる焼結挙動解明のため、助剤 100 % の粉体(4 元系助剤)を、温度を変えて熱処理(保持時間 2h)し、生成化合物の X 線回折を行った。Fig. 2.25 に 4 元系助剤を用いた場合の結果を示すが 800 °C 以上で前節で示したアルミナの焼結を

促進すると考えられる Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物(CTNO)とほぼ同じ位置にピークを持つ化合物の生成を確認した[3]。前節の Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物(CTNO)と同じ位置にピークがありながらその生成温度は 800 °C 付近と約 100 °C も低いことから、上記 Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物に Ag が固溶したもの、つまり Cu-Ti-Nb-Ag-O 系複合酸化物(CTNAO と表記)であると推定される。Fig. 2.10 に CTNO のピーク強度と焼結体密度の関係を示す。上図は本節の 4 元系助剤添加アルミナに加えて前節の 3 元系助剤添加アルミナの結果についても示しているが、CTNAO の生成と焼結体密度の急激な上昇に相関が認められる。つまり、CTNAO がアルミナの焼結を促進する化合物ではないかと推定される。

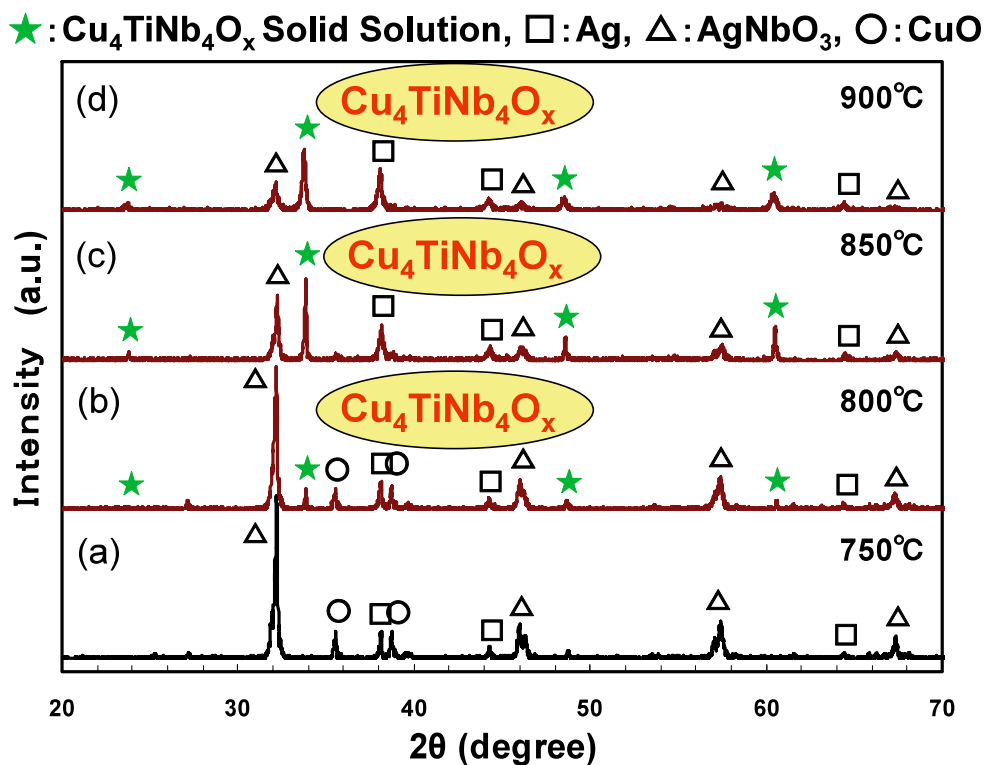


Fig. 2.25 XRD patterns of the sintering additive after performing the heat treatment at (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C and (d) 900 °C for 2 h.

ただし、前節の3元系助剤の場合と同様、本系の状態図に関する情報はない。そこで、アルミナ-4元系助剤の作る化合物(CTNAO)の擬2元系状態図を想定し、上記4元系助剤添加アルミナについて、助剤のアルミナへの固溶度とその温度を推定した(今回、4元系助剤の作る化合物がCTNAOだけでなくAgNbO<sub>3</sub>やAgが混在した混合物になっていたため、アルミナの助剤への固溶度については測定していない)。具体的には、Fig. 2.12(A)とほぼ同じフローチャートで95 mass%アルミナ-5 mass%助剤の混合粉末を熱処理した。熱処理温度によるアルミナ格子定数の変化を、Si(NIST, 640d)を内部標準物質としたFT法にて行った。Fig. 2.26に熱処理温度とアルミナの格子定数(単位胞体積)の関係を示す(エラーバーも併記)。アルミナの格子定数に関して、785 °C以上で増加が認められ、その度合

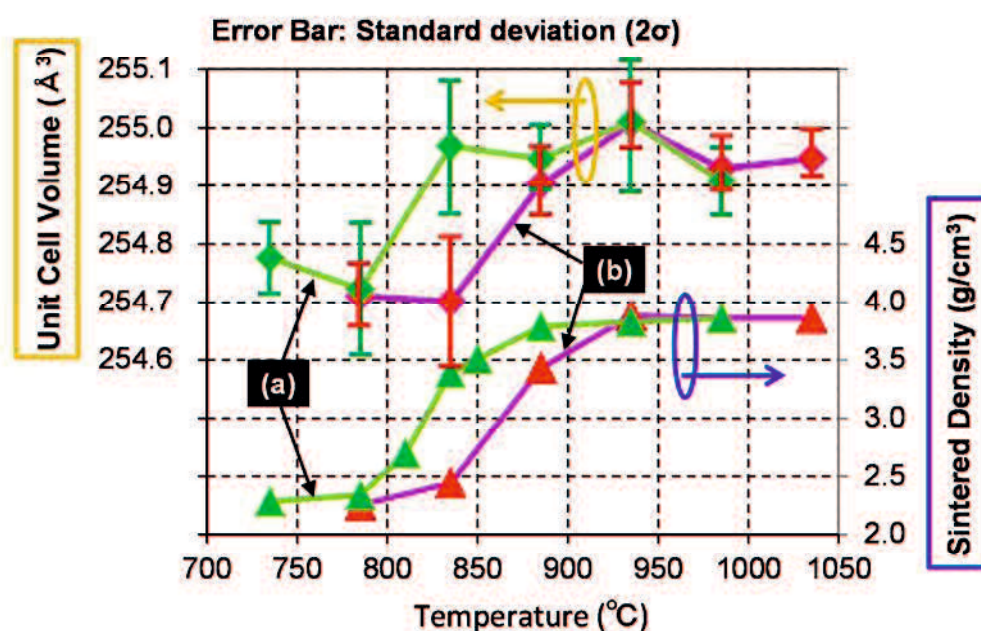


Fig. 2.26 Unit cell volumes of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determined by XRD and sintered densities for alumina samples containing 5 mass% (a) CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O (◆ and ▲, respectively) and (b) CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (◆ and ▲, respectively) additive as a function of firing temperature (holding time at each temperature: 2 h).

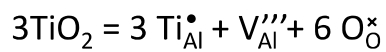
いは約 0.1%とわずかであったが、焼結密度の増加とアルミナ格子定数の増加の温度が一致していた。また、上記温度は前節の 3 元系助剤を用いたアルミナサンプルよりも 50 °C 低かった。なお、Phillips らは純アルミナと Ti ドープアルミナの単結晶を 1600 °C で熱処理したサンプルの格子定数を測定している[20]。その結果、単位胞体積はそれぞれ 254.85, 254.94 Å<sup>3</sup> であり、Ti ドープによる格子定数増加が認められた。これらの値と本測定値の傾向は一致している。

そこで、緻密化前後のアルミナ粒内における助剤の存在の有無を TEM-EDS により分析した。Fig. 2.27(a), (b) に 785 °C-2h, 835 °C-2h で焼成したサンプルを、Ga イオンを用いた FIB (集束イオンビーム) によりアルミナ原料粉末の平均粒径の 1/2 である 100 nm 未満の薄片に加工したサンプルの TEM 像 (加速電圧 200 keV) 及びアルミナ粒内の EDS 連続分析結果をそれぞれ示す。なお、1 サンプルにつき 30 分の連続分析を 4 か所行った。785 °C-2h 焼成後のサンプルは緻密化初期であり、アルミナ粒内において助剤成分である Cu, Ti, Nb, Ag の特性 X 線ピークとバックグラウンドである連続 X 線との差異が認められなかった。これに対して、緻密な焼結体である 835 °C-2h 焼成後のサンプルに関しては、アルミナ粒内において助剤成分である Cu, Ti のピーク、特に Cu のピークが認められた。Nb, Ag に関しては、バックグラウンドとの差異はほとんど認められなかった。Ti, Nb, Ag の 3 成分ともに検出量は 0.1 mass% 未満であり、場所による結果の違いはほとんどなかったが、Cu の検出量は 0.14 mass% であり、定性的には Cu, Ti、特に Cu のアルミナへの固溶が示唆されるデータが得られた。また、Nb, Ag はアルミナにほとんど固溶はしないが Fig. 2.8 に示した T<sub>m</sub> の値の比較からも熔融温度を下げる「アシスト」の役割を担っていることが伺えた。なお、Fig. 2.27(b) 中の黒色部分は助剤成分の塊であり、これはアルミナ粒子と同程度の大きさであった。Fig. 2.28 に 835 °C-96h で焼成したサンプルの STEM 像及び EDS による元

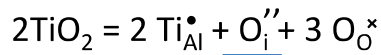
素マッピング結果を示す。Fig. 2.27(b)で見られた大きさの助剤成分の塊は認められず、粒界への助剤成分の偏析が顕著に観察された。つまり、4元系助剤を用いた場合も、Fig. 2.18に示すように3元系助剤を用いた場合とほぼ同じ焼結メカニズムにより低温焼結化が達成されていると考えられる。

なお、上記 Cu や Ti のアルミナ格子への固溶により、

(1) When  $\text{Ti}^{4+}$  is substituted for  $\text{Al}^{3+}$ ...

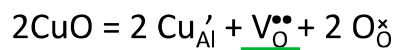


Formation of  $\text{Al}^{3+}$  vacancy



Formation of interstitial  $\text{O}^{2-}$

(2) When  $\text{Cu}^{2+}$  is substituted for  $\text{Al}^{3+}$ ...



Formation of  $\text{O}^{2-}$  vacancy

の反応が起こり、 $\text{O}^{2-}$ もしくは  $\text{Al}^{3+}$ の欠陥が生じ、結果としてアルミナの固相拡散を促進しているものと推定されるが、拡散係数の実測データや拡散律速種の特定など詳細については今後の検討課題である。

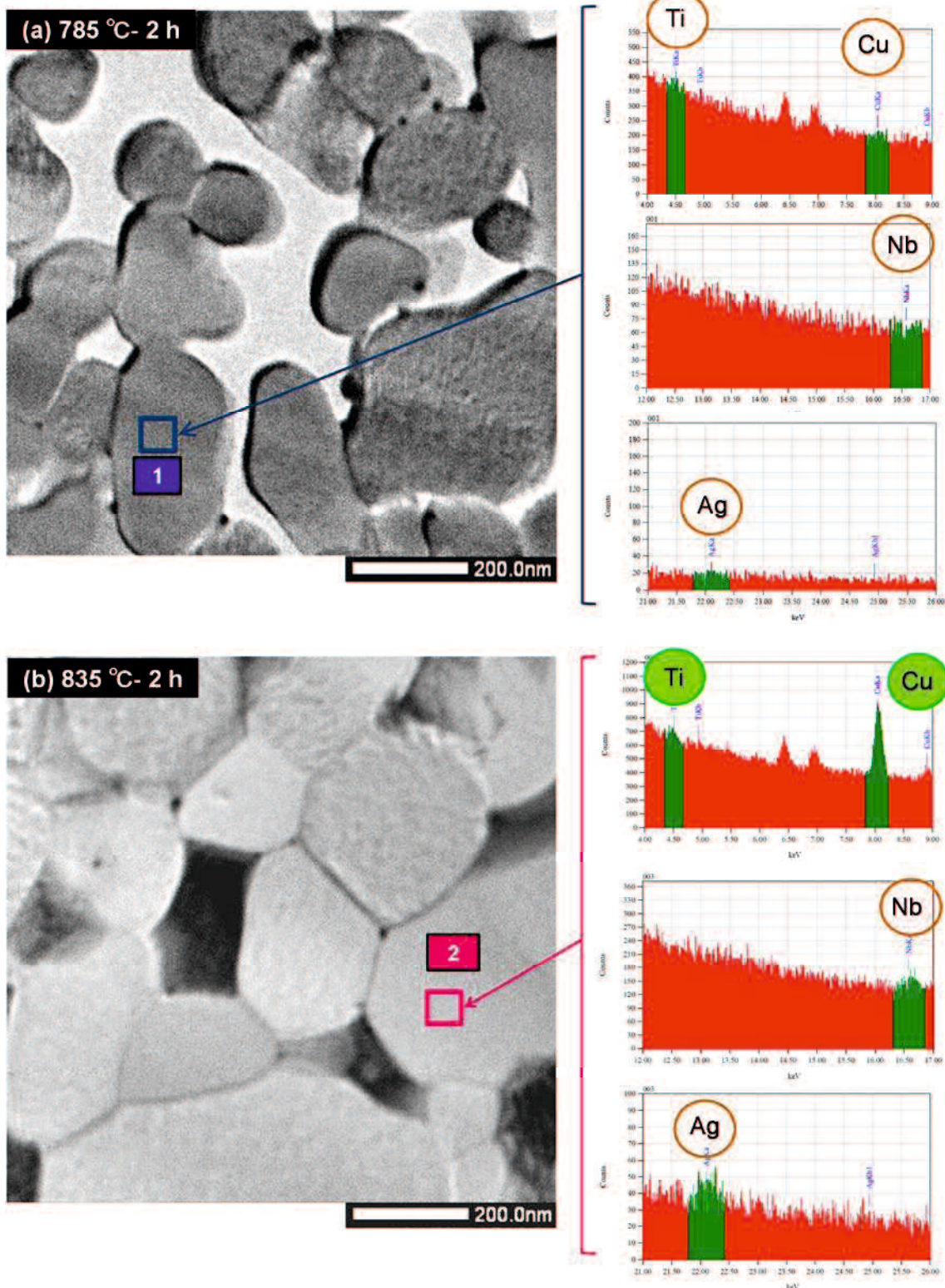


Fig. 2.27 TEM images and EDS spectra of the intragranular additive components (Ti, Cu, Nb and Ag) for alumina containing 5 mass% CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O additive fired at (a) 785 °C for 2 h and (b) 835 °C for 2 h.

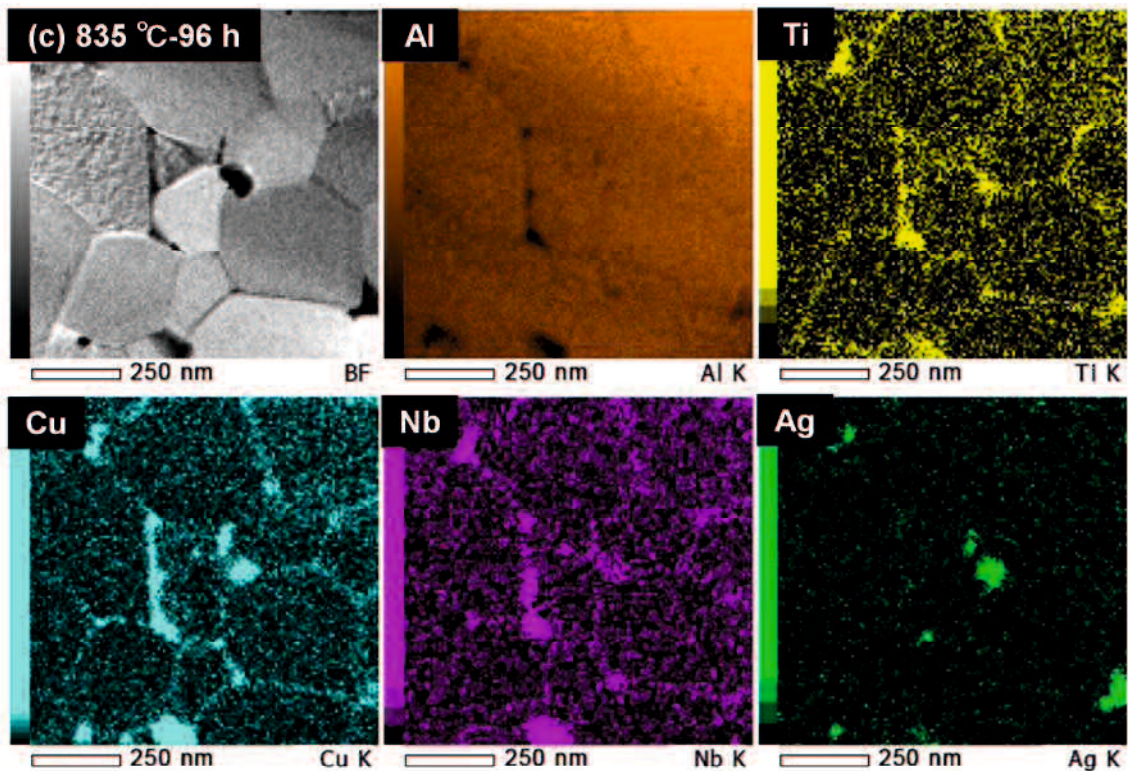


Fig. 2.28 Element mapping by EDS for alumina containing 5 mass% CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O additive fired at 835 °C for 96 h.

また、上述のように助剤は熔融温度未満である 800 °C 付近で CTNAO を生成し、それがアルミナを低温で緻密に焼結させたと考えられるが、助剤とアルミナの比率を変えた混合粉体の固相での熱処理(835 °C-2h)後の XRD 測定を行った結果、Fig. 2.29 に示すように実際の焼結体の組成であるアルミナと助剤を 95:5 (mass%比)の組成で共存させたとき上記複合酸化物は消失したが、(a)から(e)の全てにおいて Al 系複合酸化物も認められなかった。実際の焼結体の組成であるアルミナと助剤を 95:5 (mass%比)の組成で共存させたときに CTNAO を検出した例はなく、より複雑な現象が起こっている可能性がある。さらなる検証が必要である。



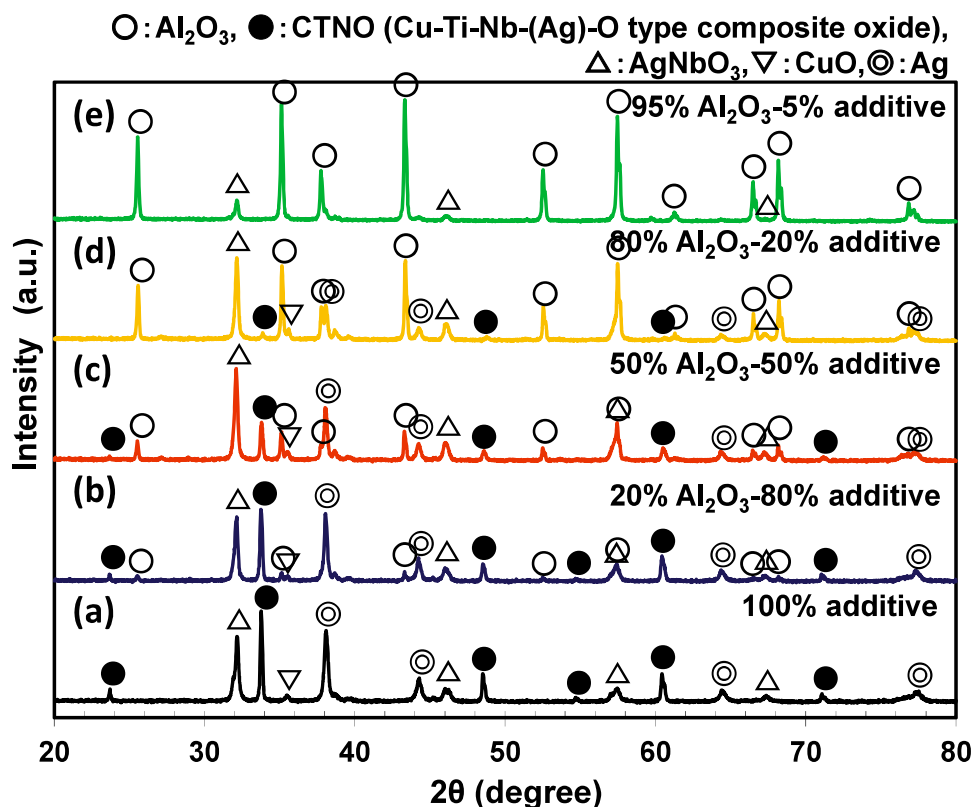


Fig. 2.29 XRD patterns of the sintering additive and alumina mixture (mass ratio of the sintering additive: alumina = (a) 100:0, (b) 20:80, (c) 50:50, (d) 80:20, and (e) 95:5) after performing the heat treatment at 835 °C for 2 h.

## 2.4 まとめ

少量の添加で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(アルミナ)誘電体セラミックスの低温焼結化が可能な助剤の開発と焼結メカニズムに関する考察を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 助剤を 5 mass% 添加することで 935 °C (保持時間 2 h) という Ag の融点未満の低温での緻密化を可能にした。
- (2) 935 °C (保持時間 6 h) の条件で作成した上記 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 助剤 5 mass% 添加アルミナ焼結体の熱伝導率は 22 W/mK と極めて高い値を記録した。また、

$\epsilon_r$  (比誘電率): 10.2,  $Q \times f$  (誘電損失と共振周波数の積): 47000 GHz,  $\tau_f$  (共振周波数の温度係数): -50 ppm/K と良好な誘電特性が得られた。

(3) 上記 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 助剤添加アルミナを例にとり、本系における焼結メカニズムを考察した。焼結助剤および焼結助剤とアルミナの混合粉体の熔融温度を測定し、いずれの組成においても熔融温度は約 970 °C であり、アルミナの添加による助剤の熔融温度の低下はほぼないことが判明した。つまり、本系におけるアルミナの焼結は液相生成前の固相状態にて促進すること(固相活性化焼結)が明らかとなった。さらに、アルミナ及び助剤の格子定数測定及び焼結体の TEM-EDS 分析より、アルミナの助剤への固容量が助剤のアルミナへの固容量よりも大きいことが示唆され、本系における上記固相活性化焼結を裏付ける結果が得られた。

(4) さらに、上記 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 助剤に Ag<sub>2</sub>O を加えた CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤を用いることでさらなるアルミナの低温焼結化を実現した。つまり、835 °C (保持時間 96 h) という Ag の融点よりも 100 °C 以上低温での緻密化が可能であることがわかった。上記焼結体の熱伝導率は 20 W/mK で LTCC 材料としては過去最高の値を示した。また、 $\epsilon_r$ : 11.3,  $Qf$ : 4700 GHz,  $\tau_f$ : -87 ppm/K であった。

## 参考文献

- [1] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Key Engineering Materials*, **320**, 181-184, (2006).
- [2] M.T. Sebastian and H. Jantunen, *Int. Mater. Rev.*, **53**, 57-90, (2008).
- [3] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Ferroelectrics*, **356**, 189-196, (2007).
- [4] S. Kemethmuller, M. Hagymasi, A. Stiegelschmitt and A. Roosen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (1), 64-70, (2007).

- [5] Ming Liu, Hongqing Zhou, Xiaoying Xu, Zhenxing Yue, Min Liu and Haikui Zhu, *J Mater Sci: Mater Electron*, **24**, 3985–3994, (2013).
- [6] LIU Ming, ZHOU Hongqing, ZHU Haikui, YUE Zhenxing and ZHAO Jianxin, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 58-64, (2014).
- [7] R. M. German, P. Suri and S. J. Park: *J. Mater. Sci.*, **44**, 1-39 (2009).
- [8] R. M. German, “*Liquid Phase Sintering*”, Plenum, New York, (1985); 守吉佑介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 丸山俊夫共訳, “液相焼結”, 内田老鶴圃, (1992).
- [9] R. M. German, S. Farooq and C. M. Kipphut, *Materials Science and Engineering*, **A105/106**, 215-224 (1988).
- [10] Y. Moriyoshi, *Inorganic Materials*, **Vol.2**, No.255, 137-145 (1995).
- [11] 守吉佑介, エレクトロニクス実装学会誌, **Vol.6**, No.3, 266-273 (2003).
- [12] 産業技術センター編, “セラミックス材料技術集成”, 63-85 (1979).
- [13] I. B. Cutler, C. Bradshaw, C. J. Christensen and E. P. Hyatt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 134-139 (1957).
- [14] B. W. Hakki, P. D. Coleman, *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT-8**, 402-410, (1960).
- [15] M.A. de la Rubia, J.J. Reinoso, P. Leret, J.J. Romero, J. de Frutos and J.F. Fernández, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 71–76 (2012).
- [16] M. Valant, A. Axelsson and N. Alford, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2549-2560 (2007).
- [17] N. R. McLaren, M. C. Ferrarelli, Y. W. Tung, D. C. Sinclair and A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 1813–1819 (2011).
- [18] 田中敏宏, 溶接学会誌, 77 (6), 576-581, (2008).
- [19] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751-767, (1965).
- [20] Phillips et al., *Philosophical Magazine A*, **42**, 417-432, (1980).

## 第 3 章 助剤添加アルミナと Ag 電極との同時焼成技術の開発 ～

### 低温同時焼成アルミナ(Low Temperature Co-fired Alumina: LTCA)の実現～

#### 3.1 緒言

本論文では、前章にて、CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 3 元系助剤[1]を 5 mass%添加することにより焼成温度 950～1000 °Cで緻密なアルミナが得られることを明らかにした。また上記研究において、3 元系助剤の各成分の組み合わせが CuO: TiO<sub>2</sub>: NbO<sub>2.5</sub> = 4: 1: 4 (mol 比)のときに最良の焼結性が得られることを見出した。なぜならアルミナの焼結を促進する化合物(Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub>)がほぼ単相で生成するからである。さらに、わずか 5 mass%の 4 元系助剤の添加により、焼結温度が 900 °C 以下に低温化することを明らかにした。4 元系助剤とは上記 CuO: TiO<sub>2</sub>: NbO<sub>2.5</sub> = 4: 1: 4 (mol 比)の 3 元系助剤に Ag<sub>2</sub>O を添加したものである[2]。CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤によってアルミナの低温焼結化が可能となった理由は、助剤の融点未満で生成し、アルミナとの活性が高いとされる Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub> 固溶体の生成温度が低温化したからであると推測される。得られた焼結体の特性は、熱伝導率が 18 W/mK であり、従来の LTCC 材料の値(約 2～5 W/mK)よりもかなり高かった。また抗折強度は 330 MPa、約 12 GHz におけるマイクロ波誘電特性は比誘電率が 11.2、Q×f積が 4600 GHz であり、LTCC 材料としては十分な値であった。

本章の目的は、上記 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤添加アルミナの高熱伝導 LTCC デバイスとしての実現可能性を見出すことである。ここで、LTCC デバイスとしての実現可能性とは、上記低温焼結アルミナと Ag 電極を同時焼成したとき、反応によって Ag 電極が消失せず、最終的にこれらのモジュールが良好な高周波電気特性を有することを意味する。つまり、単なる低温焼結アルミナ(LTSA:

Low Temperature Sintered Alumina)にとどまらず、エレクトロニックデバイスとして産業的に有用な低温同時焼成アルミナ(LTCA: Low Temperature Co-fired Alumina)の基礎技術確立を目指すものである。同時焼成技術に関する文献は比較的少ない[3, 4]が、産業上非常に重要であることは言うまでもない。

ここで、第1章で述べた LTCC を含む高周波誘電体を利用した基本的なデバイスである共振器について説明する。これは様々な周波数の振動の中から、

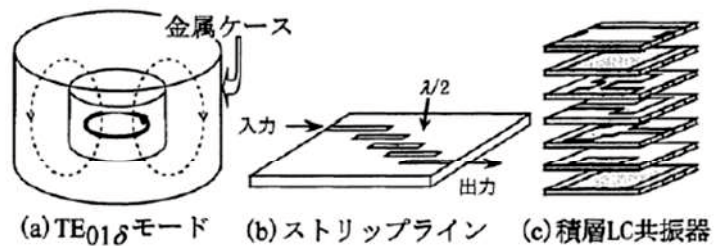


Fig. 3.1 Dielectric resonator [5].

特定の周波数の共振を選び出したり、増幅したりできるものであり、高周波誘電体の特性を最も活かしたデバイスである。そして、共振器は誘電体+導体の組み合わせで、種々のモードがあり、Fig. 3.1 に示すように用途に応じた形状をとる。

(a)の  $TE_{01\delta}$  モードは、金属ケース内に円柱状の高周波誘電体セラミックスをセットしたもので、導体損が小さいので携帯電話基地局用等の高出力を要する材料用途に利用される。(b)のストリップラインは、セラミックス平面基板上にマイクロストリップ線路等の電極を描画した極めてシンプルなデバイスである。ストリップラインを折り曲げたり、U字型にしたりして線路の小型化も可能である。誘電率の高い基板材料を用いればライン長さは短くなり、小型化される。(c)の積層 LC 共振器はグリーンシートにコイルやコンデンサなどのパターンニングを行い、それを複数枚重ねたのち焼成して、セラミックス中に回路を形成するものである。種々の受動および能動素子を内蔵可能であり、複数の回路を1つにしたモジュール化によりいっそうの小型化が追求されている。ただし低温で Ag や Cu 等の導体との同時焼成が必要である。

次に共振器の特性について述べる。一般に、共振器全体の損失  $1/Q$  は以下の式で示されるように主として誘電体損失  $1/Q_d$  と導体損失  $1/Q_c$  の和で与えられる。

The diagram illustrates the equation for the Q-value of a dielectric resonator. It consists of three main parts: a red box on the left containing the fraction  $\frac{1}{Q}$  with the label "Q-value of dielectric resonator" and an arrow pointing to the Q; an equals sign in the center; a green box on the right containing the fraction  $\frac{1}{Q_d}$  with the label "Dielectric Loss due to Dielectric Material"; a plus sign; and a yellow box on the right containing the fraction  $\frac{1}{Q_c}$  with the label "Conductor Loss due to Metal-electrode". Below each box is a corresponding label in a colored box: "Loss coefficient of Resonator" (red), "Dielectric Loss due to Dielectric Material" (green), and "Conductor Loss due to Metal-electrode" (yellow).

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c}$$

ただし、高周波域では誘電体損失も導体損失も大きくなる。誘電体損失に関しては上述のとおり  $Q \times f$  積一定のため周波数に比例して  $Q$  が低下し、誘電体損失が大きくなる。導体損失に関しては表皮効果のため周波数の平方根に比例して導体損失が大きくなる。結果として、1 GHz 以下の比較的low周波域では導体損失が全体の損失を支配する。1~30 GHz 帯域の高周波域になると誘電体損失の割合が大きくなり、30 GHz 以上のミリ波領域では誘電体損失が全体の損失を支配する。後述のとおり、本研究における周波数は 2 GHz であり、導体損失も誘電体損失も重要な領域ではあるが、(3-1)式より、いずれか 1 つの項目が欠けていても全体の損失に悪影響を及ぼすため、いずれの損失も最低限以上の値を確保することが重要となる。

本章では、特に焼結助剤中の  $Ag_2O$  成分比に着目し、 $Ag_2O$  量が Ag 電極の消失度合い及び高周波電気特性である積層共振器の  $Q$  値に及ぼす影響を調べた。

### 3.2 実験方法

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末(AKP-30, 住友化学製, 平均粒径 0.3 μm)を 95 mass%、焼結助剤である市販の CuO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ag<sub>2</sub>O 粉末を合計で 5 mass%を配合した。Fig. 3.2 に示すように Ag<sub>2</sub>O (以後 AgO<sub>0.5</sub> と表記) と CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 3 元

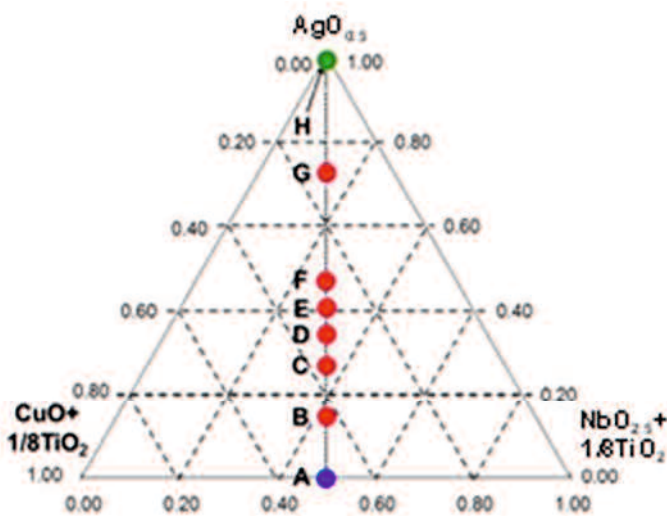


Fig. 3.2 CuO-TiO<sub>2</sub>-NbO<sub>2.5</sub> type triangle chart and additive compositions used for experiments (molar ratio).

系助剤(以後 NbO<sub>2.5</sub> と表記、CuO: TiO<sub>2</sub>: NbO<sub>2.5</sub> = 4: 1: 4 (mol 比))の比を変えた A～H の 8 種類の焼結助剤を用いた。助剤 A は CuO-TiO<sub>2</sub>-NbO<sub>2.5</sub> の 3 元系助剤であり、助剤 H は AgO<sub>0.5</sub> のみであることを示す。

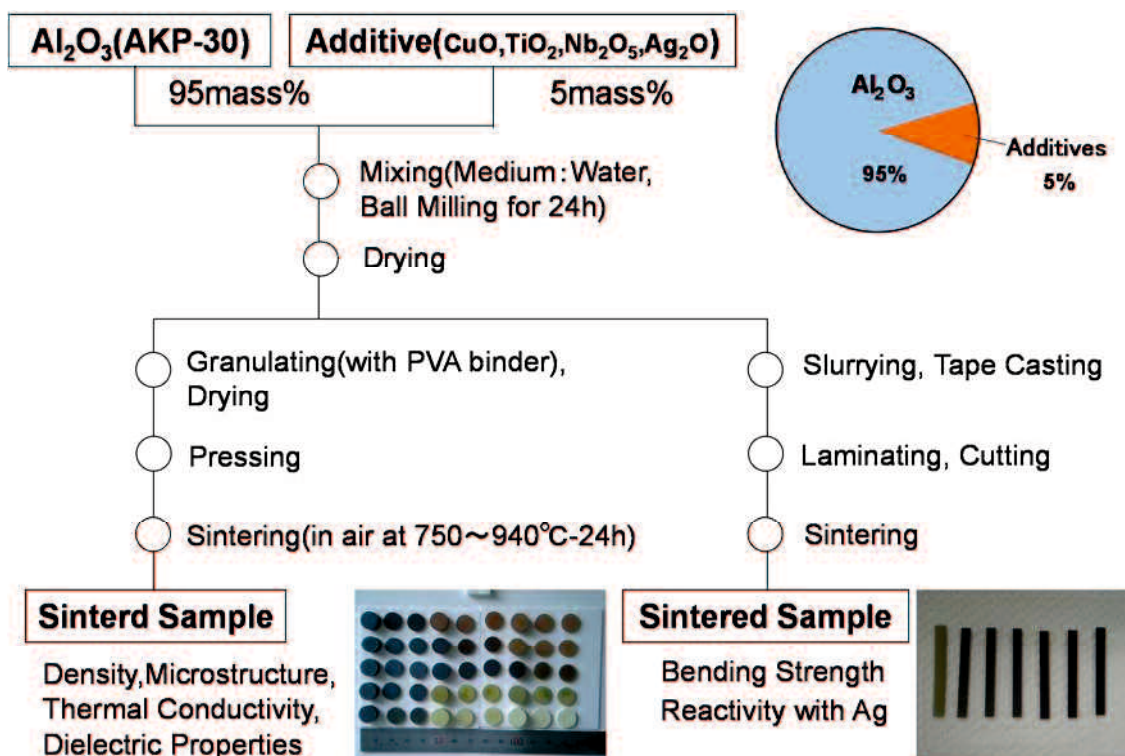


Fig. 3.3 Experimental flow chart of samples for measuring various properties.

Fig.3.3 に示すように、配合した粉末を、水を分散媒としてボールミルにて 24 h 混合した。その後、乾燥した粉末をポリビニルアルコール(PVA)バインダーにより造粒し、60 MPa の一軸加圧により直径 13 mm のディスク形状に成形した。成形体について 860, 880, 900 °Cにて 24 h の焼成を行った。昇降温速度は 300 °C/h とした。得られた焼結体について、かさ密度・マイクロ波誘電特性・熱伝導率の測定を行った。マイクロ波誘電特性に関しては、Hakki-Coleman 法(TE<sub>01δ</sub>モード)[6]を用い、ネットワークアナライザ(Agilent Technologies, 8720ES)にて比誘電率 ( $\epsilon_r$ )及び Q×f 値 (品質係数 Q と共振周波数 f との積)を求めた。

さらに、上記低温焼結アルミナと Ag 電極の同時焼成を行った。

Fig. 3.4 に示す  $\lambda/4$  積層共振器をグリーンシート積層法により作成した。助剤として B~F の 5 種類を使用した。具体的には、上記混合粉

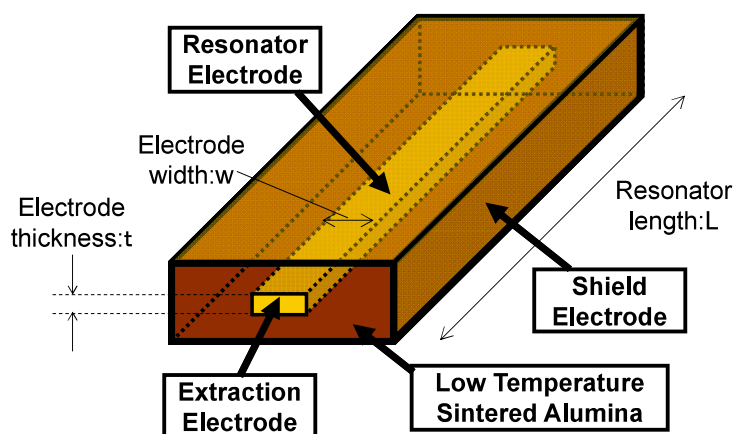


Fig. 3.4 Schematic diagram of evaluation resonator for high-frequency electric property.

末を有機溶剤、バインダー(ポリビニルブチラール, 積水化学製)、可塑剤を添加し、スラリー化した。上記スラリーをボールミルにより 48 h 分散し、ドクターブレード法にて約 30  $\mu\text{m}$  のグリーンシートを成形した。その後、Ag 電極(共振器電極)をグリーンシート上にスクリーン印刷にて形成した。Fig.3.4 に示すように、Ag 電極が厚み方向の中央部に配置されるように複数のグリーンシートを積層し、所望の寸法に切断した。



500 °Cにて脱バインダー後、これら積層成形体を大気中にて 860, 880, 900 °C-24 h の条件で焼成した。昇降温速度は 300 °C/h とした。最後に、シールド電極 (Ag) 及び外部電極 (Ag) を焼結体の周りに形成し、ベルト炉にて 850 °C で焼付けた。低温焼結アルミナと Ag 電極との反応性を上記アルミナと Ag 電極の境界の光学顕微鏡観察にて評価した。高周波領域における共振器の Q 値(損失係数  $\tan \delta$  の逆数)をネットワークアナライザにて反射の条件で測定した。そして、Q 値と Ag 電極の消失度合いの相関を分析した。なお、共振器の共振周波数や Q 値は Ag 電極の厚み  $t$  や幅  $w$  それぞれによって、そして共振器の長さ  $L$  によって変化する。それゆえに、本研究では共振周波数を 2 GHz に固定するため、同条件にてスクリーン印刷を行い、 $t(10 \mu\text{m})$ ,  $w(1.5 \text{ mm})$ ,  $L(10.7 \text{ mm})$  を一定にした。言い換えると、低温焼結アルミナ材料及び Ag 電極との反応性以外の共振器 Q 値の変動因子を極力除去した。

さらに、Ag 電極との反応性に影響を及ぼす因子について考察を行った。焼結助剤の熔融温度及び熱処理による生成相の違いを調べるために、焼結助剤の混合粉末の TG/DTA 測定、熱処理後の X 線回折(Cu-K  $\alpha$  線)による分析を行った。

### 3.3 実験結果及び考察

#### 3.3.1 Ag<sub>2</sub>O 添加量が共振器 Q 値及び Ag 電極との反応性に及ぼす影響

アルミナの焼結挙動に及ぼす Ag<sub>2</sub>O 量の影響について検討を行った。Fig. 3.5 に助剤全体に対する Ag<sub>2</sub>O 量と焼結体密度の関係を示す。少量の Ag<sub>2</sub>O の添加により焼結体密度は増加し、AgO<sub>0.5</sub> 量が 34.8 mol% であるタイプ D の助剤において最大値をとった。860 °C で焼成して得られた焼結体の密度は 3.90 g/cm<sup>3</sup> であり、それはアルミナの理論密度である 3.99 g/cm<sup>3</sup> の約 98 % であった。Fig. 3.6 に助剤 A と D を添加したアルミナ焼結体の破断面 SEM 写真を示す。助剤 A を添加したサンプルについて、粉末同士のネッキングはほとんど認められなかったのに

対し、助剤 D を添加したサンプルでは明確に観察され、これは緻密な焼結体構造を表している。AgO<sub>0.5</sub> 量が 15.1~47.1 mol%の範囲(助剤 B~F)においては焼結体密度に大きな違いは認められなかった。しかしながら、さらに Ag<sub>2</sub>O 量を増やすと焼結体密度は低下した。焼結助剤 H はその全てが Ag<sub>2</sub>O で構成されるが、900 °Cの焼成でも十分な密度を得ることができなかった。これにより、4 元系である CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 助剤の重要性が明らかとなった。これらの助剤は第 2 章で述べたとおり焼成時に熔融温度未満で固溶体を生成し、それがアルミナを低温で緻密に焼結させたと考えられるが、さらなる検証が必要である。なお、通常の粉末成形により作成したサンプルとグリーンシート積層法により作成したサンプルの焼結密度の違いはほとんど認められなかった。

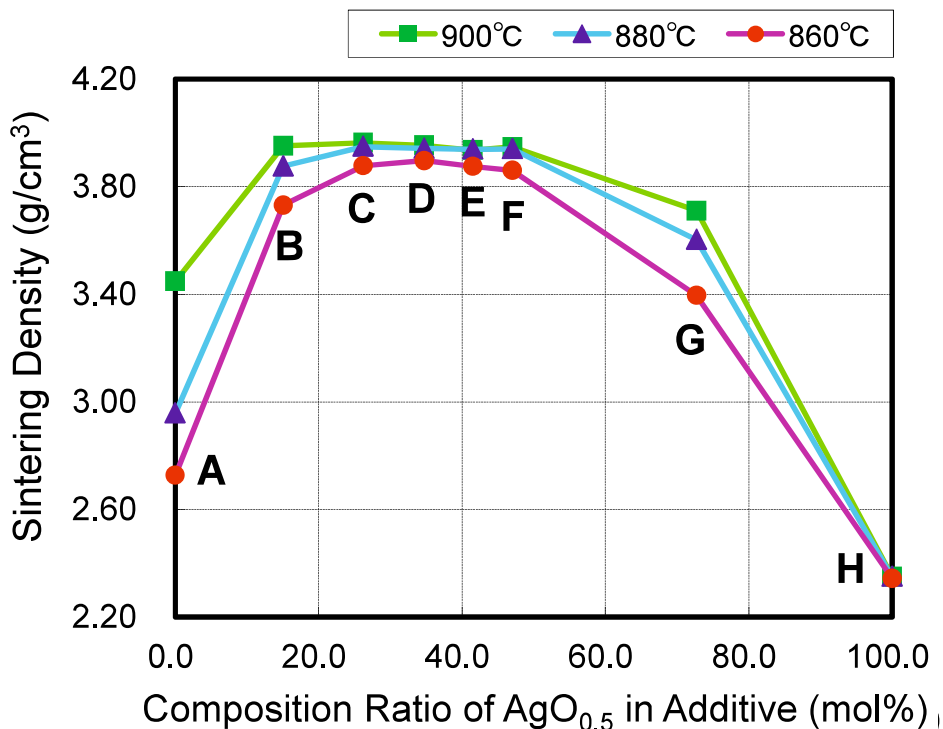


Fig. 3.5 Relationship between AgO<sub>0.5</sub> content and sintering density (based on CuO: TiO<sub>2</sub>: NbO<sub>2.5</sub> = 4: 1: 4).

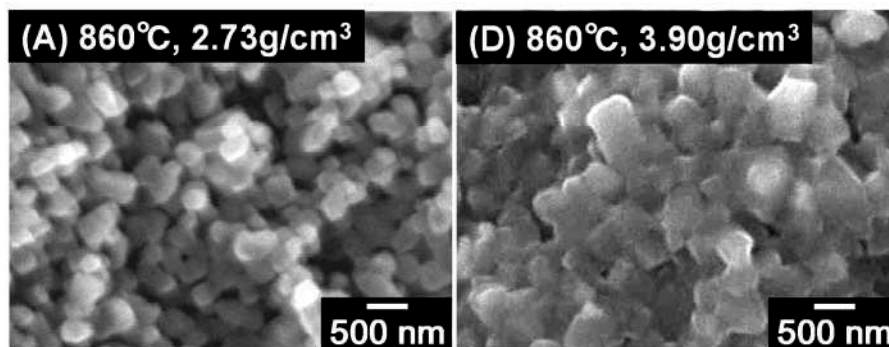


Fig. 3.6 SEM photos of fractured surface of the sintered material with additives A and D.

Fig. 3.7にAg電極と860, 880, 900 °Cで焼成した低温焼結アルミナとの境界写真を示す。これらの写真はAg電極のエッジ部を拡大したものである。Ag電極に消失が認められなかった場合、写真上に○と記した。一方で50 μm未満の消失が認められた場合を△、50 μm以上の消失が認められた場合を×と記している。まず助剤全体

Firing Temp. (°C)	860 °C	880 °C	900 °C
B (AgO <sub>0.5</sub> = 15.1 %)			
C (AgO <sub>0.5</sub> = 26.2 %)			
D (AgO <sub>0.5</sub> = 34.8 %)			
E (AgO <sub>0.5</sub> = 41.6 %)			
F (AgO <sub>0.5</sub> = 47.1 %)			

Fig. 3.7 Photos of boundary between Ag electrode and Low Temperature Sintered Alumina.

に対するAg<sub>2</sub>O量の比較的少ない助剤B及びCを用いた場合、焼成温度が860 °CであるにもかかわらずAg電極のエッジ部が消失していた。また、焼成温度が高くなるほど消失の割合が増す傾向にあった。一方で、Ag<sub>2</sub>O量の影響は顕著であった。AgO<sub>0.5</sub>量がそれぞれ41.6, 47.1 mol%である助剤E及びFを用いた場合、

より高い焼成温度である 900 °C でも Ag 電極が完全に残っていた。

Fig. 3.8 に Ag<sub>2</sub>O 量と 860, 880, 900 °C で焼成した共振器の Q 値 (2 GHz) の関係を示す。助剤 B を用いた場合、焼成温度によらず Q 値の測定が困難であることがわかった。助剤 C を用いた場合、860 °C で十分な焼結性を有していたものの、Q 値は従来の LTCC 材料のその半分でしかなかった。さらに、焼成温度を上げると Q 値は減少し、900 °C では Q 値の測定が困難であった。一方で、助剤全体に対する AgO<sub>0.5</sub> 量が 34.1 mol% 以上である助剤 D~F を用いた場合、従来 LTCC 材料と同程度の良好な Q 値が 860 °C 焼成で得られた。助剤 E と F を用いた場合は、880, 900 °C での Q 値は低下したが、860 °C 焼成での値の 80% 以上を確保していた。

これらの共振器 Q 値の結果と Fig. 3.5 に示した Ag 電極の反応性とは相関関係を有していた。まず、860 °C 焼成での結果を検討した。助剤 B を用いた場合、共振器の Q 値が測定困難であったが、これは Ag 電極がほとんど消失していたことに対応していた。助剤 C の場合、共振器の Q 値はやはり低かったが、これは Ag 電極の一部が消失していたことに対応していた。さらに、助剤 D~F を用いた場合、Q 値は従来 LTCC 材料を用いた場合と同等であったが、これは Ag 電極の消失が認められなかったことに対応している。次に、焼成温度の影響について検討した。助剤 B~D を用いた場合、焼成温度の上昇に伴い共振器 Q 値は低下したが、これは焼成温度が上昇すると Ag 電極のエッジ部の消失が増加していたことに対応している。しかしながら、助剤 E と F を用いた場合では、Ag 電極は顕微鏡観察でも完全に残存していたにも関わらず焼成温度の上昇に伴い共振器 Q 値の低下が認められた。

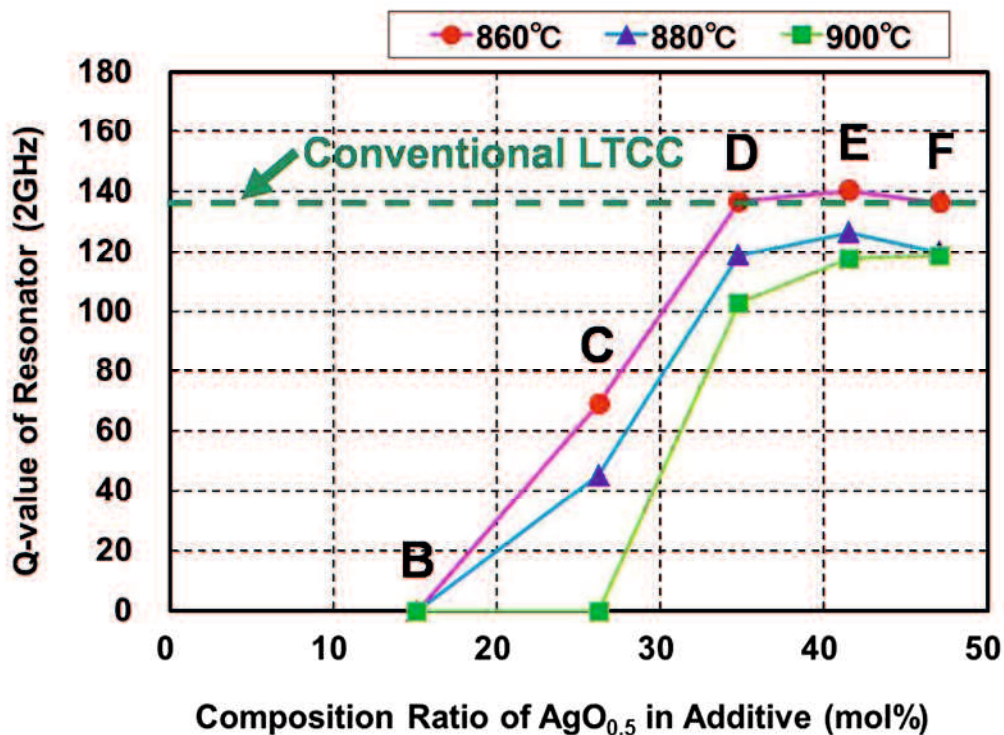


Fig. 3.8 Relationship between AgO<sub>0.5</sub> content and Q-value of resonator (2GHz).

緒言でも概要を述べたが、一般に、誘電体共振器の損失係数の逆数を意味する Q 値は次の式で表すことができる[5]。

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} \quad (3-1)$$

Q<sub>d</sub>: 誘電体材料の誘電損失

Q<sub>c</sub>: 電極によって生じる導体損失

Q<sub>r</sub>: 放射損失(本研究においては共振器の周りに金属導体を配置して遮断しているため無視できる)

Ag 電極が消失した場合、主として導体損失 Q<sub>c</sub> の低下が共振器全体の Q 値に影響を及ぼす。一方で、Ag 電極の消失が認められない助剤 E と F を添加した場合の全体の Q 値の低下の主な理由は導体損失 Q<sub>c</sub> の低下ではなく低温焼結アルミナ

の誘電損失  $Q_d$  の低下によると考えられる。事実、例えば助剤 E を添加したサンプルの焼成温度 860, 880 °C における  $Q \times f$  積はそれぞれ 4500, 2100 GHz (12 GHz にて測定) であり、焼成温度 900 °C では測定可能なレベルではなかった(測定不能)。従って、焼成温度がより高くなると本低温焼結アルミナの  $Q_d$  の顕著な低下が認められた。SEM-WDS(波長分散分析)分析によると、この現象は焼結体中における助剤の分散状態(焼成温度が低いと Ag は比較的かたまりで存在していたが、焼成温度が高いと Ag の分布が分散していた)と関連があることが示唆されたが原因は未解決であり、今後の解明が必要である。なお、第 5 章で詳細を述べるが、 $Al_2O_3$  の一部を  $TiO_2$  で置換することにより  $Q \times f$  値が改善されている。

助剤中の  $AgO_{0.5}$  量を増加したときの Ag 電極の反応抑制による共振器 Q 値の上昇の原因を考察した。異なる比率の  $AgO_{0.5}$  量に 3 元系の  $CuO-TiO_2-Nb_2O_5$  ( $CuO:TiO_2:Nb_2O_5 = 4:1:4$ ) を加えた混合粉末の TG/DTA 測定及び熱処理後の X 線回折測定( $CuK \alpha$  線)を行った。

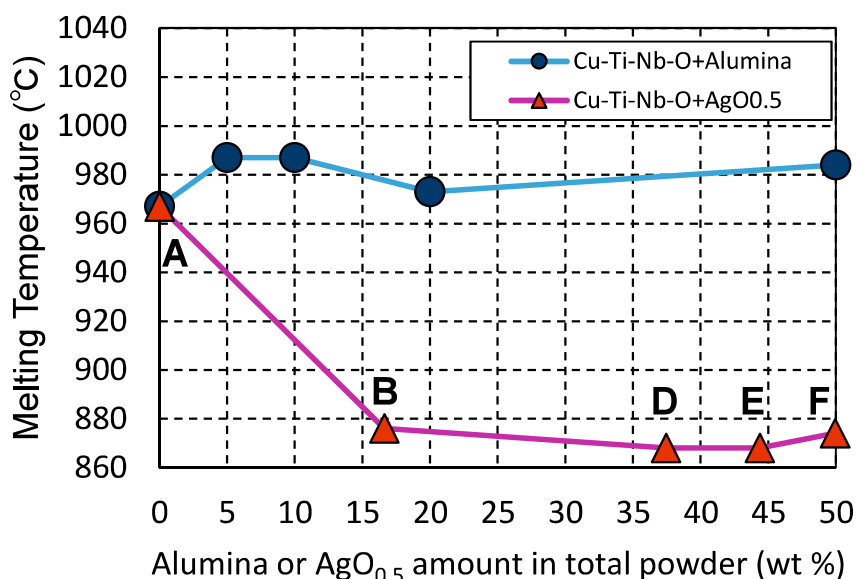


Fig. 3.9 Effects of alumina or  $AgO_{0.5}$  addition on melting temperatures of additive 'A'.

まず、TG/DTA 分析により助剤の溶融温度を測定した。その結果、助剤 A( $\text{AgO}_{0.5}$  無添加)及び助剤 H( $\text{AgO}_{0.5}$  のみ)の溶融温度はそれぞれ約 970, 960 °Cであった。Fig. 3.9 に助剤 A にアルミナ及び  $\text{Ag}_2\text{O}$  を添加した粉末の添加量と溶融温度の関係をプロットした。第 2 章に示したとおり、アルミナを加えても溶融温度の低下は認められなかった。また、 $\text{CuO-TiO}_2\text{-NbO}_{2.5}\text{-AgO}_{0.5}$  系助剤(B~F)の溶融温度は 870~880 °Cであり、 $\text{AgO}_{0.5}$  無添加の助剤 A よりは約 100 °C低下するものの助剤 B~F 間の違いはそれほどなく、それらは助剤 A や H よりも低かった[2]。それゆえ、Ag 電極の消失原因について助剤 B~F の溶融温度の違いによって考察することは困難であった。

そこで、上記サンプルの熱処理後の X 線回折測定を行った。反応性の違いを熱処理温度と生成相の関係により考察した。特に、助剤 B と F について熱処理温度と生成相の関係を調べたが、それら 2 サンプルは Ag 電極の反応性において極めて大きな違いを示したものである。Fig. 3.10 に示すように、比較的少量の  $\text{AgO}_{0.5}$  を含む助剤 B は、熱処理温度が 750 °C のとき最初に  $\text{AgNbO}_3$  をメインに生成した。また、Ag のピークをわずかに検出した。なお、助剤中の  $\text{AgO}_{0.5}$  は実際にはそれ単独ならば還元反応により 200 °C 以上で Ag 金属として存在する[7]。熱処理温度が 800 °C 以上のとき、 $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  (CTNO) 固溶体のピークが明確に認められた。以前の文献[1]や第 2 章で報告したように、このピークは  $\text{AgO}_{0.5}$  を含まない助剤 A の場合は約 900 °C 以上でのみ検出された。それゆえに、 $\text{AgO}_{0.5}$  の添加によって  $\text{AgNbO}_3$  もしくは Ag の一部が  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  に固溶し、 $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  の生成温度を低下させたものと推定される。上記結果は助剤中の Ag 成分が  $\text{AgNbO}_3$  及び  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  固溶体の生成に消費されたことを示している。熱処理温度が上昇すると、 $\text{AgNbO}_3$  のピーク強度が減少し、その一方で  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  固溶体のピーク強度が増加し、850 °C 以上ではメインの結晶相となった。しかしな

がら、Ag のピーク強度は低いままであった。それに対して、Fig. 3.11 に示すように、比較的多量の  $\text{AgO}_{0.5}$  を含む助剤 F は熱処理温度  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  で助剤 B と同様に最初に  $\text{AgNbO}_3$  をメインに生成したが、Ag もメイン化合物として検出され、そのピーク強度は  $\text{AgNbO}_3$  とほぼ同等であった。熱処理温度が上昇すると  $\text{AgNbO}_3$  ピーク強度は減少したが、Ag のピークは明確に残存しており、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ではメインの結晶相となった。

なお、参考までに上述の  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x(\text{CTNO})$  への Ag 成分の固溶反応を確認する実験も行った。具体的には Fig. 2.13 に示す方法で CTNO の格子定数(単位胞体積)の熱処理温度(保持時間: 2h)変化を測定した。サンプルは 80 mass%助剤 A( $935\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2h で仮焼)-20 mass% $\text{Ag}_2\text{O}$  とし、リファレンスとして 80 mass%助剤 A( $935\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2h で仮焼)-20 mass%アルミナ(第 2 章で行った実験とは組成が異なるサンプル)についても行った。Fig. 3.12 に結果を示す。 $\text{Ag}_2\text{O}$  を添加したサンプルについては  $685\text{ }^{\circ}\text{C}$  の熱処理で CTNO の格子定数が増加していることが明確に認められた。また、リファレンスとして行ったアルミナ添加サンプルにおいては  $785\text{ }^{\circ}\text{C}$  の熱処理で明確に CTNO の格子定数が減少していた。このことより、 $\text{Ag}_2\text{O}$  添加サンプルは CTNO に固溶し、またアルミナ添加サンプルよりも低温で CTNO に固溶する、言い換えると反応性の高いことがわかった。



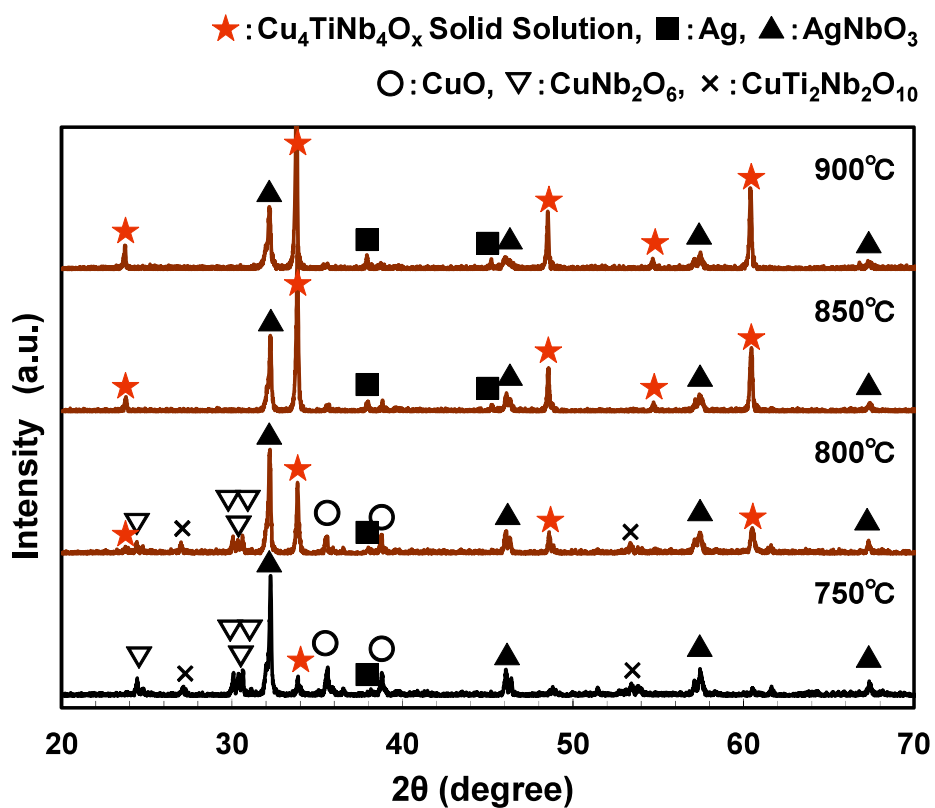


Fig. 3.10 XRD pattern of sintering additive B after heat treatment at 750-900 °C.

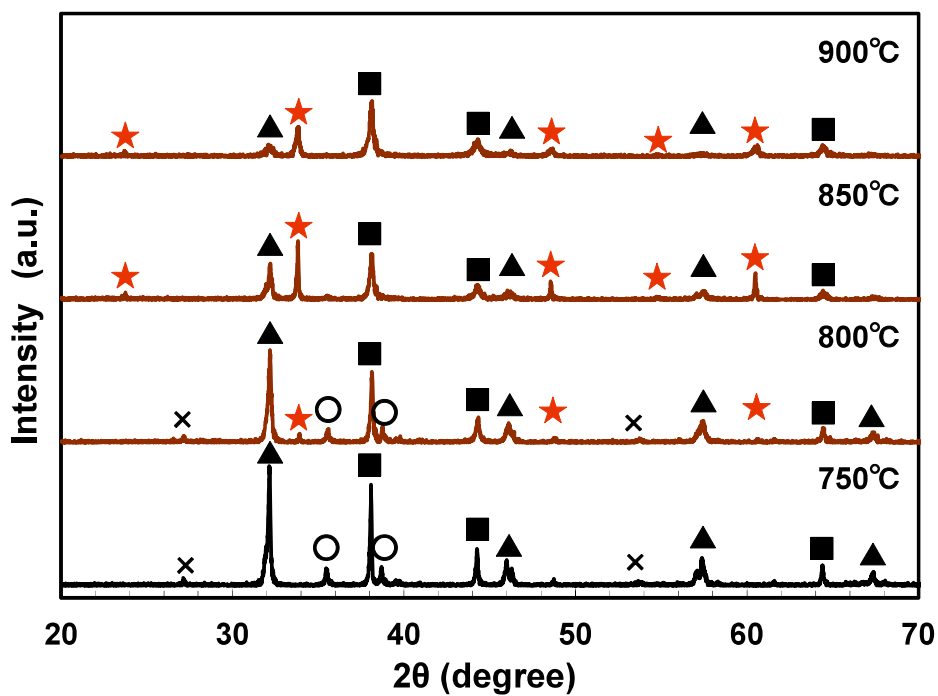


Fig. 3.11 XRD pattern of sintering additive F after heat treatment at 750-900 °C.

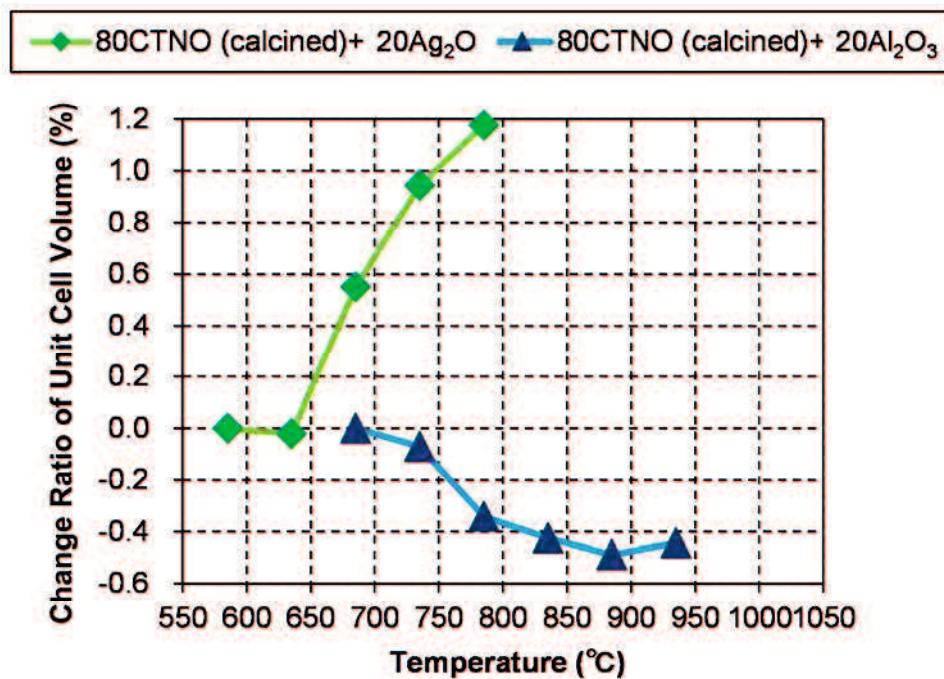


Fig. 3.12 Relationship between change ratio of unit cell volume of CTNO and heat treatment temperature (holding time: 2h).

議論を元に戻す。熱処理温度を低温焼結アルミナが良好に焼結する 900 °C に固定し、助剤の組成(A~H)が XRD で得られるそれぞれの生成化合物のピーク強度に及ぼす影響についてシステマティックに調べた。Fig. 3.13 に結果を示すが、これは AgO<sub>0.5</sub> 量と 900 °C で熱処理後の X 線回折における代表的な化合物である Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub> 固溶体及び AgNbO<sub>3</sub>, Ag のメインピーク強度比との関係を表している。その結果、異常な挙動が観察された。言い換えると、Ag のピーク強度比は AgO<sub>0.5</sub> 量に比例して増加はしなかった。比較的 AgO<sub>0.5</sub> 量の少ない助剤 B と C の場合、検出された Ag のピーク強度は AgO<sub>0.5</sub> 量にしては少なすぎる値であった。さらに、AgO<sub>0.5</sub> 量が 26.2~41.6 mol%である助剤 C~E の場合、Ag のピーク強度比は AgO<sub>0.5</sub> 量に対して急激に増加した。助剤 E~H の場合、Ag が主な結晶相であった。

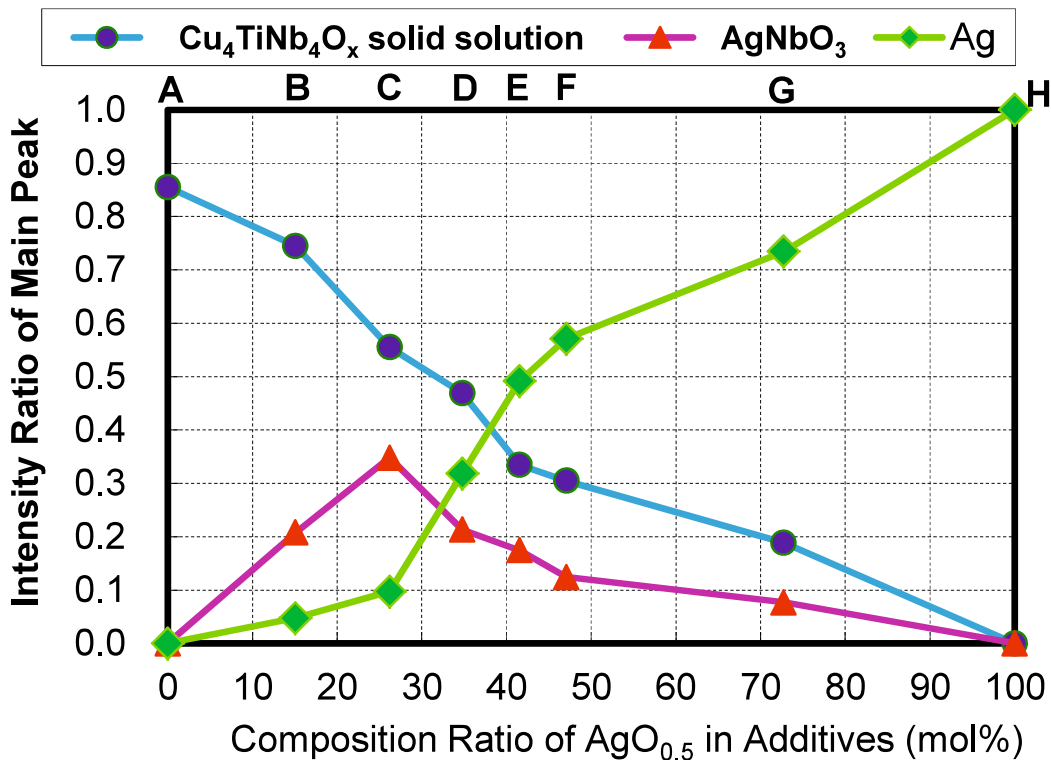


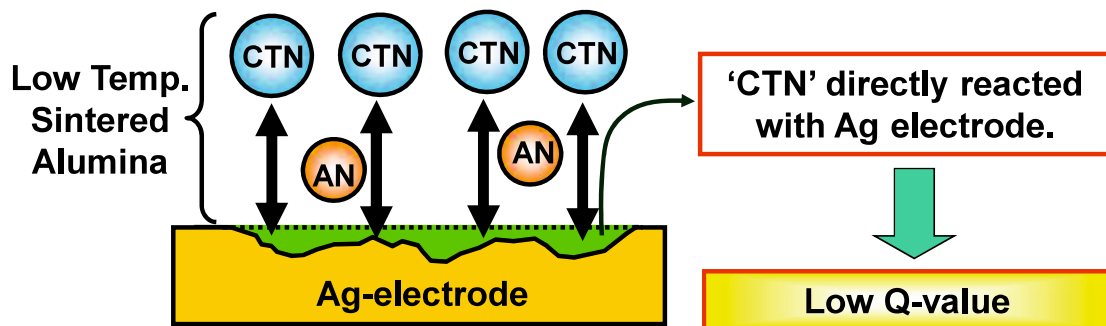
Fig. 3.13 Relationship between AgO<sub>0.5</sub> content and intensity ratio of XRD main peak of representative compounds in additives after heat treatment at 900 °C.

これら Fig. 3.7 や Fig. 3.13 に示すような実験結果に基づいて、Fig. 3.14 に示すメカニズムが推定された。Ag-CuO 系平衡状態図によると、この系には共晶点が存在し、Ag の融点が 961 °C から 942 °C に低下することが知られている[8]。本系における焼結助剤は CuO を含んでいる。また、本論文には示してはいないが、アルミナに CuO のみを 5 mass% 添加した組成で、920 °C の同時焼成で Ag 電極が消失することを確認している。加えて、助剤と Ag との反応は CuO よりも低い融点を持つ Cu 系複合酸化物である Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub> 固溶体の生成により増加した。これら上述の事実は Ag が本質的に 900 °C 付近で Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub> 固溶体の存在下で反応することを意味する。焼結助剤中の AgO<sub>0.5</sub> 量が比較的少ない場合、ほぼ全ての AgO<sub>0.5</sub> (AgO<sub>0.5</sub> は 900 °C 付近では Ag 単体として存在する) が AgNbO<sub>3</sub> や Fig. 3.12 で示したように Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub> 固溶体 (Ag 成分含む) の生成に消費される。それ

故に、助剤中ではほとんど Ag 単体としては残存しない。そのような理由により、Fig. 3.14(a)に示すように生成した  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  固溶体は直接 Ag 電極と反応し、Ag は焼成時に消失した。一方で、助剤中の  $\text{AgO}_{0.5}$  量が比較的多い場合(Fig. 3.14(b))、 $\text{AgO}_{0.5}$ ( $\text{AgO}_{0.5}$  は 900 °C 付近では Ag 単体として存在する)は同様にして  $\text{AgNbO}_3$  や  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  固溶体の生成に消費された。しかしながら、全ての  $\text{AgO}_{0.5}$  が消費されたわけではなく、主生成物として残存していた。それゆえに、生成した  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  固溶体は直接 Ag 電極と反応する前に、最初に低温焼結アルミナ中の Ag 粒子と反応し、それが Ag 電極の消失抑制を可能にしたと推定された。

最終的に、Table 3.1 に焼結したアルミナ及び従来 LTCC 材料、開発した材料の特性を示す。これらの結果は、得られた材料が従来と比較し、10 倍の高い熱伝導と高強度を有する LTCC デバイスに適用可能性があることを示すものである。

**(a)  $\text{AgO}_{1/2} = 15.1\text{mol}\%$  (Additive B)**



**(b)  $\text{AgO}_{1/2} = 47.1\text{mol}\%$  (Additive F)**

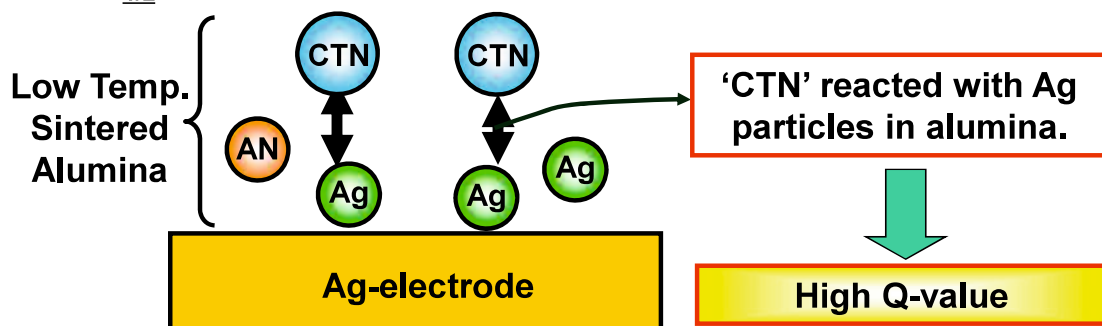


Fig. 3.14 Imaginary picture of reaction between low temperature sintered alumina and silver electrodes. (CTN:  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_x$  solid solution, AN:  $\text{AgNbO}_3$ )

Table 3.1 Properties of alumina, conventional LTCC and developed material.

Sample		AKP-30	'Conventional'	'This Work'
Composition		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> only	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> type + Glass	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 'additiveD'
Firing Temperature	(°C)	1500	900	860
Dielectric Constant	(-)	10	7.8	11
fQ Value	(GHz)	78000	10000	4600
Bending Strength	(MPa)	410	250	330
Thermal Conductivity	(W/mK)	29	1.8	18
Co-firing with Silver		Impossible	Possible	Possible
Q Value (Resonator)	(-)	-	140	140

### 3.4 まとめ

本研究では、低温焼結アルミナと Ag 電極との 900 °C 以下における同時焼成を行い、低温焼結アルミナの化学組成と反応性の関係について検討した。そして、以下の結論が得られた。

- (1) 低温焼結アルミナの Ag 電極との反応性は助剤中の AgO<sub>0.5</sub> 量に大きな影響を受けた。AgO<sub>0.5</sub> 量が少ない場合、Ag 電極は 860 °C の同時焼成によっても消失した。一方で AgO<sub>0.5</sub> 量が多い場合、より高い焼成温度である 900 °C においても Ag 電極が残存していた。
- (2) 上記低温焼結アルミナと Ag 電極の反応性と積層共振器の Q 値には相関関係を有していた。AgO<sub>0.5</sub> 量が 34.8 mol% 以上である 860 °C 焼成アルミナの Q 値は高く、それらの値は従来の LTCC 材料の値とほぼ同等であった。
- (3) 焼成中に生成する Cu 系複合酸化物である Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub> 固溶体と Ag 電極との

高い反応性が Ag 電極消失の原因であると考えられる。熱処理後の助剤の XRD による分析によると、助剤中の AgO<sub>0.5</sub> 量が多い組成では Ag の回折ピークが検出された。それゆえに、生成した Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub> 固溶体が直接 Ag 電極と反応する前に低温焼結アルミナ中の Ag 粒子と反応し、それが Ag 電極の消失抑制を可能にしたと推定された。

#### 参考文献

- [1] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Key Engineering Materials*, **320**, 181-184 (2006).
- [2] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Ferroelectrics*, **356**, 189-196 (2007).
- [3] Y. Imanaka, *Ceramics*, **45**, 350-362 (2010) (Japanese).
- [4] Xuemin Cui, Bo Li, Jianhong Shen, Yuehui Wang and Ji Zhou, *J. Electroceram.*, **21**, 541-544, (2008).
- [5] H. Ohsato, *Ceramics*, **39**, 578-583 (2004) (Japanese).
- [6] B. W. Hakki and P. D. Coleman, *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, **8**, 402-410 (1960).
- [7] M. Valant, A. Axelsson and N. Alford, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2549-2560 (2007).
- [8] H. Nishiura, R. O. Suzuki, K. Ono and L. J. Gauckleret, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2181-2187 (1998).

## 第 4 章 焼成雰囲気制御による助剤添加アルミナのさらなる低温焼

### 結化

#### 4.1 緒言

第 2, 3 章で述べたとおり、著者らは、CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 3 元系助剤[1]を 5 mass%添加することにより焼成温度 1000 °C未満で緻密なアルミナが得られることを明らかにした。また上記研究において、3 元系助剤の各成分の組み合わせが CuO: TiO<sub>2</sub>: NbO<sub>2.5</sub> = 4: 1: 4 (mol 比)のときに最良の焼結性が得られることを見出した。上記組成比の場合にアルミナの焼結を促進する化合物(Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub>)がほぼ単相で生成することに関連があることが示唆された。得られた焼結体の特性は、熱伝導率が 22 W/mK と高い値であった。また約 12 GHz におけるマイクロ波誘電特性は比誘電率が 10.2、Q×f 積が 47000 GHz であった。

さらに、わずか 5 mass%の 4 元系助剤の添加により、焼結温度が 900 °C以下に低温化することを明らかにした。4 元系助剤とは上記 CuO: TiO<sub>2</sub>: NbO<sub>2.5</sub> = 4: 1: 4 (mol 比)の 3 元系助剤に Ag<sub>2</sub>O を添加したものである[2]。CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤によってアルミナの低温焼結化が可能となった理由は、助剤の融点未満で生成し、アルミナとの活性が高いとされる Cu<sub>4</sub>TiNb<sub>4</sub>O<sub>x</sub> 固溶体の生成温度が低温化したからであると推測される。得られた焼結体の特性は、熱伝導率が 20 W/mK であり、従来の LTCC 材料の値(約 2~5 W/mK)[3]よりもかなり高かった。また約 12 GHz におけるマイクロ波誘電特性は比誘電率が 11.3、Q×f 積が 4700 GHz であり、LTCC 材料としては十分な値であった。

本章では、上記助剤添加アルミナのさらなる低温焼結化の指針を得るため焼成雰囲気[4]に着目した。まず、大気・窒素・酸素の 3 種類の焼成雰囲気が上記助剤添加アルミナの焼結挙動に及ぼす影響について検討を行った。そして、特に

酸素分圧( $pO_2$ )の観点からさらなる低温焼結化の条件を見出し、原因の考察を行った。

## 4.2 実験方法

基本的には第2章の Fig. 2.1 と第3章の Fig. 3.3 に示すフローチャートに沿ってサンプルを作成した。市販の  $Al_2O_3$  粉体(大明化学製 TM-5D, 1次粒子径約 0.2  $\mu m$ ) 95 mass%、助剤成分を合計 5 mass%配合し、ボールミルで 16 時間混合した。助剤成分については 3 元系助剤、4 元系助剤の 2 種類を使用した。まず、3 元系助剤に関しては、市販の  $CuO$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  粉体を mol 比で  $CuO:TiO_2:NbO_{2.5} = 4:1:4$  (上記 3 元系では焼結性最良組成であることがわかっており、第3章では助剤 A と表記した)となるように配合した。また、4 元系助剤に関しては、同じく市販の  $CuO$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ag_2O$  粉体を mol 比で  $CuO:TiO_2:NbO_{2.5} : AgO_{0.5} = 4: 1: 4: 6.4$ (第3章では助剤 E と表記した)となるように配合した。乾燥後の粉体を PVA バインダーにより造粒し、100  $^{\circ}C$  で 1 h 乾燥後、75 MPa の一軸加圧で円板状に成形した。その後 800~1050  $^{\circ}C$  にて雰囲気制御管状炉(フルテック(株)製)にて 2 時間保持し、焼成を行った。昇降温速度は 600  $^{\circ}C/h$  とした。焼成雰囲気を窒素および大気、酸素の 3 種類とし、流量を 500 mL/min に統一した。また、酸素分圧の影響を調べるため、窒素( $N_2$ )-酸素( $O_2$ )の流量比を変えて制御した。得られた焼結体について、かさ密度測定、SEM による微細構造観察、誘電特性測定を行った。さらに焼結挙動の考察を、助剤の TG/DTA 及び助剤の熱処理後の X 線回折( $CuK\alpha$  線)にて行った。

## 4.3 結果及び考察

### 4.3.1 $CuO-TiO_2-Nb_2O_5$ 助剤添加アルミナの焼結性と誘電特性に及ぼす焼成雰囲気



## 気の影響

Fig. 4.1 に焼結体密度と焼成温度の関係を示す。上図より、焼成雰囲気を変え  
ることにより焼結挙動に違いが生じることが伺える。焼成温度が 800 °C のとき、  
焼成雰囲気による焼結体密度の違いは観察されなかった。焼結体密度はグリーン  
成形体と同程度であった。これは、この温度では緻密化が開始していないこと

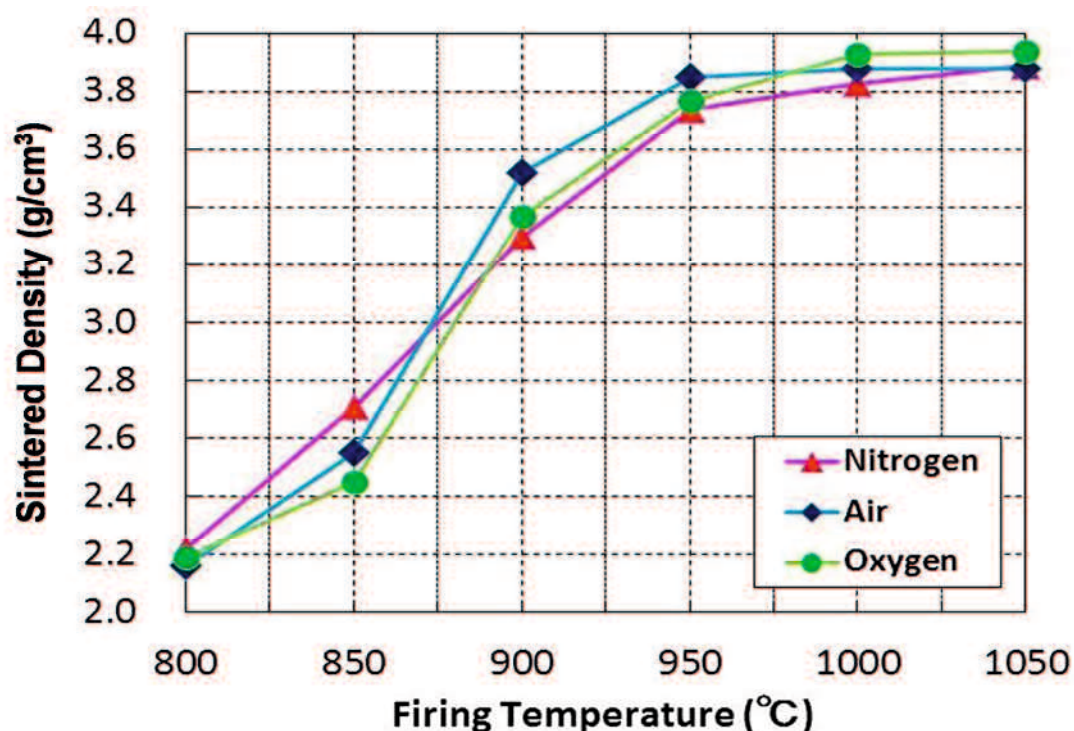


Fig. 4.1 Relationship between sintered density and firing temperature obtained in various atmospheres.

を意味するものである。焼成温度が 850 °C のとき、全てのサンプルで緻密化が  
観察されており、窒素雰囲気で焼成したサンプルの密度が最大であった。焼成温  
度が 850~950 °C のとき、大気及び酸素雰囲気で得られた焼結体の密度増加速度  
が窒素雰囲気で得られた焼結体のそれよりも大きかった。焼結体密度は大気 >  
酸素 > 窒素雰囲気の順であった。焼成温度が 950 °C のとき、大気雰囲気で焼成  
したサンプルのみ焼結体密度がアルミナの理論密度 3.99 g/cm³ の 95 % である  
3.79 g/cm³ より大きかった。焼成温度が 1000 °C 以上のとき、全ての雰囲気で焼

成した焼結体の密度がアルミナの理論密度の95%を超えていた。Fig. 4.2に各温度で焼成した焼結体の破断面のSEMによる微細構造を示す。焼成雰囲気の違いから生じる形状の違いは顕著には見られなかったため、大気雰囲気で焼成したサンプルの微細構造のみを示す。焼成温度が800℃のとき、ネッキングは認められなかったが、850℃でネッキングが明確に観察できた。焼成温度が950℃のとき、角ばった粒子が観察され、空隙はほとんど消失していた。

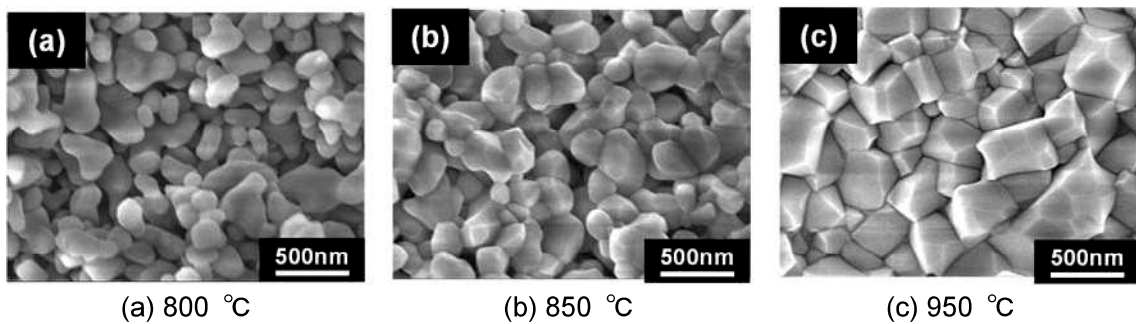


Fig 4.2 SEM micrographs of the fracture surfaces of the sintered samples (air atmosphere).

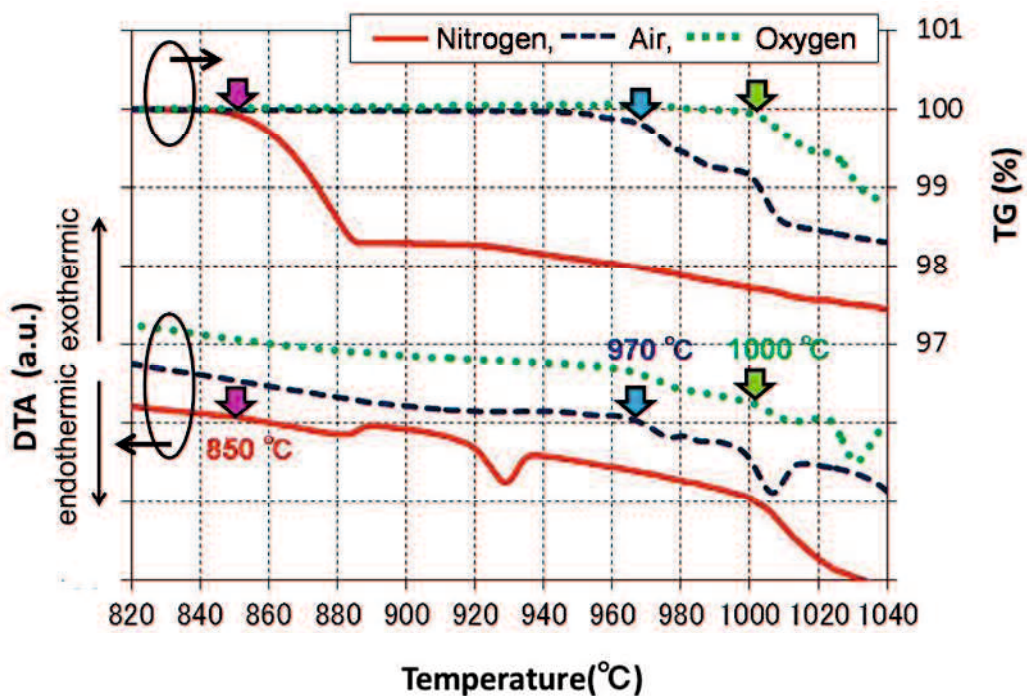


Fig. 4.3 TG-DTA curves of the sintering additives in various atmospheres.

上記結果をふまえ、同じ助剤を使用しても焼成雰囲気によって焼結挙動が変化する理由を明確化するための取組を行った。まず Fig. 4.3 を用いて考察を始めた。上図は3つの雰囲気で助剤の熱処理を行ったときの TG/DTA 曲線(昇温速度は 10 °C/min)を表している。大気雰囲気での助剤の熔融温度は約 970 °Cであったが、それは酸素雰囲気での熔融温度である約 1000 °Cよりも低い。また、窒素雰囲気での熔融温度は約 850 °Cであることがわかり、これは他の雰囲気での熔融温度よりも 100 °C以上も低い値であった。しかしながら、Fig. 4.1 を見てもわかるとおり、850~900 °Cの温度において、緻密化速度は窒素雰囲気よりも大気や酸素雰囲気で焼成したサンプルのほうが速い。大気や酸素雰囲気では助剤が熔融していなかったにも関わらず、である。それゆえに、アルミナの緻密化は焼成中に生成する化合物の違いに依存すると推定した。そこで助剤を熱処理した後に X 線回折による分析を行った。Fig. 4.4 に3種類の雰囲気にて 900 °Cで熱処理した後の助剤の XRD パターンを示す。大気及び酸素雰囲気においてのみ、Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物(●印で示した)が認められたが、これは  $\text{Cu}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{16}$  と考えられている。これらの結果によると、大気及び酸素雰囲気で焼成したサンプルはそれぞれ 970, 1000 °Cに達するまで液相は生成しない。そのかわりに、Fig. 4.5 に示すように Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物が 850~900 °Cの範囲で生成し、この複合酸化物が顕著な固相焼結を促進させたものと考えられる[1]。また、大気及び酸素雰囲気で焼成したサンプルの焼結性の違いは固相での拡散性の違いによるものであり、これはそれぞれの助剤の熔融温度に依存するものである。つまり、助剤の熔融温度が低い大気雰囲気のほうが同じ固相状態でも熔融温度に近く、拡散性が高いと考えられる。一方で、850 °Cにおいて窒素雰囲気で焼成したサンプルの焼結性は他の雰囲気で焼成したサンプルよりも良好であった。なぜなら、前者のサンプルは比較的低い 850 °Cで液相への相変化が起こるからである。し

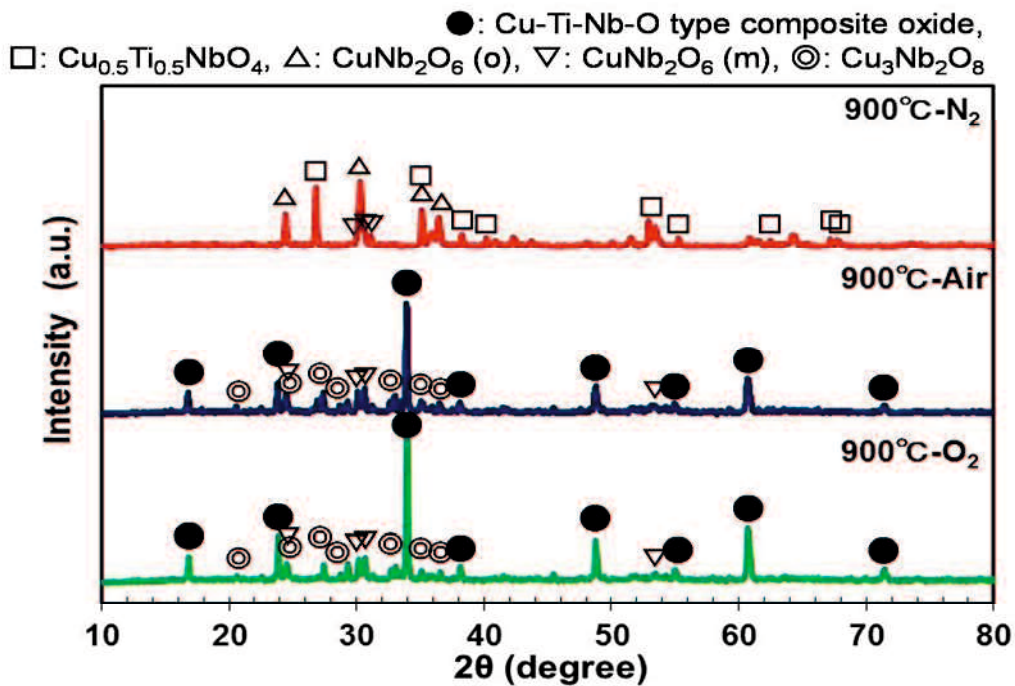


Fig.4.4 XRD patterns of the sintering additive after the heat treatment at 900 °C in various atmospheres.

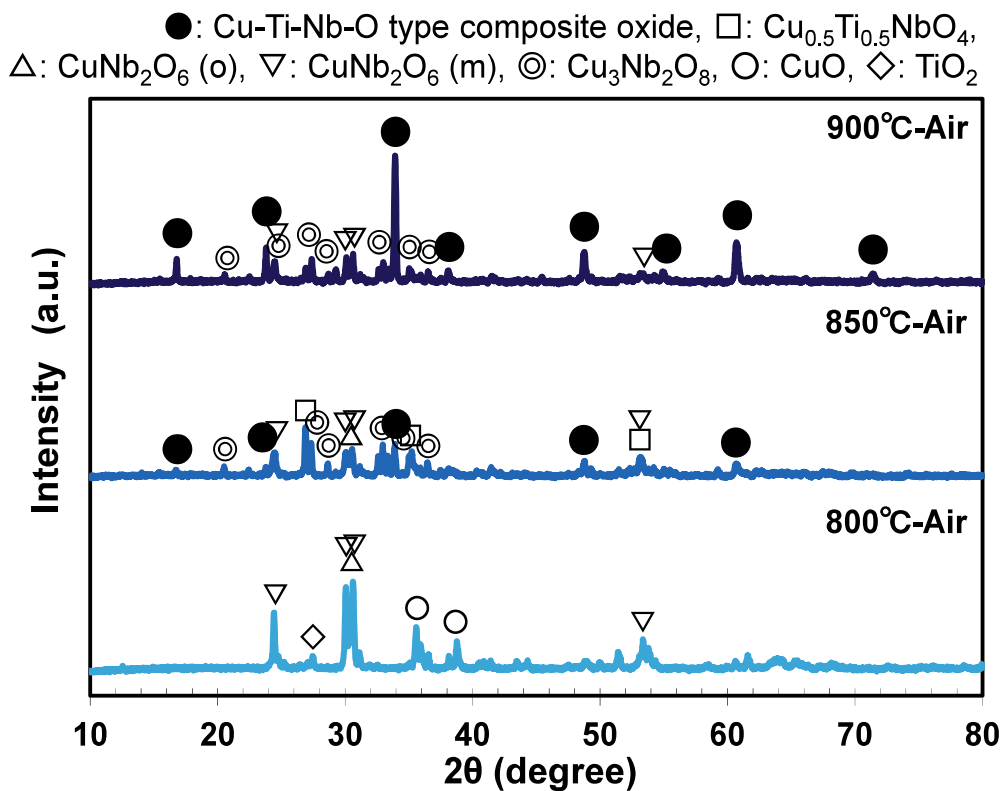


Fig.4.5 XRD patterns of the sintering additive after the heat treatment at 800, 850 and 900 °C in an air atmosphere.

かしながら、アルミナの焼結を促進する化合物であると推定される Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物は熱処理温度が高くなっても生成されなかった。それゆえに、850 ~950 °C の温度範囲での大気や酸素雰囲気における焼結性は窒素雰囲気よりも低かったと結論づけることができる。

上述の結果より、本系におけるさらなる焼結性向上因子として、(a) 助剤の融温度が低いこと、(b) 助剤が Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物を生成すること、の2つが仮説として挙げられた。上記仮説を検証するため、窒素と酸素の流量比を変えて酸素分圧( $pO_2$ )を制御し、焼結体密度に及ぼす  $pO_2$  の影響を詳細に調べた。

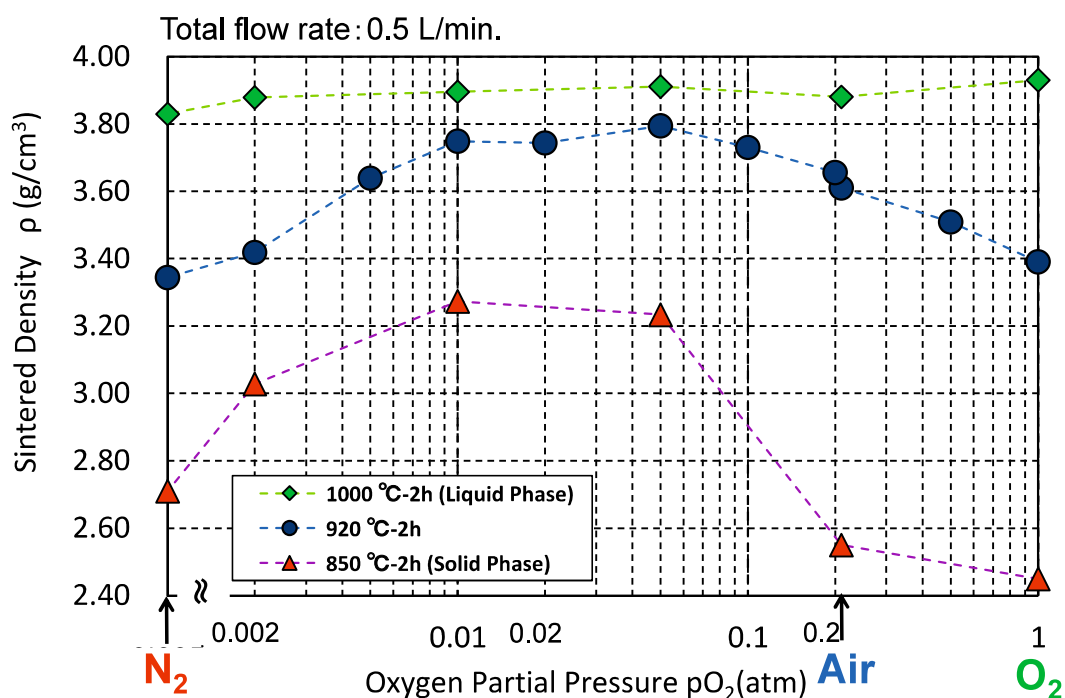


Fig.4.6 Oxygen partial pressure dependence of the sintered densities of samples fired at 850, 920 and 1000 °C for 2h.

Fig. 4.6 に CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 3 元系助剤 5 mass%添加アルミナを 850, 920, 1000 °C-2h の条件で焼成したサンプルの焼結体密度の  $pO_2$  依存性を示す。850 °C は N<sub>2</sub> 雰囲気時の助剤の融温度であり、大気及び酸素雰囲気では融点以下であるため、全サンプルがほぼ固相焼結であることを意味する。逆に、1000 °C は O<sub>2</sub>

雰囲気時の助剤の熔融温度であり、窒素及び大気雰囲気では融点以上であるため、全サンプルに液相が生成していることを意味する。別の視点から見ると、前章で本系では固相活性化焼結が起こっていることが明らかとなったが、 $N_2$  雰囲気では固相活性化焼結のみでは密度は  $2.7 \text{ g/cm}^3$  程度までしか上昇せず、液相焼結または Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物の助けが必要なことがわかる。反対に  $O_2$  雰囲気では Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物の生成により固相活性化焼結のみで十分な焼結体を得られていることがわかる。また、上図より  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  焼成では全てのサンプルでほぼ十分に焼結しており大きな差が認められないが、 $920, 850 \text{ }^\circ\text{C}$  焼成ではグラフが上に凸の形状をとり、これは焼結体密度には  $pO_2$  依存性があることを示している。そして、大気雰囲気での酸素分圧( $pO_2 = 0.21 \text{ atm}$ )よりも低い酸素分圧で焼結体密度が最大値をとった。 $920 \text{ }^\circ\text{C}$  焼成サンプルでは  $0.005 \leq pO_2 < 0.21 \text{ atm}$  の範囲で焼成したサンプルの焼結体密度が大気雰囲気で焼成したサンプルのそれを超えていた。なお、窒素雰囲気における実際の酸素分圧をジルコニア酸素濃度計にて測定したところ約  $2 \times 10^{-5} \text{ atm}$  であった。

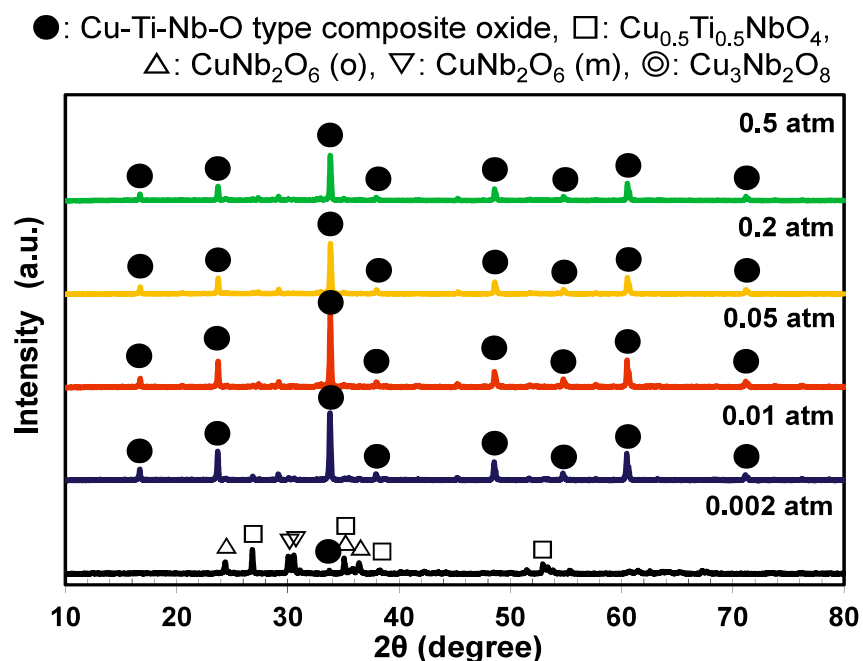


Fig.4.7 XRD charts of the dependence of the sintering additive on  $pO_2$  after its heat treatment at  $920 \text{ }^\circ\text{C}$ .

しかしながら、上記結果の原因が不明確であったため、さらに次の定性分析を行った。まず、920 °Cにて熱処理後の焼結助剤の形状を目視により調べた。pO<sub>2</sub>が0.01 atm以下のとき、液相の痕跡が観察された。従って、pO<sub>2</sub>が低下すると助剤の融点も低下することが示唆された。次に、代表して920 °Cで熱処理した焼結助剤のXRDパターンのpO<sub>2</sub>依存性をFig. 4.7に示す。pO<sub>2</sub>が0.01 atm以上のときCu-Ti-Nb-O系複合酸化物が主相である。しかしながら、上記複合酸化物は0.002 < pO<sub>2</sub> < 0.21 atmの間でほとんど消失する。これらの事実とFig. 4.6に示す焼結体密度のpO<sub>2</sub>依存性の結果とは定性的に一致している。助剤熔融温度のpO<sub>2</sub>依存性の詳細なデータの取得は今後の研究課題である。

Fig. 4.6には示していないが、pO<sub>2</sub>が0.05 atmのとき925 °C-2 hの焼成を行ったサンプルのかさ密度が3.88 g/cm<sup>3</sup>と極めて良好な焼結性を有していたことは注目すべきである。さらに、サンプルの誘電特性は、ε<sub>r</sub>(比誘電率): 10.1, Q×f(誘電損失と共振周波数の積): 34000 GHz(測定周波数約12 GHz), τ<sub>f</sub>(共振周波数の温度係数): -51 ppm/Kと良好な値であった。これらのサンプルの特性は大気雰囲気にて950 °C-2 hの焼成を行ったサンプル(Fig. 4.1)の値(ε<sub>r</sub>: 10.1, Q×f: 23000 GHz, τ<sub>f</sub>: -53 ppm/K)と同等であった。このように、3元系助剤添加アルミナにおいて、焼成雰囲気の制御により誘電特性をほぼ変えず(低下させることなく)25 °Cの低温焼結化が可能であることがわかった。

#### 4.3.2 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 助剤添加アルミナの焼結性と誘電特性に及ぼす焼成雰囲気の影響

Fig. 4.8に焼結体密度と焼成温度の関係を示す。上図より、焼成雰囲気を変えることにより焼結挙動に違いが生じることが伺える。焼成温度が750 °Cのとき、

焼成雰囲気による焼結体密度の違いは観察されない。焼結体密度はグリーン成形体と同程度であった。これは、この温度では緻密化が開始していないことを意味するものである。焼成温度が 800 °C のとき、全てのサンプルで緻密化が観察された。焼結体密度は窒素≒大気>酸素雰囲気の順であった。焼成温度が 800～900 °C のとき、大気及び酸素雰囲気で得られた焼結体の密度増加速度は窒素雰囲気で得られた焼結体のそれよりも大きかった。焼結体密度は大気>酸素>窒素雰囲気の順に変化した。焼成温度が 900 °C のとき、大気雰囲気で焼成したサンプルのみ、焼結体密度がアルミナの理論密度 3.99 g/cm<sup>3</sup> の 95 % である 3.79 g/cm<sup>3</sup> より大きかった。焼成温度が 1000 °C 以上のとき、全ての雰囲気で焼成した焼結体の密度がアルミナの理論密度の 95 % を超えた。Fig. 4.9 に各温度で焼成した焼結体の破断面の SEM による微細構造を示す。焼成雰囲気の違いから生じる形状の違いは顕著には見られなかったため、大気雰囲気で焼成したサンプルの微細構造のみを示す。焼成温度が 800 °C のとき、ネッキングは認められな

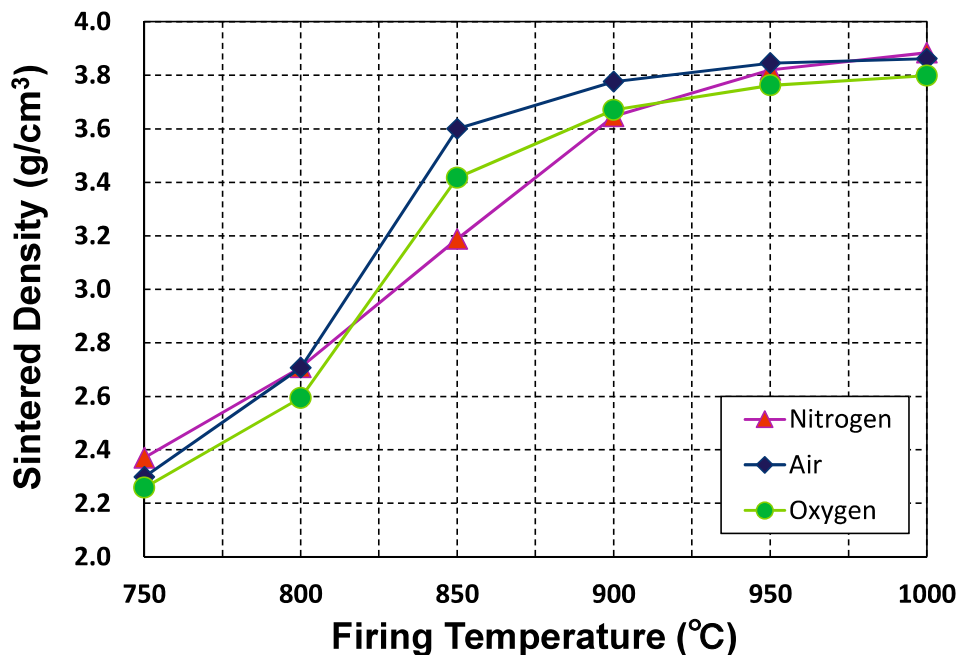


Fig. 4.8 Relationship between sintered density and firing temperature obtained in various atmospheres.



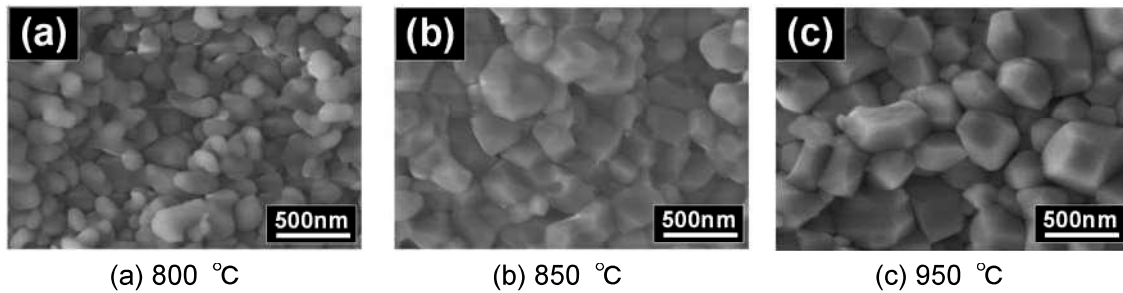


Fig 4.9 SEM micrographs of the fracture surfaces of the sintered samples (air atmosphere).  
 かったが、850 °Cでネッキングが明確に観察できた。焼成温度が950 °Cのとき、  
 角ばった粒子が観察され、空隙はほとんど消失していた。つまり、これら一連の  
 焼結挙動の雰囲気依存性の傾向は緻密化温度が約 50 °C低下した以外は前節の  
 CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 3 元系助剤を使用したアルミナのそれと類似していた。

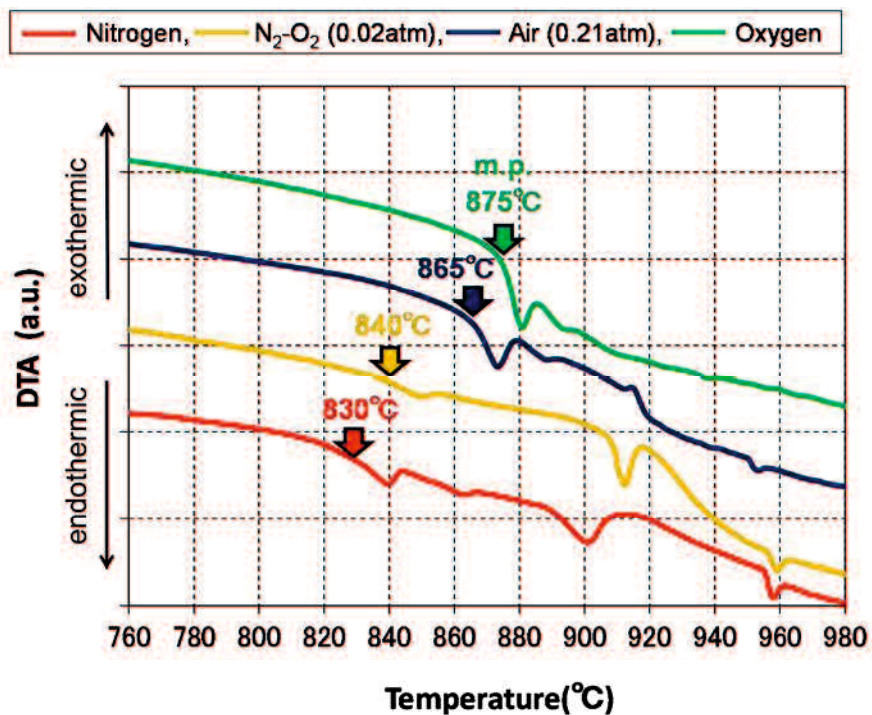


Fig. 4.10 DTA curves of the sintering additives in various atmospheres.

上記結果をふまえ、同じ助剤を使用しても焼成雰囲気によって焼結挙動が変  
 化する理由を明確化するための取組を行った。まず Fig. 4.10 を用いて考察を始

めた。上図は3つの雰囲気での助剤の熱処理を行ったときの DTA 曲線(昇温速度は 10 °C/min)を表している。大気雰囲気での助剤の溶融温度は約 865 °Cであったが、それは酸素雰囲気での溶融温度である約 875 °Cよりも低い。また、窒素雰囲気での溶融温度は約 830 °Cであることがわかった。前節の CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 3 元系助剤を使用した場合(溶融温度が 100 °C以上高い値)と比べると溶融温度の雰囲気による差は小さかったが、他の雰囲気での溶融温度よりも 30 °C以上低く、同様の傾向が認められた。

しかしながら、Fig. 4.8 を見てもわかるとおり、850 °Cの温度における緻密化の度合いは助剤が溶融していた窒素雰囲気よりも大気や酸素雰囲気で焼成したサンプルのほうが、助剤が溶融していなかったにも関わらず大きかった。それゆえに、アルミナの緻密化は焼成中に生成する化合物の違いに依存すると推定した。そこで助剤を熱処理した後に X 線回折による分析を行った。Fig. 4.11 に 3 種類の雰囲気にて 850 °Cで熱処理した後の助剤の XRD パターンを示す。大気及び酸素雰囲気においてのみ、Cu-Ti-Nb-Ag-O 系複合酸化物(●印で示した)が認められたが、これは上述のとおり Cu<sub>3.21</sub>Ti<sub>1.16</sub>Nb<sub>2.63</sub>O<sub>12</sub>[5]と同じ結晶構造をとり、さらに Ag が上記複合酸化物に固溶したものであると推定される。これらの結果によると、大気及び酸素雰囲気での焼成したサンプルはそれぞれ 865, 875 °Cに達するまで液相は生成しない。そのかわりに、Fig. 4.12 に示すように Cu-Ti-Nb-Ag-O 系複合酸化物が 750~800 °Cの範囲で温度の上昇に伴い生成しはじめ、この複合酸化物が顕著な固相焼結を促進させたものと考えられる[1]。また、大気及び酸素雰囲気での焼成したサンプルの焼結性の違いは固相での拡散性の違いによるものであり、これはそれぞれの助剤の溶融温度に依存するものである。つまり、助剤の溶融温度が低い大気雰囲気のほうが同じ固相状態でも溶融温度に近く、拡散性が高いと考えられる。一方で、800 °Cにおいて窒素雰囲気での焼成したサンプ

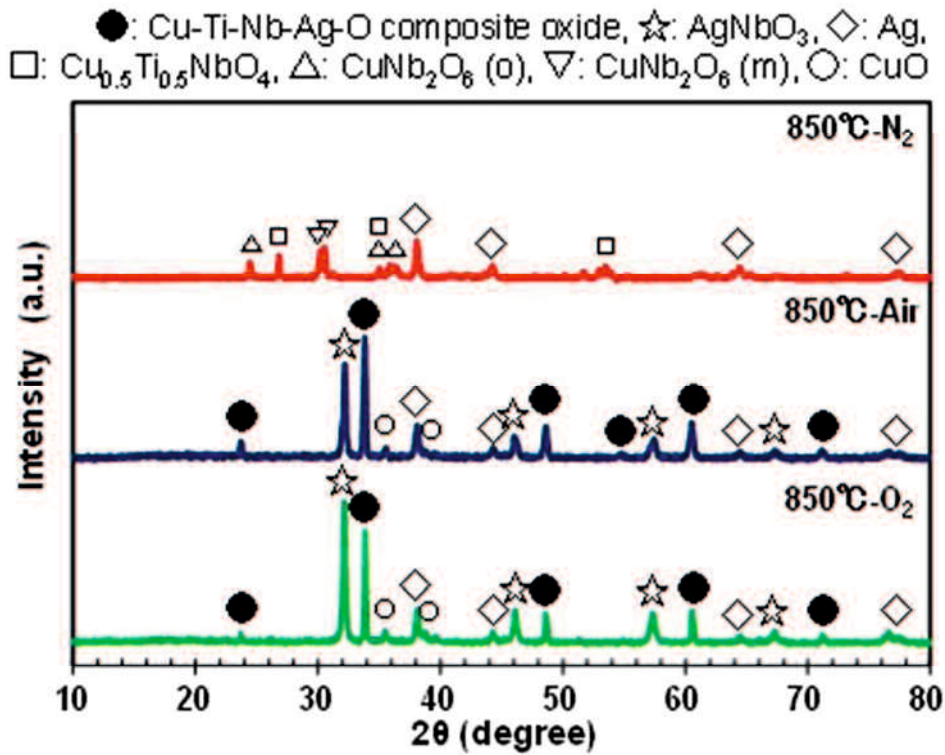


Fig. 4.11 XRD patterns of the sintering additive after the heat treatment at 850 °C in various atmospheres.

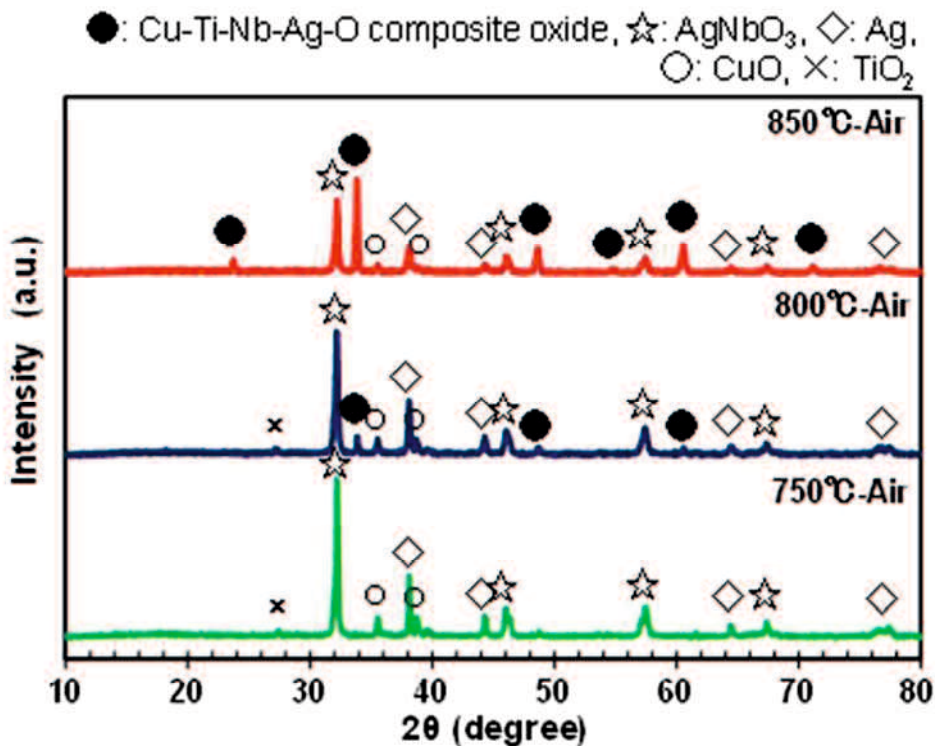


Fig. 4.12 XRD patterns of the sintering additive after the heat treatment at 750, 800 and 850 °C in an air atmosphere.

ルの焼結性は酸素雰囲気中で焼成したサンプルよりも良好であった。なぜなら、前者のサンプルは3つの雰囲気の中で最も低い830℃で液相への相変化が起こるからである。しかしながら、アルミナの焼結を促進する化合物であると推定されるCu-Ti-Nb-Ag-O系複合酸化物は熱処理温度がさらに高くなっても生成されなかった。それゆえに、850~900℃の温度範囲での大気や酸素雰囲気における焼結性は窒素雰囲気よりも低かったと結論づけることができる。

上述の結果より、本系におけるさらなる焼結性向上因子として、前節の3元系助剤添加アルミナの場合と同様、(a)助剤の溶融温度が低いこと、(b)助剤がCu-Ti-Nb-O系複合酸化物を生成すること、の2つが仮説として挙げられた。上記仮説を検証するため、窒素と酸素の流量比を変えて酸素分圧( $p_{O_2}$ )を制御し、焼結体密度への $p_{O_2}$ の影響を詳細に調べた。

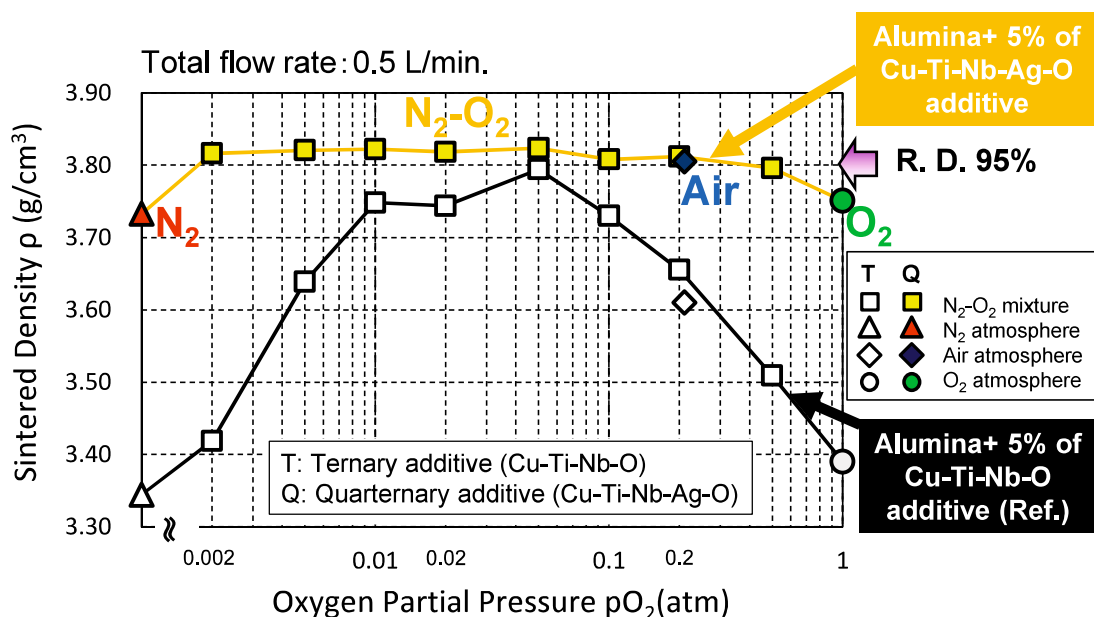


Fig.4.13 Oxygen partial pressure dependence of the sintered densities of samples fired at 920 °C.

Fig. 4.13 に CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O の 4 元系助剤 5 mass% 添加アルミナを 920 °C -2 h の条件で焼成したサンプルの焼結体密度の  $p_{O_2}$  依存性を示す (CuO-TiO<sub>2</sub>-

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 3 元系助剤 5 mass% 添加アルミナの結果も併せて示す)。上図より、グラフは上に凸の形状をとり、これは焼結体密度の pO<sub>2</sub> 依存性があることを示している。上述の 3 元系助剤添加アルミナよりも pO<sub>2</sub> 依存性は小さいが同様の傾向が見られた。また、大気雰囲気での酸素分圧(pO<sub>2</sub> = 0.21 atm)よりも低い酸素分圧で焼結体密度が最大値をとった。言い換えると、0.002 ≤ pO<sub>2</sub> < 0.21 atm の範囲で焼成したサンプルの焼結体密度が、大気雰囲気で焼成したサンプルのそれを超えていた。

しかしながら、上記結果の原因が不明確であったため、さらに次の定性分析を行った。850 °C で熱処理した焼結助剤の XRD パターンの pO<sub>2</sub> 依存性を Fig. 4.14 に示す。3 元系助剤使用時とは異なる興味深い結果が得られた。pO<sub>2</sub> が 0.2 atm 以上のとき Cu-Ti-Nb-Ag-O 系複合酸化物が主相であるが、AgNbO<sub>3</sub> や Ag 相も存在していた。酸素分圧を低下させると 0.01 ≤ pO<sub>2</sub> ≤ 0.05 atm のときに上記複合酸化物のピークは残存していたが AgNbO<sub>3</sub> のピークがほぼ消失した。そして pO<sub>2</sub> が 0.002 atm 以下のとき、上記複合酸化物のピークはわずかに残る程度であった。上述のとおり、窒素雰囲気で焼成した場合、上記複合酸化物の生成は確認されなかった。これら複合酸化物生成の有無と Fig. 4.13 に示す焼結体密度の pO<sub>2</sub> 依存性の結果とは定性的に一致している。また Fig. 4.10 に示すように焼結体密度が大気雰囲気するときよりも高かった pO<sub>2</sub> = 0.02 atm の条件における助剤の融点は 840 °C と大気雰囲気でのそれよりも低く、かつ上記複合酸化物の生成も認められた。Fig. 4.15 は本節の 4 元系助剤及び前節の 3 元系助剤の熔融温度と上記助剤添加アルミナの 850 °C-2h 焼成後の焼結体密度の関係を、上記 Cu-Ti-Nb(-Ag)-O 系複合酸化物が生成した場合としなかった場合に分けてまとめたものである。上図より、助剤が低融点であること、助剤が上記複合酸化物を生成することの 2

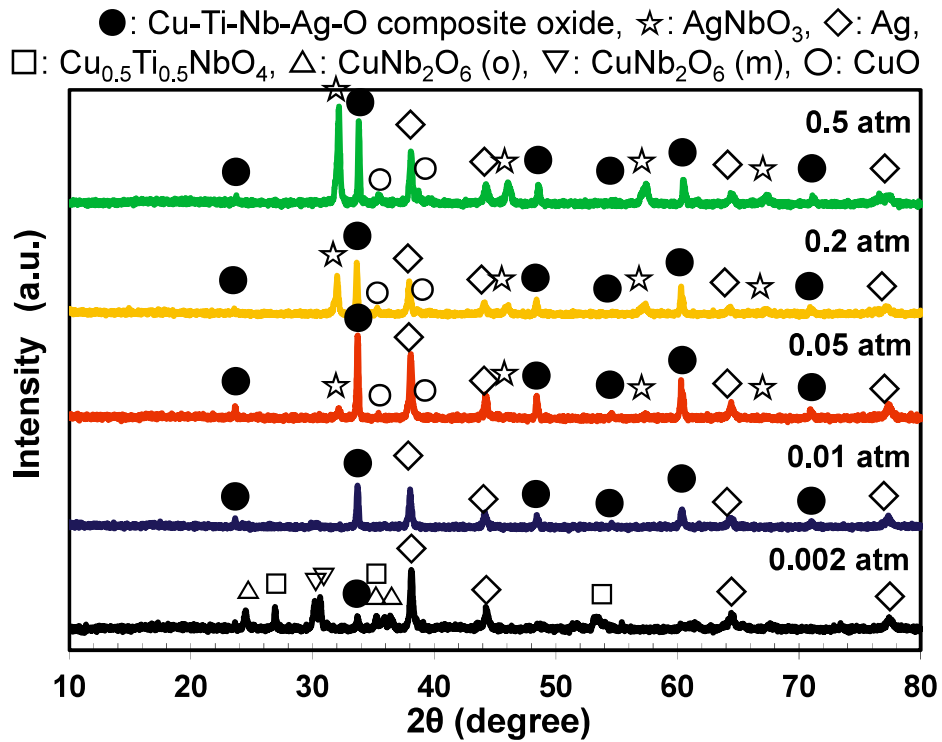


Fig.4.14 XRD charts of the dependence of the sintering additive on pO<sub>2</sub> after its heat treatment at 850 °C.

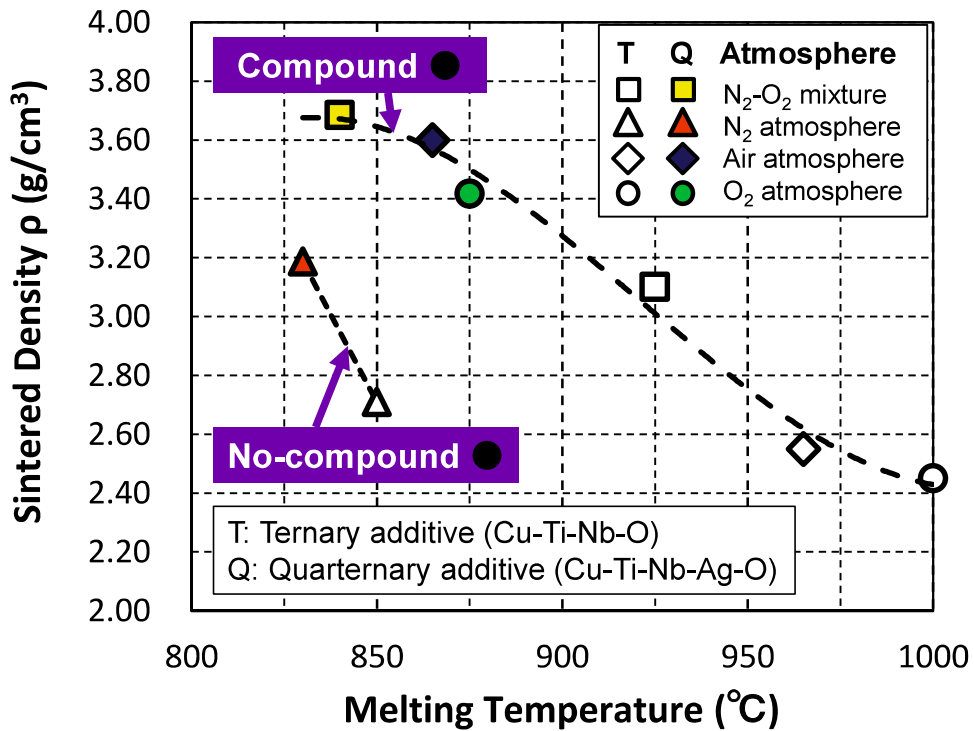


Fig.4.15 Relationship between sintered density of alumina with additive fired at 850 °C for 2 h and melting temperature of additive in various atmospheres.

点を満たすことが焼結体密度上昇に有効であることが明らかであり、上記仮説を検証することができた。

また、注目すべきは酸素分圧が誘電特性にも影響を及ぼすことにある。大気雰囲気( $pO_2 = 0.21 \text{ atm}$ )で  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ -2h(比較的短時間)の焼成を行ったサンプル(Fig. 4.8 参照)の誘電特性の測定は不可能であった。参考までに、第 2 章に示すように、大気雰囲気で  $835 \text{ }^\circ\text{C}$ -96 h(長時間)で焼成したサンプルの誘電特性は、 $\epsilon_r$  (比誘電率): 11.3,  $Q \times f$  (誘電損失と共振周波数の積): 4700 GHz (測定周波数約 12 GHz),  $\tau_f$  (共振周波数の温度係数):  $-87 \text{ ppm/K}$  であった。これに対して、 $pO_2$  を 0.02 atm に制御し、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ -2h の条件で焼成したサンプルの誘電特性は、 $\epsilon_r$  (比誘電率): 10.8,  $Q \times f$  (誘電損失と共振周波数の積): 3800 GHz (測定周波数約 12 GHz),  $\tau_f$  (共振周波数の温度係数):  $-52 \text{ ppm/K}$  と、誘電特性測定が可能であり、特に  $\tau_f$  の値が著しく改善されていた。これは Fig. 4.14 の XRD 測定結果に示すように酸素分圧低下による  $\text{AgNbO}_3$  の消失傾向と関係があると考えられる。そして、熱伝導率は  $17 \text{ W/mK}$  と良好な特性が得られた。このように、4 元系助剤添加アルミナにおいても雰囲気制御により、わずかな焼結性改善と大きな誘電特性改善が可能であることがわかった。

#### 4.4 まとめ

本研究では、 $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系及び  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  系助剤 5 mass% 添加アルミナのさらなる低温焼結化を目指し、焼成雰囲気が低温焼結アルミナの低温焼結性に及ぼす影響について検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1) 窒素、大気、酸素の 3 種類の雰囲気での焼結性を比較したところ、いずれの助剤を用いても、比較的低温では窒素雰囲気、高温になると大気雰囲気で焼成したサンプルの密度が高くなった。この実験事実を助剤の熔融温度と助剤の作る化合物の種類によって定性的には説明できることがわかった。

- (2) N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> の流量比により酸素分圧を変えて焼成を行った結果、いずれの助剤を用いても焼結体密度が最高となる酸素分圧の存在が判明した。具体的には、大気雰囲気中の酸素分圧である 0.21 atm よりも低い酸素分圧において焼結体密度が最大値をとることがわかり、さらなる低温焼結化が達成された。
- (3) 焼結性向上には①助剤熔融温度の低下、②特定の化合物(Cu-Ti-Nb-(Ag)-O 系複合酸化物)の生成、の両立が重要であることを実験的に明らかにし、さらなる低温焼結化に向けた指針が得られた。
- (4) CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤を用いた場合、Cu-Ti-Nb-Ag-O 系複合酸化物が残存し、AgNbO<sub>3</sub> が消失するような酸素分圧に制御することで、低温焼結化を実現しつつ、誘電特性、特に Q×f 積と τ<sub>f</sub> を改善できることがわかった。

#### 参考文献

- [1] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Key Engineering Materials*, **320**, 181-184 (2006).
- [2] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Ferroelectrics*, **356**, 189-196 (2007).
- [3] M. T. Sebastian and H. Jantunen, *International Materials Reviews*, **53**, 58-90 (2008).
- [4] R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 123-127 (1962).
- [5] N. R. McLaren et al., *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 1813-1819 (2011).



## 第5章 ルチル相の生成による低温焼結アルミナの誘電特性改善

### 5.1 緒言

前章までに述べたとおり、少量の添加でアルミナの低温焼結が可能な焼結助剤の開発を行ってきた。著者らは既に CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤を 5 wt% 添加することにより焼成温度 900 °C 以下で緻密なアルミナが得られることを見出している[1]。得られた焼結体の熱伝導率は 18 W/mK と LTCC 材料としては過去最高の値を示した。一方で、誘電体として求められる特性の 1 つに共振周波数温度係数( $\tau_f$ )がゼロに近いことが挙げられるが、上記材料のそれは -87 ppm/K とアルミナ単成分(約 -60 ppm/K)よりも大きな負の値をとり、改善が必要であった。

そこで、本章では上記低温焼結アルミナの焼結性を確保しつつ、 $\tau_f$  をゼロに近づけることを目的とした。本研究では、アルミナの低温焼結化に効果のある助剤成分でありかつ  $\tau_f$  が +450 ppm/K と正に大きな値であるルチル相 TiO<sub>2</sub> に着目した。既往の研究においては、ガラスを主成分とした LTCC 材料に TiO<sub>2</sub> を添加し、 $\tau_f$  をゼロに近づける検討例は報告されている[2]。また、HTCC(高温同時焼成セラミックス)であるアルミナに TiO<sub>2</sub> を添加し  $\tau_f$  をゼロに近づける検討例もいくつか報告されている[3-5]が、1300 °C 付近の高温焼結が必要であった。そのため、Fig. 5.1 に示す Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系平衡状態図[3]からもわかる通り 1150 °C 以上で添加した TiO<sub>2</sub> が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との反応によって  $\tau_f$  が +79 ppm/K の Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>[6]に変化し、これが少ない TiO<sub>2</sub> 添加量で  $\tau_f$  ゼロ化の実現を妨げる要因となっていた。そのため、後熱処理や MnO 等添加元素の探索がなされてきた[5]。一方で、著者らが開発してきた助剤添加低温焼結アルミナであれば、焼成温度が低いため上記問題が起こるとは考えにくい。また、TiO<sub>2</sub> は本研究で開発したアルミナの低温焼結助剤成分であるため、TiO<sub>2</sub> の添加によって焼結性が極端に悪化しないこと

が期待できる。よって本研究では、アルミナへの TiO<sub>2</sub> の置換が焼結性及び誘電特性に及ぼす影響について検討を行った。

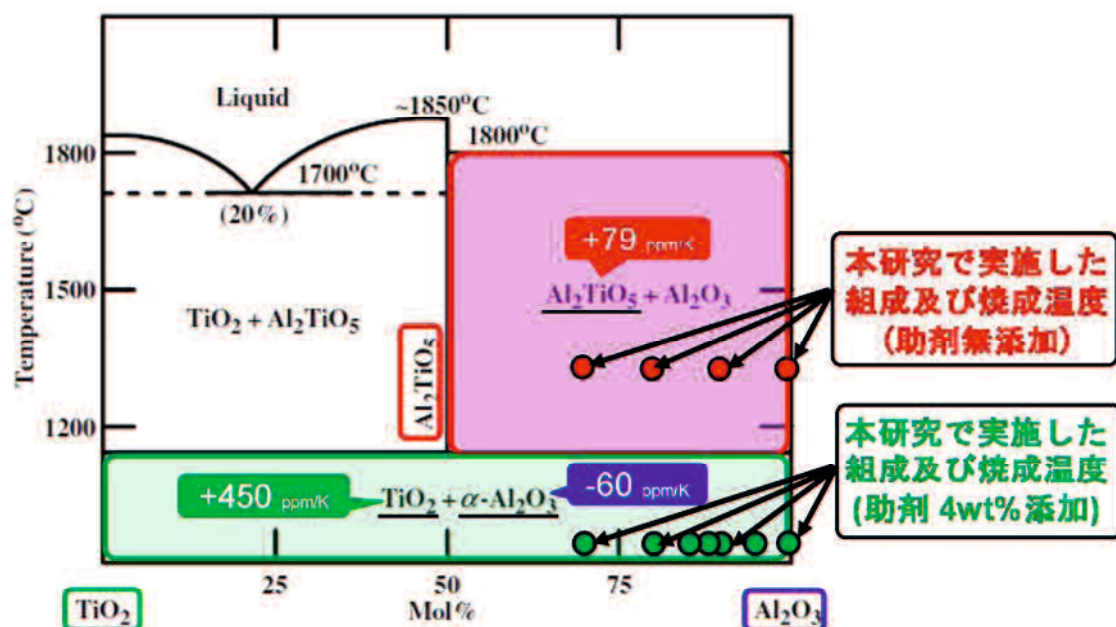


Fig. 5.1 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram [3].

## 5.2 実験方法

Fig. 5.2 に実験のフローチャートを示す。市販の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体(大明化学製 TM-5D, 平均粒径 0.2 μm)と TiO<sub>2</sub> 粉体(昭和電工製 スーパータイタニア G-1, 平均粒径 0.25 μm)を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> = 100:0~70:30 (mol%比)となるように配合した。さらに、焼結助剤成分である市販の CuO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ag<sub>2</sub>O 粉体を全体の 4 mass%となるように加え(mol%比は CuO:TiO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Ag<sub>2</sub>O = 39.2:9.8:19.6:31.4 と固定)、ボールミルで 16 時間混合した。乾燥後の粉体を PVA バインダーにより造粒し、75 MPa の一軸加圧で円板状に成形した。その後、860, 900, 940, 980 °Cにて大気中で 24 時間保持し、焼成を行った。なお、参考までに焼結助剤無添加の組成についても同様に成形体を作成し、大気中で 1300°C-24 時間の焼成を行った。得られた焼結

体について、密度測定、誘電特性(比誘電率  $\epsilon_r$ , 品質係数  $Q \times f$ , 共振周波数温度係数  $\tau_f$ )測定、XRD(Cu-K $\alpha$  線)による生成化合物の同定、TEM-EDS による微細構造の観察、元素分析を行った。

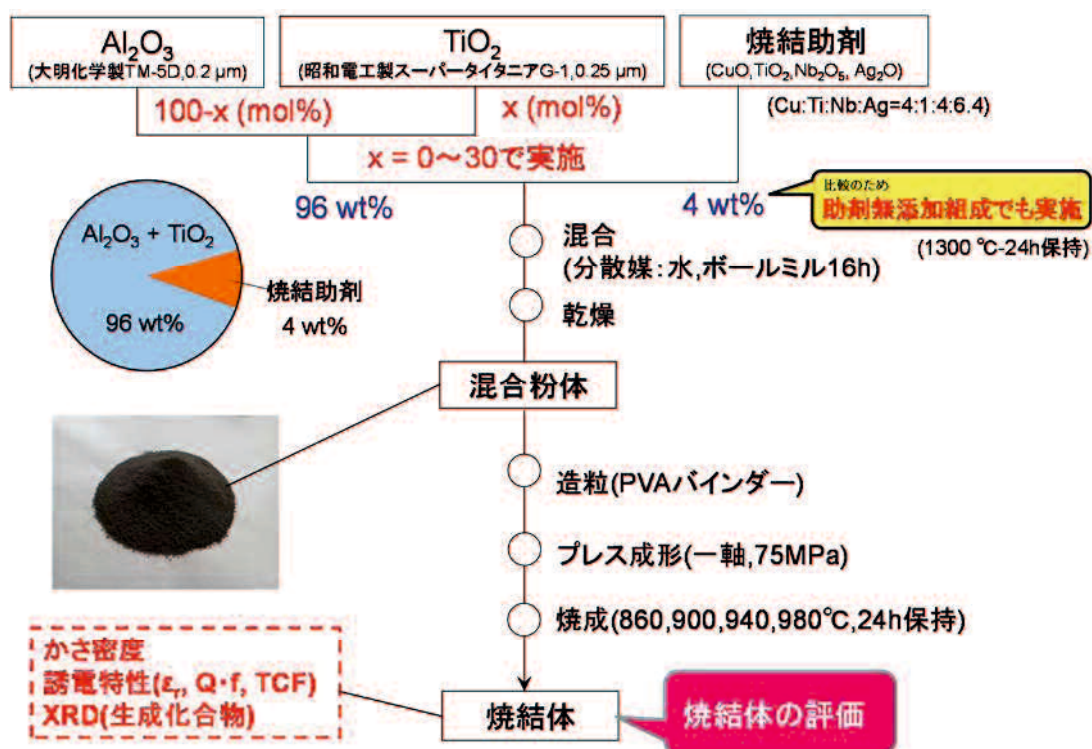


Fig. 5.2 Experimental flow chart for producing and evaluating sintered bodies.

### 5.3 結果及び考察

#### 5.3.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への TiO<sub>2</sub> の置換が焼結性及び誘電・熱特性に及ぼす影響

Fig. 5.3 に助剤無添加及び助剤 4 wt%を添加したアルミナ焼結体のかさ密度と TiO<sub>2</sub> 置換量の関係を各焼成温度について示す。助剤無添加サンプル(1300°C 焼成)について、TiO<sub>2</sub> 置換量が 10 mol%のとき、置換量がゼロの組成(アルミナ単成分)と比較して密度はほぼ変化が認められず、それ以上の置換量で密度が減少する傾向にあった。なお、実際には TiO<sub>2</sub> 置換量が 40 mol%の組成のサンプルも同じ条件で焼成を行ったが、焼結体に多数のクラックが入り割れたため密度測定が不可能であった。これらの結果より、焼成時の Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> の生成による体積変

化が密度減少やクラックの発生と関係があるものと推定された。一方で、助剤添加サンプルについては、TiO<sub>2</sub> 置換量が 5 mol% のとき、置換量がゼロの場合と比較して密度はわずかに上昇した。それ以上の置換量で密度は減少するも 20 mol% 置換までは 900 °C 焼成でアルミナの理論密度 3.99 g/cm<sup>3</sup> の 95 % 以上である 3.79 g/cm<sup>3</sup> 以上を確保した。これは、そもそも TiO<sub>2</sub> が助剤としてアルミナの低温焼結化に効果のある成分であることに起因すると考えている。本研究において、助剤量は 4 wt% に固定している。しかし、アルミナの一部を TiO<sub>2</sub> で置換した場合、TiO<sub>2</sub> がアルミナの助剤として働くなら全体の助剤量が「4 wt% + TiO<sub>2</sub> 置換量」に相当すると推定されるからである。5 mol% の TiO<sub>2</sub> 置換量までは、全体の助剤量増量による焼結促進効果が助剤成分の組成変化による焼結阻害効果を上回り、それ以上の置換量でも焼結阻害効果が少なかったものと考えられる。

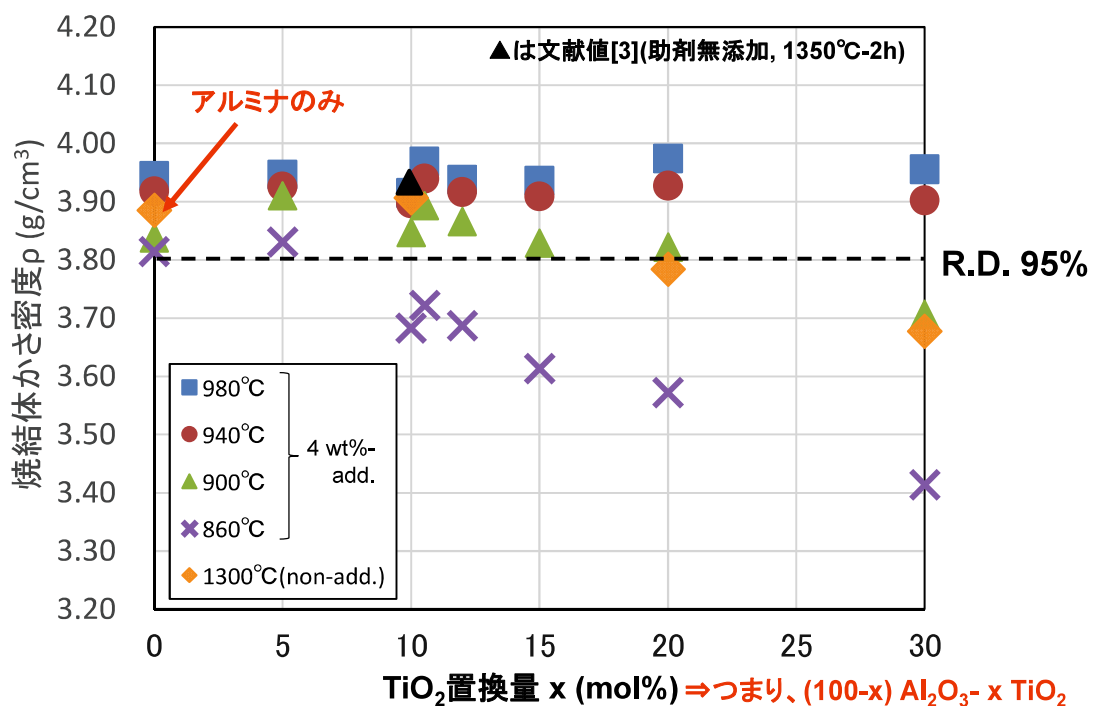


Fig. 5.3 Relationship between sintered densities of the samples fired at various conditions and TiO<sub>2</sub> substitution amounts.

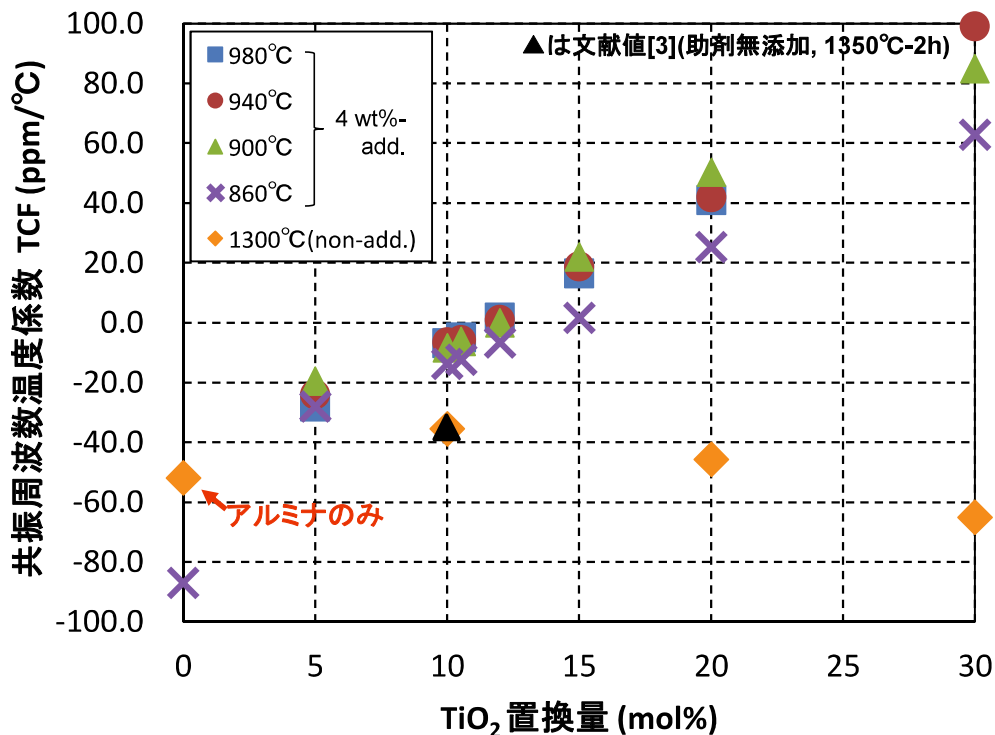


Fig. 5.4 Relationship between temperature co-efficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) of the samples fired at various conditions and TiO<sub>2</sub> substitution amounts.

Fig. 5.4 に焼結体の  $\tau_f$  と TiO<sub>2</sub> 置換量の関係を各焼成温度について示す。まず、助剤無添加サンプルについて、TiO<sub>2</sub> 置換量がゼロの組成(アルミナ単成分)における  $\tau_f$  は -52 ppm/K であった。TiO<sub>2</sub> を 30 mol% まで置換しても  $\tau_f$  はゼロにならず、負の値をとった。そこで、Fig. 5.5 に示すように焼結体の XRD により分析を行ったところ、TiO<sub>2</sub> 置換により第 2 相として TiO<sub>2</sub>(ルチル相)だけでなく  $\tau_f$  が +79 ppm/K とされる複合酸化物 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> [6] の生成が認められた。また、置換量の増加とともに上記複合酸化物のピーク強度も増加しており、これが主原因の 1 つであると考えられた。また、助剤添加の有無に関わらず、全ての組成について、相対密度が低いと思われるサンプルの  $\tau_f$  は相対密度 95 % 以上の十分な焼結性を有するサンプルの  $\tau_f$  よりも低かった。空隙と  $\tau_f$  の減少には相関があり、このことも助剤無添加サンプルにおいて  $\tau_f$  がゼロにならなかった一因であることが示

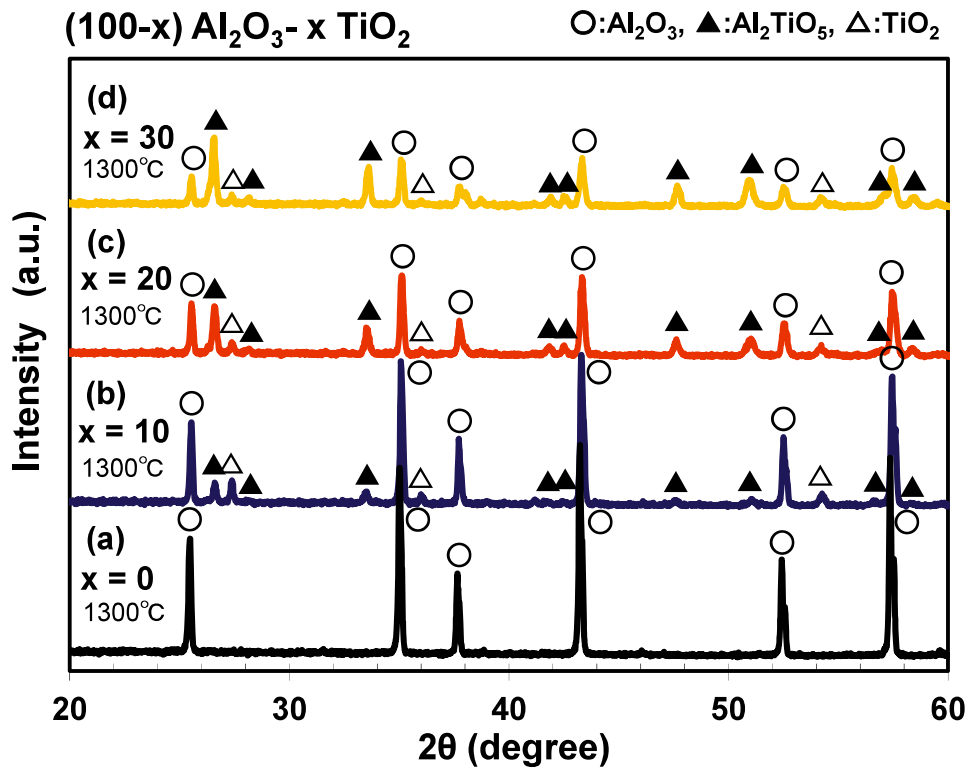


Fig. 5.5 XRD chart of the samples without additives fired at 1300 °C for 24 h.

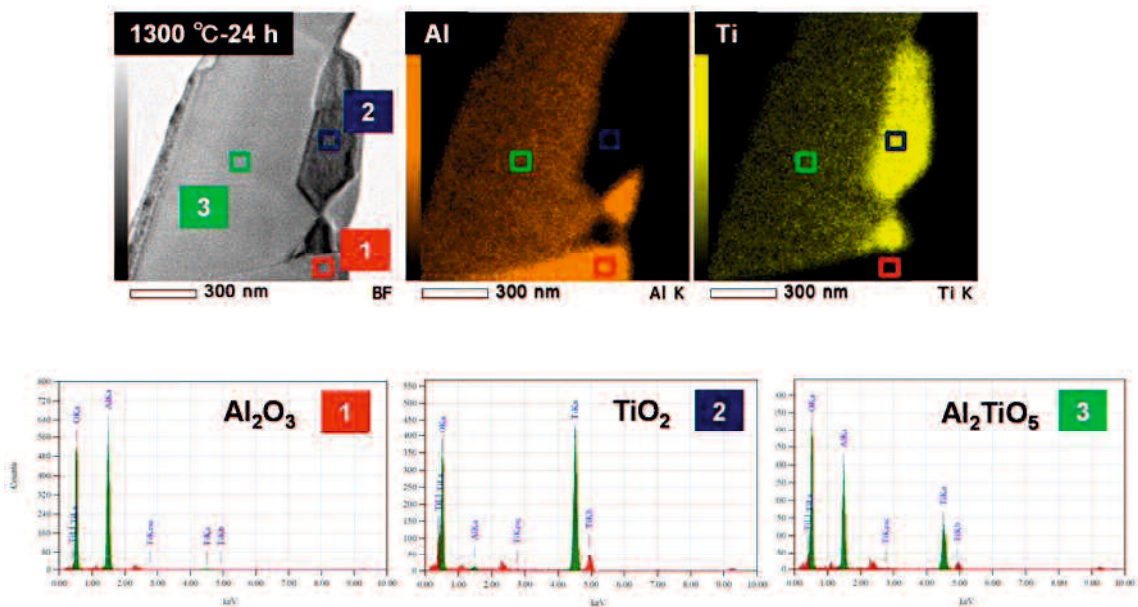


Fig. 5.6 TEM-EDS spectra of 90 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10TiO<sub>2</sub> sample without additives fired at 1300 °C for 24 h.

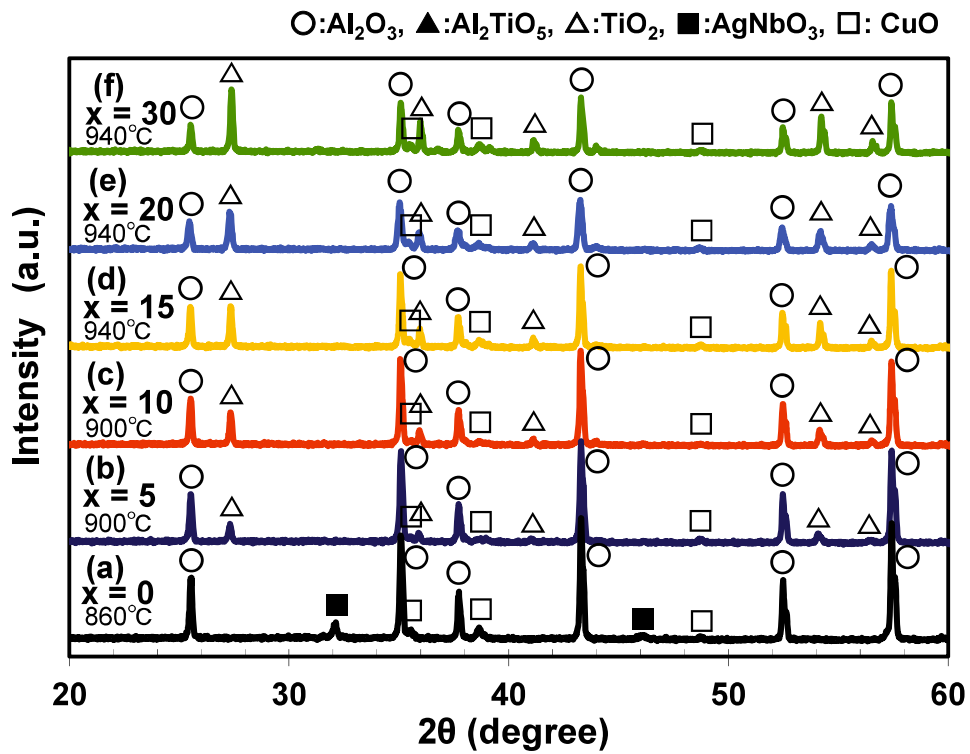


Fig. 5.7 XRD chart of the samples with additives fired at various temperature for 24 h.

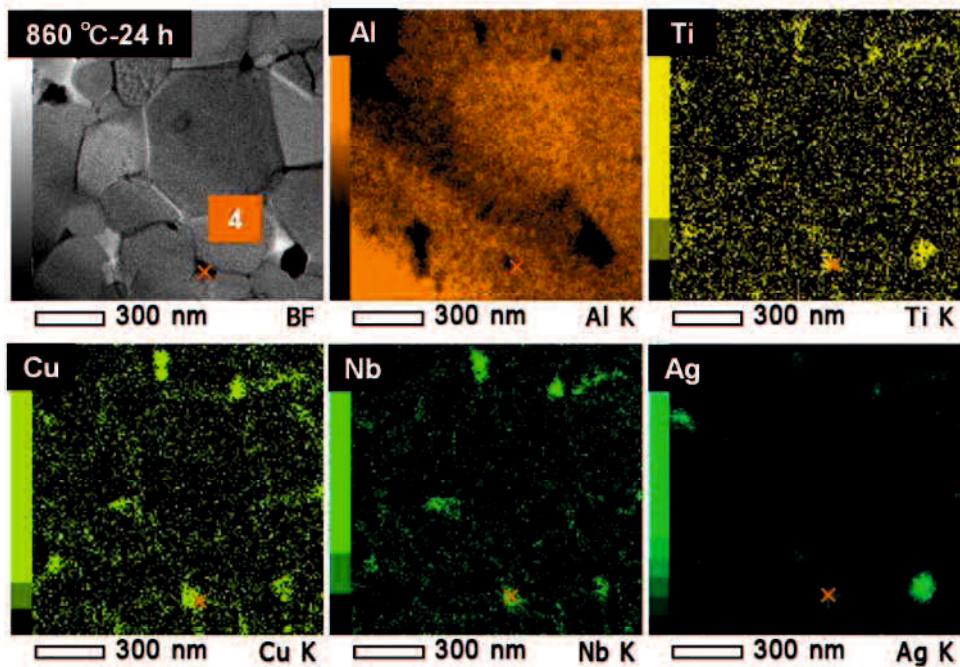


Fig. 5.8 TEM-EDS spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with additive fired at 860 °C for 24 h.

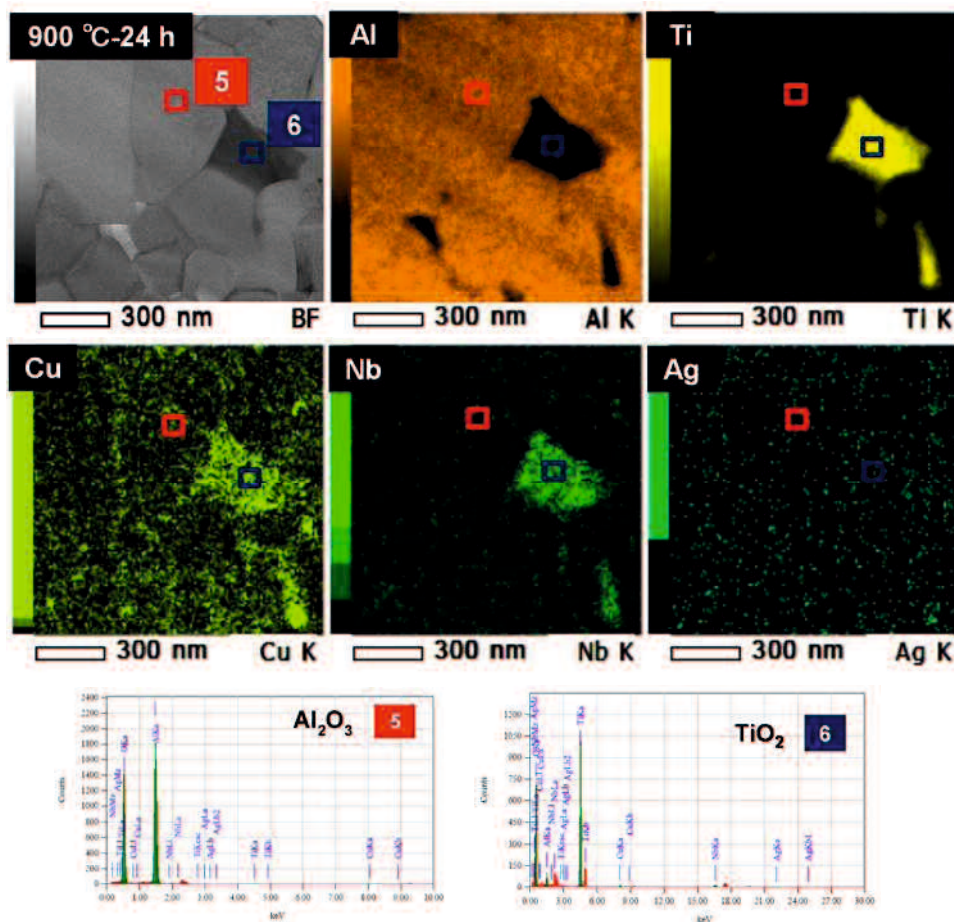


Fig. 5.9 TEM-EDS spectra of 90Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10TiO<sub>2</sub> with additive fired at 860 °C for 24 h.

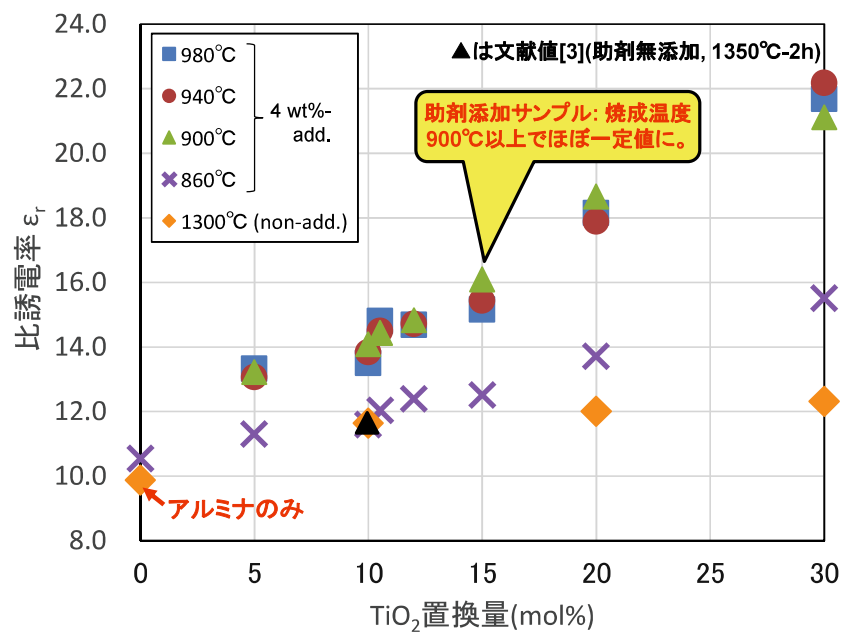


Fig. 5.10 Relationship between relative dielectric constant of the samples fired at various conditions and TiO<sub>2</sub> substitution amounts.



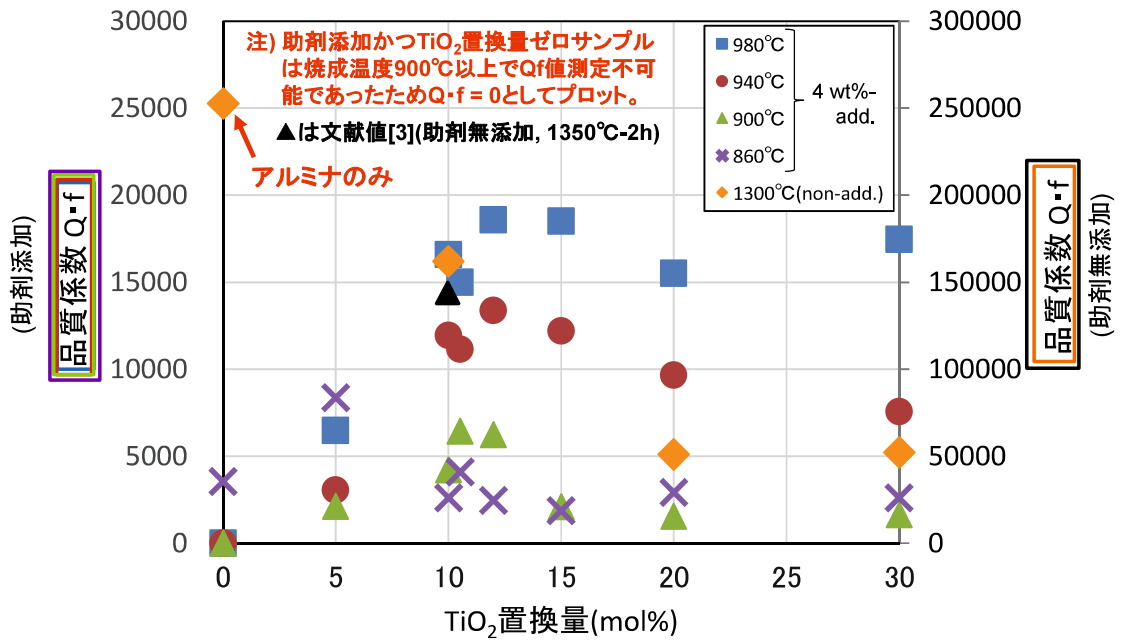


Fig. 5.11 Relationship between  $Q \times f$  of the samples fired at various conditions and  $\text{TiO}_2$  substitution amounts.

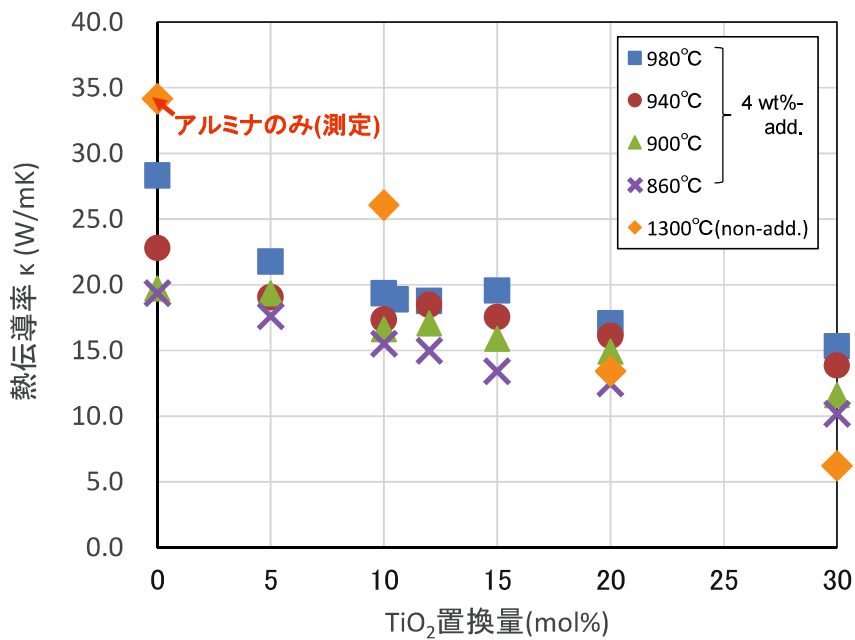


Fig. 5.12 Relationship between thermal conductivity of the samples fired at various conditions and  $\text{TiO}_2$  substitution amounts.

唆された。Fig. 5.6 に代表して、TiO<sub>2</sub> 10 mol%置換し 1300 °C-24 h の条件で焼成したサンプルの TEM-EDS による観察・分析結果を示す。上図より、TEM 写真内には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> と考えられる 3 種類の領域があり、EDS 分析で明確にそれぞれの Al, Ti 比が異なることが伺えた。一方で、助剤添加サンプルについては、Fig. 5.4 に示すように TiO<sub>2</sub> 置換量がゼロの組成における 860 °C 焼結体の  $\tau_f$  は -87 ppm/K とアルミナ単成分の値よりも小さい値であったが、TiO<sub>2</sub> 置換量 5 mol% で  $\tau_f$  は急激に上昇し、アルミナ単成分の値よりも大きくなった。さらに置換量を増加すると  $\tau_f$  は単調増加し、置換量 12 mol% とすることで 900, 940, 980 °C 焼結体において  $\tau_f$  ゼロ化を達成した。また、置換量 15 mol% 以上で正の値となった。そこで、Fig. 5.7 に示すように焼結体の XRD により分析を行ったところ、TiO<sub>2</sub> 置換量がゼロの組成では第 2 相として  $\tau_f$  が -600 ppm/K 以下とされる AgNbO<sub>3</sub> [7, 8] の生成が確認された。TiO<sub>2</sub> 置換量が 5 mol% の組成で上記 AgNbO<sub>3</sub> が消失し、代わりに TiO<sub>2</sub> が主成分であると推定されるルチル相が第 2 相として認められた。これが TiO<sub>2</sub> 置換量を 0 から 5 mol% に変えることで  $\tau_f$  の絶対値が急激に低下した原因であると考えられる。そして、置換量の増加とともに上記ルチル相の強度も増加しており、助剤無添加時に生成した Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> も認められなかった。Fig. 5.8 及び 5.9 に、代表してそれぞれ TiO<sub>2</sub> 置換ゼロで 860 °C-24 h の条件で焼成したサンプル及び TiO<sub>2</sub> 10 mol% 置換で 900 °C-24 h の条件で焼成したサンプルの TEM-EDS マッピングを示す。Fig. 5.8 において、TEM 写真内には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主相であると思われる領域のみが観察され、EDS 分析からも TiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> が主相と思われる領域は確認できなかった。また、粒界には助剤成分が検出されたが、しばしば Ag, Nb が同じ位置に偏析しており、AgNbO<sub>3</sub> の生成が推測される。それに対して Fig. 5.9 において、TEM 写真内に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> と考えられる 2 種類の領域があり、EDS 分析でも明確にそれぞれ Al, Ti が主成分であることを

確認できた。そして、Fig. 5.6 に示すような助剤無添加サンプルで認められた  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  と思われる領域も存在せず、XRD や  $\tau_f$  の測定結果との整合性のあるデータが得られた。このように、助剤組成を変えることにより低温焼結アルミナ中の第2相となる化合物を変化させ、それにより  $\tau_f$  を制御できることがわかった。

Fig. 5.10, 5.11, 5.12 に、それぞれ焼結体の比誘電率,  $Q \times f$  値, 熱伝導率と  $\text{TiO}_2$  置換量の関係を各焼成温度について示す。まず、比誘電率について、助剤無添加サンプルでは、 $\text{TiO}_2$  置換量増加とともに比誘電率がわずかに上昇するのみであった。それに対して助剤添加サンプルでは  $\text{TiO}_2$  置換量増加とともに比誘電率がより上昇する傾向にあった。また、各組成とも焼成温度  $900^\circ\text{C}$  以上ではほぼ一定の値をとった。例えば、 $\text{TiO}_2$  置換量が 30 mol% のサンプル同士では助剤無添加時の  $\epsilon_r$  が約 12 であったのに対し、助剤添加時のそれは  $900^\circ\text{C}$  焼成時で約 21 であった。なお、助剤添加サンプルでは  $\text{TiO}_2$  置換量ゼロのとき、 $900^\circ\text{C}$  以上の焼成サンプルで明確な共振ピークを検出することができず、特性測定が不可能であった(そのためプロットしていない)。次に、 $Q \times f$  値について、助剤無添加サンプルでは  $\text{TiO}_2$  置換量増加とともに  $Q \times f$  値が減少する傾向が認められた。例えば、 $\text{TiO}_2$  置換なしの組成(アルミナ単成分)での  $Q \times f$  値は 260000 GHz と極めて高かったが、 $\text{TiO}_2$  置換量が 10 mol% のとき 160000 GHz、置換量が 20 mol% のとき 50000 GHz まで低下した。一方で助剤添加サンプルでは、 $\text{TiO}_2$  置換量ゼロのとき、 $900^\circ\text{C}$  以上の焼成サンプルで明確な共振ピークを検出することができず、特性測定が不可能であった(そのため  $Q \times f$  値についてはゼロとしてプロットした)。そして、 $\text{TiO}_2$  置換量 12 mol% までは焼成温度  $900^\circ\text{C}$  以上で良好な焼結性を有しており、それらの範囲内では助剤無添加時よりはその絶対値は低いものの置換量増加とともに  $Q \times f$  値が上昇する傾向にあった。Fig. 5.7 の XRD の結果からも、 $\text{TiO}_2$  置換による  $\text{AgNbO}_3$  の消失が  $Q \times f$  値上昇と関連があるのではないかと推測

される。また、置換量 10 mol%以上の組成では、焼成温度が高いほど、 $Q \times f$  値も上昇する傾向にあった。一般に焼成温度が高くなると粒成長により  $Q \times f$  値を低下させる原因となりうる粒界が減るため、 $Q \times f$  が上昇する傾向にあったのではないかと推察される。最後に、熱伝導率について、助剤無添加サンプルでは、 $\text{TiO}_2$  置換で熱伝導率が激減した。置換量が 30mol%のときの熱伝導率は 6 W/mK と従来 LTCC 材料並の値であった。上述のとおり、焼結体の緻密度合いが低いことが主原因ではないかと考えられる。なお、Surendran, Sebastian らにより、同じ Al 基酸化物を母材とする  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  に  $\text{TiO}_2$  を添加することにより、熱伝導率が 59 W/mK の焼結体を作成したとの報告がなされている[9]。本研究の母材はアルミナであるため異なる結果が得られたものの、高い熱伝導率は示さなかった。助剤添加サンプルでは、 $\text{TiO}_2$  置換で熱伝導率が減少する傾向が認められたが、その度合いは小さく、12 mol%置換でも焼成温度 900 °C で 17 W/mK を確保することができた。置換量が 30 mol%でも熱伝導率は 12 W/mK と比較的高い値を確保していた。つまり、アルミナへの  $\text{TiO}_2$  の置換は、低温で緻密な焼結体さえ作成できれば多少置換量が多くとも十分に従来 LTCC 材料を凌ぐ高熱伝導率が得られることがわかった。

最終的に、 $\text{TiO}_2$  置換量 12 mol%の組成で、900 °C 焼成で相対密度約 97% の焼結体を得られた。誘電特性は、比誘電率  $\epsilon_r$ : 14.8, 品質係数と共振周波数の積  $Q \times f$ : 6200 GHz,  $\tau_f$ :  $\pm 0$  ppm/K と良好であった。そして、熱伝導率は 17W/mK であり、誘電特性の伴った LTCC 材料としては過去最高の値を示した。つまり、前章までに開発してきた低温同時焼成アルミナの熱伝導率や焼結性を著しく損なうことなく誘電特性向上を実現し、本研究の目的を達成することができた。

## 5.4 まとめ

900℃での低温焼結性を維持しつつ、共振周波数温度係数( $\tau_f$ )がゼロである新しい低温焼結アルミナの開発を目的とし、CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤添加アルミナへの TiO<sub>2</sub> の置換を検討した。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤 4 wt%添加アルミナにおいて、アルミナの一部を TiO<sub>2</sub> で置換することで、900 °Cでの焼結性確保と共振周波数温度係数( $\tau_f$ )ゼロ化を両立できることがわかった。
- (2) アルミナの一部を TiO<sub>2</sub> で置換することで、低温焼結アルミナ中の第2相となる化合物を変化させ(AgNbO<sub>3</sub> 相及び Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相⇒ルチル相)、それにより  $\tau_f$ を制御できることがわかった。
- (3) TiO<sub>2</sub> 置換量 12 mol%の組成で、900 °C焼成で相対密度約 97 % の焼結体が得られた。誘電特性は、比誘電率  $\epsilon_r$  : 14.8, 品質係数と共振周波数の積  $Q \times f$  : 6200 GHz,  $\tau_f$ :  $\pm 0$  ppm/K と良好であった。そして、熱伝導率は 17 W/mK であり、誘電特性の伴った LTCC 材料としては過去最高の値を示した。

## 参考文献

- [1] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Ferroelectrics*, **356**, 189-196 (2007).
- [2] 馬屋原芳夫, セラミックス, **45**, 363-366, (2010).
- [3] Y. Ohishi, Y. Miyauchi, H. Ohsato and K. Kakimoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, L749-751 (2004).
- [4] Y. Miyauchi et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 2093-2096 (2006).
- [5] M. Kono, H. Takagi, T. Tatekawa and H. Tamura, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1909-1912 (2006).
- [6] K. Haga et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3156-3159 (1992).
- [7] M. Valant et al., *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2647-2651, (2001).
- [8] M. Valant et al., *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 2549-2560 (2007).
- [9] K. P. Surendran, M. T. Sebastian, M. V. Manjusha and J. Philip, *J. Appl. Phys.*, **98**, 044101-1-5 (2005).

## 第 6 章 助剤添加による配向酸化チタンの低温焼結化と誘電特性改

### 善 ～本研究で開発した助剤の他の酸化物への応用～

#### 6.1 緒言

焼結プロセスによって製造されるセラミックスは一般的に多結晶であり、それらの特性はそれぞれの結晶方位に対する特性の平均値に依存している。もし、セラミックスがある特定の方向に配向させることができれば、単結晶に近い特性を有するバルクセラミックスが得られるであろう[1]。それゆえ、最近、圧電体や常誘電体、熱電材料の特性を改善するために配向セラミックスの研究が活発に行われている[2-6]。配向セラミックスを得る方法には押し出しやホットフォー

ージ、テンプレート粒成長(TGG)、反応性テンプレート粒成長(RTGG)、磁場の印加などがある。しかしながら、最も簡便な方法のひとつとしてテープ成形を用いた異方性粒子の配向強化(OCAP)法がある[2-6]。OCAP 法による配向セラミックスは次のステップにより得ることができる(Fig. 6.1)。板状あるいは針状粒子などの異方性粒子をスラリー

一化し、テープ成形によってグリーンシートを作成する。次に、グリーンシートを積層し、積層したシートを焼結するものである。しかしながら、原料粉末に異方性粒子を用いると、緻密に充填した焼結体を得るの

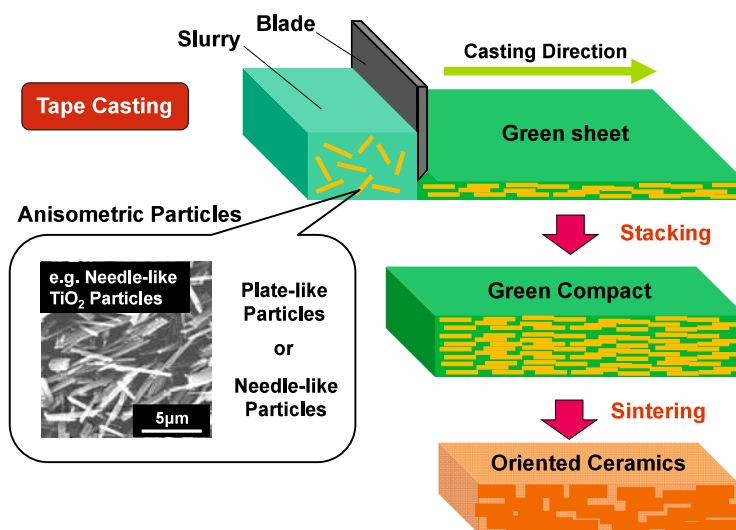


Fig. 6.1 Schematic diagram of OCAP method to produce oriented ceramics.

は困難であると言われてきた。そして、このことはエレクトロニックセラミックスの信頼性に悪影響を及ぼすとされてきた[7-8]。

本研究では、粉碎処理及び焼結助剤による上記セラミックスの改良に焦点を当てた。長手方向に配向した針状である常誘電体酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粒子を用い、特に粉碎処理の時間及び焼結助剤の添加が焼結挙動や配向度、誘電特性(比誘電率、誘電率の温度係数(TCC)、絶縁抵抗)に及ぼす影響を検討した。

## 6.2 実験方法

実験は Fig. 6.2 に示すフローチャートに従って行われた。助剤無添加サンプルについては、c 軸に沿って伸びている針状  $\text{TiO}_2$  粒子(FTL-300, 石原産業製)をボールミルにて0, 6, 24, 72 h 粉碎し、乾燥した。助剤を添加したサンプルの作成については、95 mass%

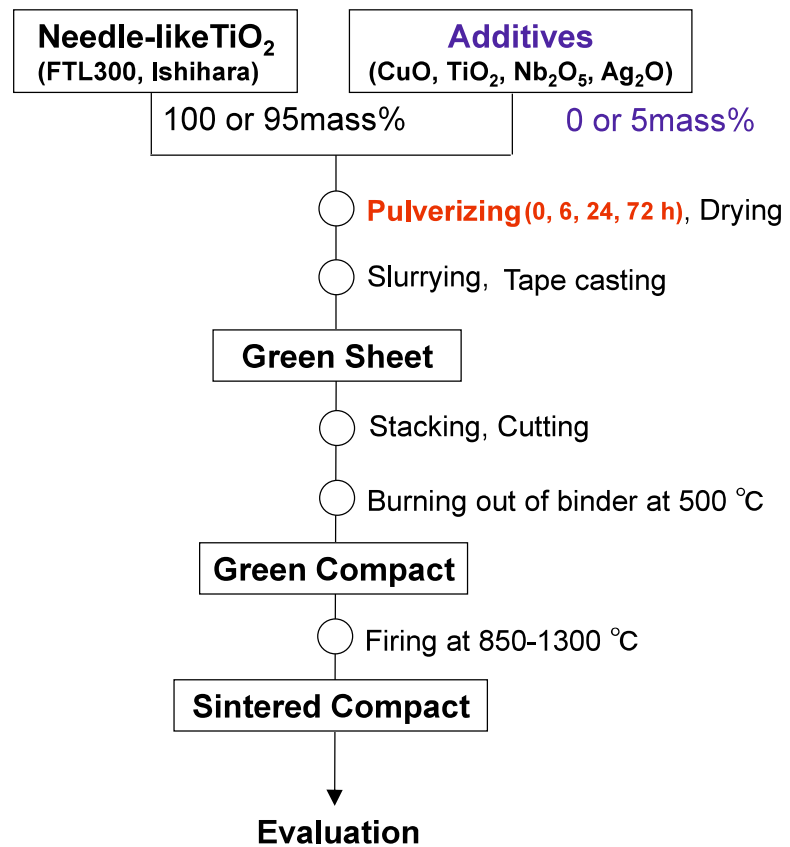


Fig. 6.2 Experimental flow chart for obtaining oriented  $\text{TiO}_2$  ceramics.

の  $\text{TiO}_2$  粒子と以前の研究[9, 10]でアルミナの低温焼結化に効果のあることがわかっている 5 mass%の  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  系助剤を混合した。混合粉末を 6 h 粉碎し、次に上述の OCAP 法にて配向セラミックスを作成した。乾燥した混合粉末を有機溶剤とバ

インダー、可塑剤を用いてスラリー化し、ドクターブレード法を用いたテープ成形にて 25  $\mu\text{m}$  の厚みのグリーンシートを成形した。そして、18 枚のグリーンシートを積層し、必要な寸法に切断、500  $^{\circ}\text{C}$  で脱バインダー処理を行い、グリーン成形体を作成した。最後に、成形体を大気雰囲気にて 850~1300  $^{\circ}\text{C}$  の温度で 2 h の焼成を行った。

作成した焼結体のかさ密度測定、走査電子顕微鏡(SEM)を用いた微細構造観察を行った。1 MHz における比誘電率や容量温度依存係数(TCC)、直流

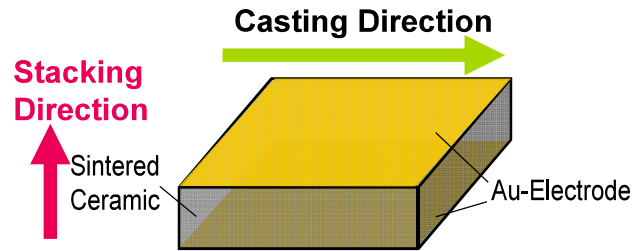


Fig. 6.3 Schematic diagram of evaluation of the sample.

(DC)で 200 V の電圧を印加したときの絶縁抵抗等の誘電特性の測定を行った(Fig. 6.3 に示す)。

配向度を評価するため、CuK  $\alpha$  線を用いた X 線回折(XRD)分析を行った。Lotgering factor F (本研究では  $F(hk0)$ )を次の式を用いた Lotgering の方法[11]にて計算した。

$$F(hk0) = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (6-1)$$

$$P = \frac{\sum I(hk0)}{\sum I(hkl)} \quad (6-2)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_0(hk0)}{\sum I_0(hkl)} \quad (6-3)$$

ここで、 $I$  及び  $I_0$  はそれぞれ特定方向及びランダムに配向したサンプルの回折線の強度である。 $hk0$  及び  $hkl$  は回折指数である。グリーン成形体についても XRD を用いて同様に測定した。



### 6.3 結果及び考察

#### 6.3.1 粉砕及び助剤添加が配向酸化チタンの焼結性と誘電特性に及ぼす影響

Fig. 6.4 に 0, 6, 24, 72 h 粉砕し、500 °C で脱バインダーを行った TiO<sub>2</sub> グリーン成形体の表面 SEM 写真を示す。粒子のアスペクト比が粉砕時間の増加とともに減少していることがわかる。

Fig. 6.5 に上述のサンプルの XRD パターンを示す。なお、等軸粒子を用いたサンプルの XRD パターンも Fig. 6.5 (e) に示している。粉砕時間が比較的に短い場合、*hk0* 反射に相当するピークのみが観察されている。例

えば、6 h 粉砕したサンプルの F (*hk0*) は 90 % より大きいことが明らかである。また、この図には示していないが、助剤添加の有無によるサンプルの XRD 結果に大きな違いは認められなかった。長時間の粉砕により、*hk0* 反射以外のピーク強度が増加している。72 h の粉砕を行ったサンプルの F (*hk0*) は 42 % に減少しており、等軸粒子を用いた場合の F (*hk0*) である 8 % に近づいている。

Fig. 6.6 にサンプルの焼結体密度と焼成温度の関係を示す。6 h の粉砕を行った助剤無添加サンプルでは純粋なルチルタイプ TiO<sub>2</sub> の理論密度 4.26 g/cm<sup>3</sup> の 95 % の相対密度を得るために 1300 °C の焼結が不可欠である。粉砕時間を増加すると焼結性が改善されている。しかしながら、72 h の粉砕を行ったサンプルでは十分

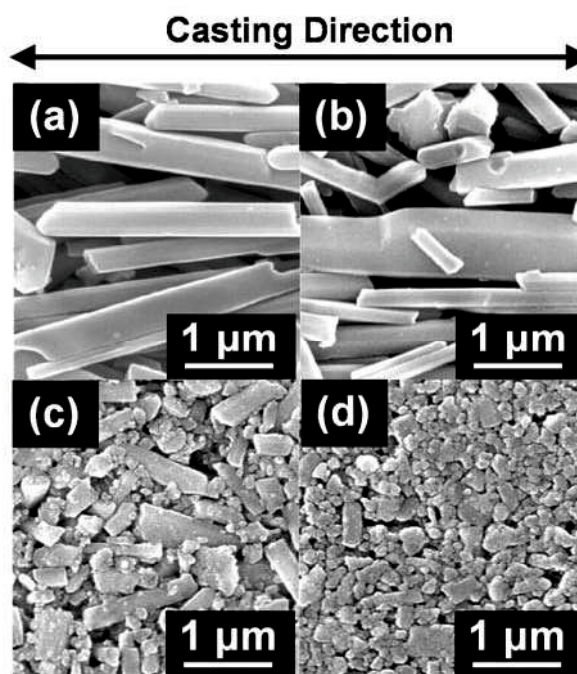


Fig. 6.4 SEM micrographs of the surface of TiO<sub>2</sub> green compacts with pulverization times of (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 24 h, and (d) 72 h after burning out of the binder at 500 °C.

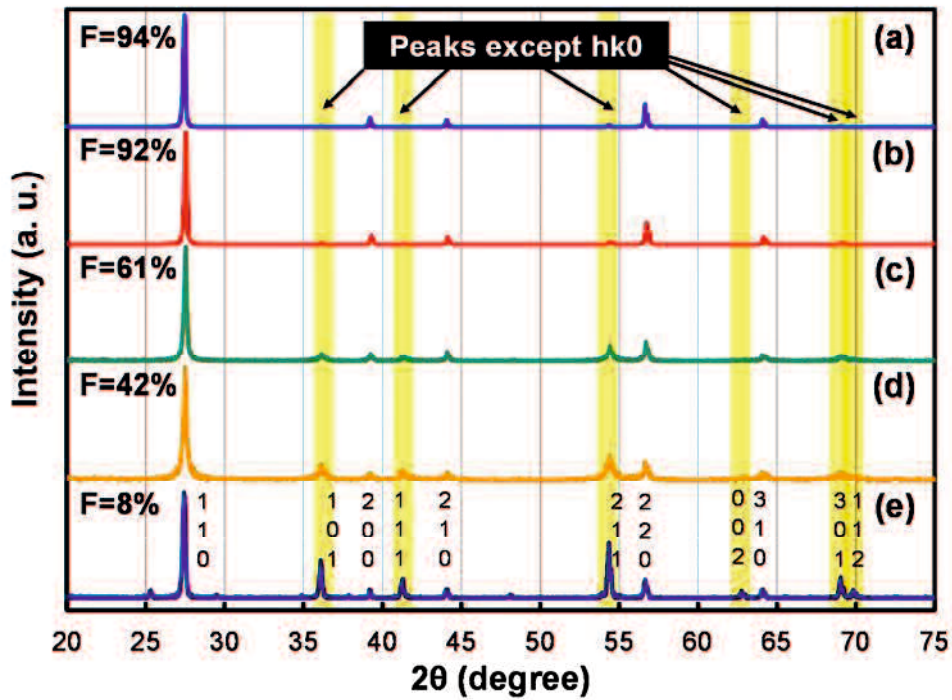


Fig. 6.5 XRD patterns of needle-like  $\text{TiO}_2$  green compacts pulverized for (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 24 h, and (d) 72 h. An XRD pattern of equiaxial  $\text{TiO}_2$  green compact pulverized for 0 h is given for reference in (e). Diffraction indices of rutile type  $\text{TiO}_2$  are indicated in the figure.

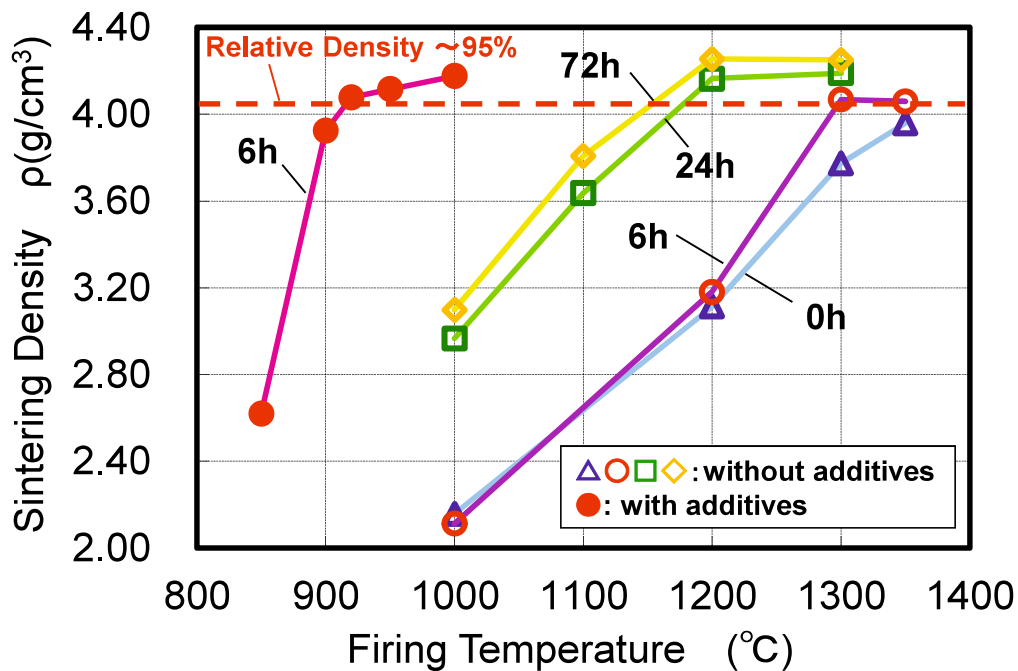


Fig. 6.6 Relationship between the sintering density and the firing temperature. Numbers shown in this figure indicate pulverizing time.

な相対密度を得るために 1200 °C の焼成が必要である。一方で、5 mass% の焼結助剤を含み、6 h の粉碎を行ったサンプルでは 920 °C の焼成温度で相対密度が 95 % を超えている。従って、焼結助剤の添加により、助剤無添加サンプルと比較して約 380 °C の焼結温度低下を達成した。熱重量測定/示差熱分析(TG/DTA)を用いることにより、焼結助剤の熔融温度は約 865 °C であることが判明した。この結果より、865 °C より高温では液相焼結が促進していると考えられる。また、CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤は CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤と類似した焼結促進効果を有すると推定される。Fig. 6.7 に示すように、緻密化によって 200 回折ピークの強度が増加する傾向にあったものの、全てのサンプルにおいて焼成温度による顕著な配向度  $F(hk0)$  の違いは観察されなかった。これは、助剤を添加することにより、配向度を変えることなく配向 TiO<sub>2</sub> セラミックスの焼結性が改善することを示すものである。

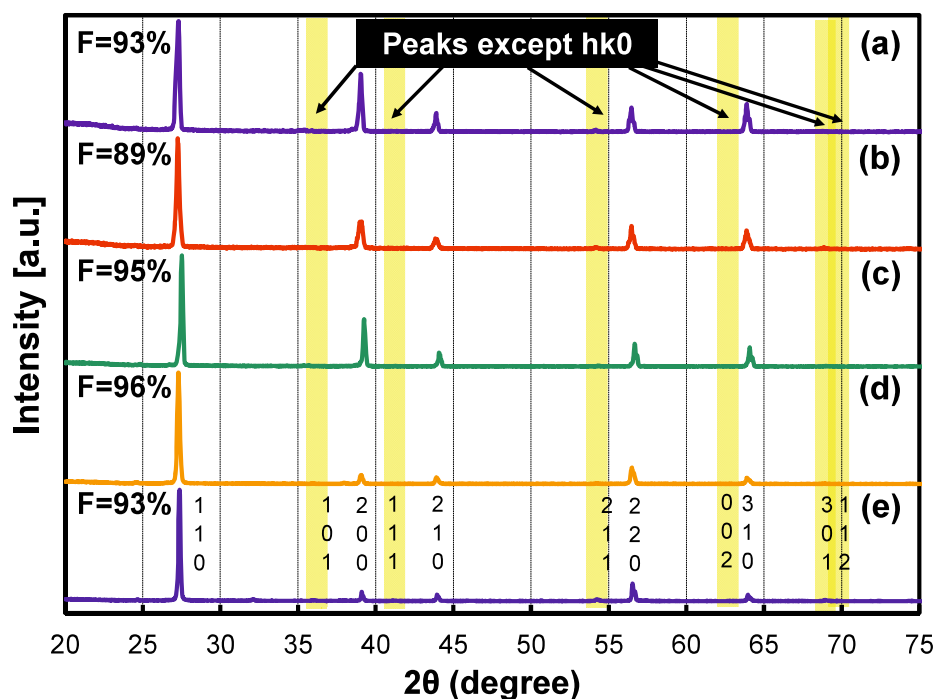


Fig. 6.7 XRD patterns of needle-like TiO<sub>2</sub> with CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O additives fired at (a) 1000 °C, (b) 950 °C, (c) 900 °C, and (d) 850 °C. An XRD pattern of a green compact is given for reference in (e).

Fig. 6.8 に焼結体表面の SEM による微細構造写真を示す。助剤無添加サンプルにおいては、1000 °Cでも粉末同士のネッキングが認められなかった。助剤添加サンプルにおいては、粉末同士のネッキングが 850 °Cで明確に認められた。1000 °Cで焼成したサンプルの場合、目に見える空隙はなく、粒成長が観察できる。

Fig. 6.9 に、焼結体密度が 4.0 g/cm<sup>3</sup> を超えたサンプルについて、1 MHz で測定した比誘電率及び誘電率温度係数 (TCC) の配向度 (F (*hk0*)) の関係を示す。配向度の上昇とともに比誘電率と TCC の絶対値が減少していた。また、助剤の有無によってサンプルの上記 2 つの誘電特性には顕著な違いが認められなかった。ルチルタイプ TiO<sub>2</sub> の c 軸に平行方向の比誘電率は 170 であり、c 軸に垂直方向のそれは 86 であることが報告されている[12]が、c 軸に垂直方向に関する本研究の結果とよく一致している。TCC の軸依存性に関する報告例は存在せず、新たな知見であると考えられる。

Fig. 6.10 は絶縁抵抗と焼成温度の関係を示しているが、この図で観察されるように、焼結助剤は顕著に絶縁抵抗に影響を及ぼしている。粉碎時間の長時間化により絶縁抵抗が増加している。さらに、焼結助剤添加サンプルの場合、同じ 6 h の短時間粉碎を行った助剤無添加サンプルと比較して 1000 °Cにおいて 10<sup>4</sup> 倍以上の絶縁抵抗の増加が確認できた。

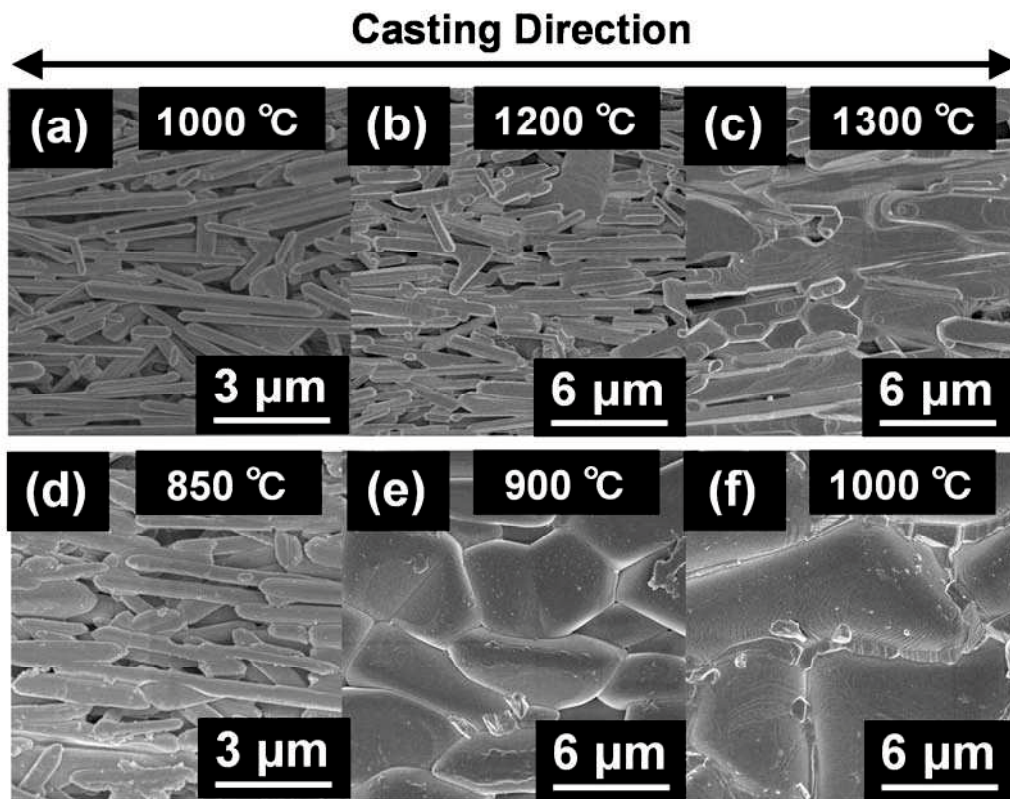


Fig. 6.8 SEM micrographs of sintered surfaces after firing at each temperature for 2 h (upper row: additive-free samples, lower row: samples with additives).

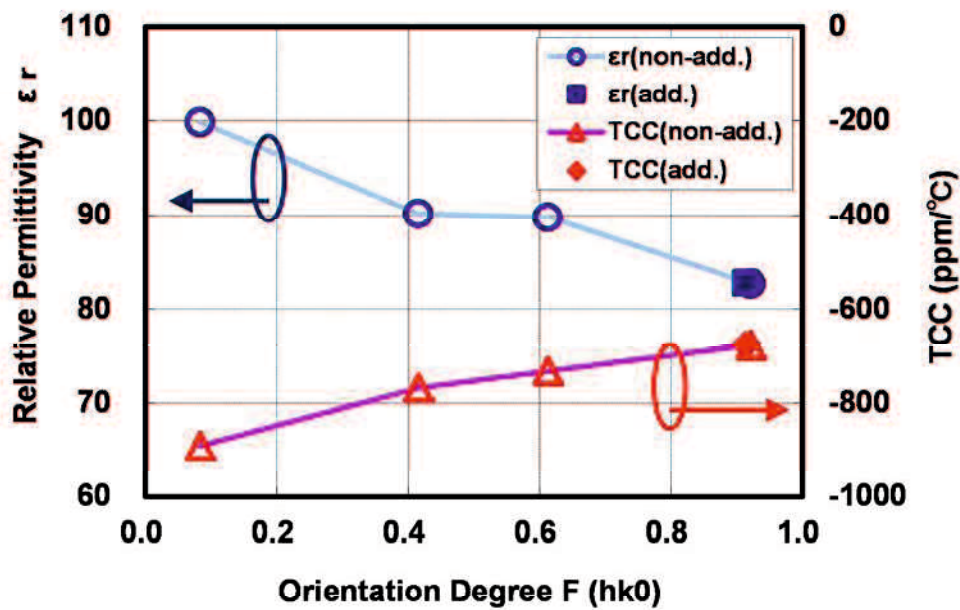


Fig. 6.9 Relative permittivity and TCC of the samples at 1 MHz as a function of orientation degree,  $F$  ( $hk0$ ).

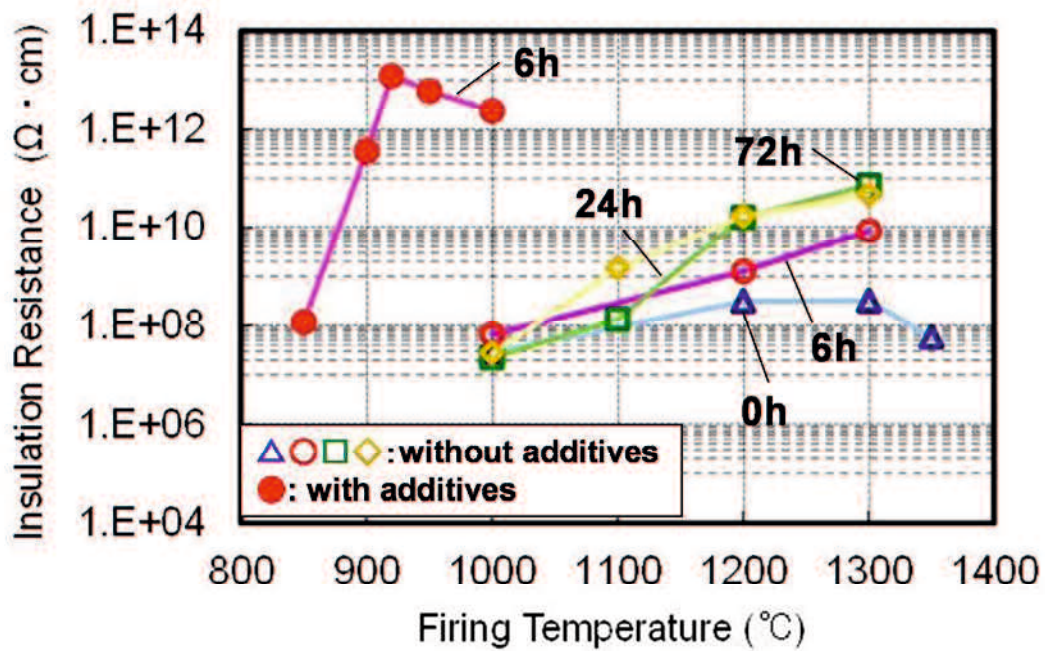


Fig. 6.10 Relationship between the insulation resistance (applied voltage: DC 200 V) and the firing temperature. Numbers in the figure indicate the pulverization time.

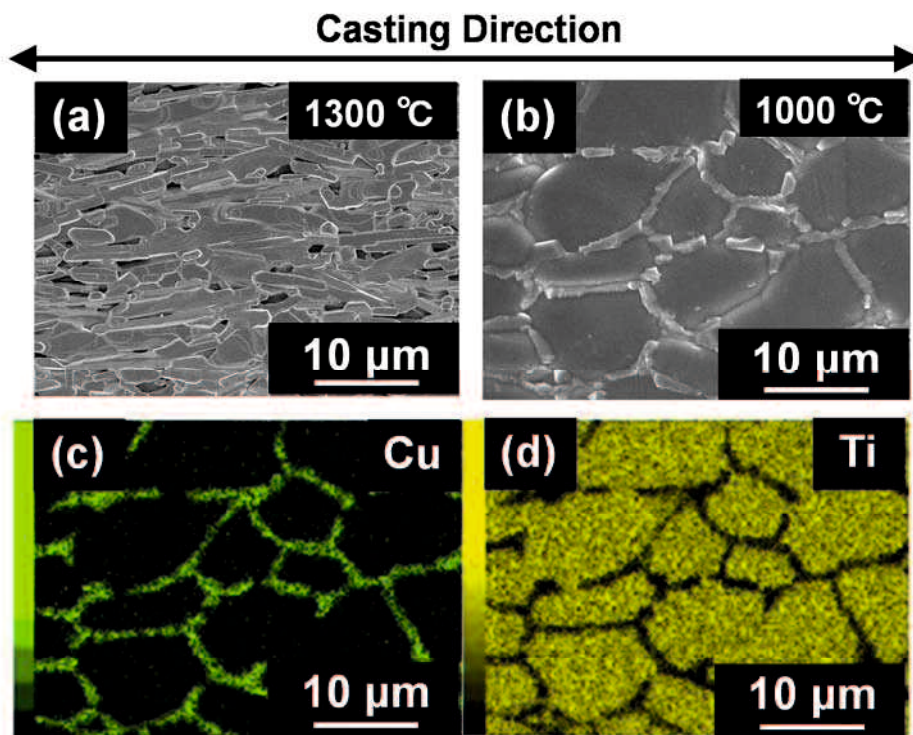


Fig. 6.11 SEM surface micrographs and EDS maps of oriented TiO<sub>2</sub> ceramics. (a) additive-free sample fired at 1300 °C, (b) sample with additives fired at 1000 °C, (c) Cu and (d) Ti spectra of (b) by EDS.

Fig. 6.11 (a)と(b)にそれぞれ 1300 °Cで焼成した助剤無添加サンプル及び 1000 °Cで焼成した助剤添加サンプルの表面 SEM 写真を示す。Fig. 6.11 (c)と(d)には助剤添加サンプルにおいて Cu と Ti の EDS スペクトルをそれぞれ示す。助剤無添加サンプルでは多数の空隙が観察できる。助剤添加サンプルの場合、TiO<sub>2</sub>の粒成長が確認され、それぞれの TiO<sub>2</sub>粒子が助剤成分、特に CuO によって取り囲まれており、空隙はほとんど認められないことが伺えた。なお、Nb, Ag に関しては、検出量は少なかったものの Cu のような極度の偏析は見られなかった。そして、酸素は本写真の全領域で検出された。それゆえに、粒界への助剤成分 (CuO)の存在が高い絶縁抵抗を示した理由の 1 つであると考えられる。

なお、TiO<sub>2</sub>の低温焼結化のための助剤は他にも開発されており[13]、異なるタイプの助剤がこれら配向セラミックスの特性や微細組織に及ぼす影響について検討することも興味深いと思われる。

#### 6.4 まとめ

本研究において、針状 TiO<sub>2</sub>を用いた配向誘電セラミックスの作成を行い、粉碎及び焼結助剤の添加による影響について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 粉碎の効果は次のように要約することができる：粉碎時間の増加によるアスペクト比の減少及び配向度の減少、わずかな焼結性の向上が観察された。配向度  $F(hk0)$ と誘電特性に関連性があることが明らかとなった。
- (2) 焼結助剤の添加効果は次のように要約することができる：助剤添加の有無による配向度の値に大きな違いはなかった。しかしながら、助剤添加により焼結性は著しく改善された。同じ粉碎時間の助剤無添加サンプルと比較して約 380 °Cの低温焼結化を達成した。絶縁抵抗に関して、助剤含有サンプルのそ

れは無添加のそれよりも 1000 °Cにて 10<sup>4</sup> 倍以上の増加が認められた。EDS 分析より、粒界における助剤成分の存在が上記絶縁抵抗増加の一因であると推定される。

- (3) 上記結果より、本研究で用いた焼結助剤は、焼成温度の違いにより配向 TiO<sub>2</sub> の配向度を大きく変えることなく焼結性及び絶縁抵抗の改善に有効であることがわかった。本方法を様々な配向セラミックスの特性改善のために応用できる可能性がある。

#### 参考文献

- [1] M. M. Seabaugh, I. H. Kerscht and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1181-1188 (1997).
- [2] T. Kimura, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **114**, 15-25 (2006).
- [3] T. Tani, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **114**, 363-370 (2006).
- [4] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84-87 (2004).
- [5] K. Wada, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 1899-1902 (2006).
- [6] Y. Sakuma and T. Kimura, *Journal of Materials Science*, **40**, 4811-4817 (2005).
- [7] T. Sugawara, Y. Nomura, T. Kimura and T. Tani, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **109**, 897-900 (2001).
- [8] T. Nakamura, M. Kusaka and J. Nishioka, *SWCC Showa Group technical review*, **58**, 5-8 (2008).
- [9] K. Shigeno, H. Katsumura, H. Kagata, H. Asano and O. Inoue, *Ferroelectrics*, **356**, 189-196 (2007).
- [10] K. Shigeno, T. Asakawa, Y. Kuraoka and H. Fujimori, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **41**, 121-126 (2016).
- [11] F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113-123 (1959).
- [12] “Chemical Handbook Fundamentals revised 5<sup>th</sup> edition”, Ed. by the Chemical Society of Japan, Maruzen (2005) p. II - 625.
- [13] L. X. Pang, H. Wang, D. Zhou and X. Yao, *J. Mater. Sci. Electron*, **21**, 1285-1292 (2010).



## 第7章 総括

本論文は、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を主とした誘電セラミックスの低温焼結化とエレクトロニックデバイスへの応用について述べたものである。

アルミナは高熱伝導・高強度かつ良好な電気特性を有しており、配線基板や IC パッケージ等のエレクトロニックデバイス用材料として広く使用されている。しかし、一般的なアルミナの焼結温度は約 1500 °C 以上と高いため、導体と同時焼成する際に W や Mo など高融点・高抵抗の金属を使用する必要があった。アルミナを LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramics: 低温同時焼成セラミックス)材料として低融点・低抵抗の金属である Ag(融点 961 °C)や Cu(融点 1084 °C)と同時焼成するためには、焼結助剤として多量のガラス(全量の約 50%)を添加する必要があった。そのため LTCC 材料のほとんどは低熱伝導(約 2~5 W/mK)・低強度であるという欠点があった。そこで、本研究では少量の添加でアルミナの低温焼結が可能な焼結助剤の開発と開発した材料の高熱伝導性の実証、焼結メカニズムの解明、エレクトロニックデバイスへの応用を目的として研究を行ってきた。

本研究で得られた結論の要約を各章ごとに以下に示す。

第 1 章では、まず、広い視野から見たセラミックスの低温焼結化の意義について自らの考えを述べた。次に、ターゲットを本研究テーマであるエレクトロニックデバイス用途の LTCC に定め、LTCC に求められる特性及び既往の研究成果について述べた。そして、未解決の問題点を挙げ、本研究の目的を明確化した。

第 2 章では、少量の添加で  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ)誘電体セラミックスの低温焼結化が可能な助剤の開発と高熱伝導性の実証、焼結メカニズムに関する考察を行った。まず、 $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  助剤を 5 mass% 添加することで  $935\text{ }^\circ\text{C}$  (保持時間 2 h) という Ag の融点未満の低温での緻密化を可能にした。さらに、上記  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  助剤に  $\text{Ag}_2\text{O}$  を加えた  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  系助剤を用いることでさらなるアルミナの低温焼結化を実現した。つまり、 $835\text{ }^\circ\text{C}$  (保持時間 96 h) という Ag の融点よりも  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以上低温での緻密化が可能であることがわかった。次に、 $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  助剤添加アルミナを例にとり、本系における焼結メカニズムを考察した。焼結助剤および焼結助剤とアルミナの混合粉体の熔融温度を測定し、いずれの組成においても熔融温度は約  $970\text{ }^\circ\text{C}$  であり、アルミナの添加による熔融温度の低下はほぼないことが判明した。一般的な LTCC については、助剤として多量添加したガラスを介した液相焼結により緻密化が達成されるとされている。これに対して、本系におけるアルミナの焼結は液相生成前の固相状態にて促進すること(固相活性化焼結)が明らかとなった。さらに、アルミナ及び助剤の格子定数測定及び焼結体の TEM-EDS 分析より、アルミナの助剤への固容量が助剤のアルミナへの固容量よりも大きいことが示唆され、本系における上記固相活性化焼結を裏付ける結果が得られた。なお、 $935\text{ }^\circ\text{C}$  (保持時間 6 h) の条件で作成した上記焼結体の熱伝導率は  $22\text{ W/mK}$  と従来に比べて 4~10 倍以上の極めて高い値を記録した。また、 $\epsilon_r$  (比誘電率): 10.2,  $Q \times f$  (誘電損失と共振周波数の積): 47000 GHz,  $\tau_f$  (共振周波数の温度係数):  $-50\text{ ppm/K}$  と良好な誘電特性が得られた。

第 3 章では、第 2 章で開発した  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  系助剤を添加したアルミナと Ag 電極との同時焼成を行い、積層デバイス(共振器)の作成を試みた。そ

して、助剤の化学組成、特に助剤中の  $\text{Ag}_2\text{O}$  量が  $\text{Ag}$  電極との反応性に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。 $\text{Ag}_2\text{O}$  量が少ない組成のとき、 $860^\circ\text{C}$  焼成で  $\text{Ag}$  電極の消失が認められ、電気特性の測定が不可能であった。一方で  $\text{Ag}_2\text{O}$  量を増加させると、 $860^\circ\text{C}$  焼成で  $\text{Ag}$  電極の消失は認められず、共振器の電気特性は従来の LTCC 材料を用いたそれと同等の値を確保した。これらより、開発した材料の高熱伝導 LTCC デバイスとしての実現可能性を示すことができた。

第 4 章では、上記  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  系及び  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  系助剤添加アルミナのさらなる低温焼結化を目指し、焼成雰囲気が低温焼結アルミナの低温焼結性に及ぼす影響を調べた。 $\text{N}_2\text{-O}_2$  の流量比により酸素分圧を変えて焼成を行った結果、焼結体密度が最高となる酸素分圧の存在が判明した。具体的には、大気雰囲気の酸素分圧である  $0.21\text{ atm}$  よりも低い酸素分圧において焼結体密度が最大値をとることがわかり、さらなる低温焼結化が達成された。また、原因分析の結果、焼結性向上には①助剤熔融温度の低下、②特定の化合物( $\text{Cu-Ti-Nb-(Ag)-O}$  系複合酸化物)の生成、の両立が重要であることを実験的に明らかにした。

第 5 章では、上述の助剤添加アルミナの誘電特性向上を目指した組成改良に取り組んだ。LTCC 材料として求められる重要な特性の 1 つは共振周波数温度係数( $\tau_f$ )がゼロに近いことである。しかしながら、第 2 章で開発した  $\text{CuO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ag}_2\text{O}$  系助剤 5 mass% 添加アルミナのそれは  $-87\text{ ppm/K}$  とアルミナ単成分のそれ(約  $-50\text{ ppm/K}$ )よりも負に大きい値であった。原因分析の結果、大きな負の  $\tau_f$  をもつ  $\text{AgNbO}_3$  が低温焼結アルミナ中に第 2 相として析出していることが判明した。そこで、 $\tau_f$  の改善を目的とし、アルミナの一部を正の  $\tau_f$  を有する  $\text{TiO}_2$  で置換する検討を行った。その結果、第 2 相となる化合物を変化させ( $\text{AgNbO}_3$  相

⇒ルチル相) $\tau_r$ を制御できることがわかり、12 mol%の置換により 900°C(保持時間 24 h)での焼結性確保と  $\tau_r$ ゼロ化を両立した。誘電特性は  $\epsilon_r$ : 14.8,  $Q \times f$ : 6200 GHz,  $\tau_r$ : 0 ppm/K であり、熱伝導率は 17 W/mK と従来の LTCC 材料と比較して数倍の値を示した。

第 6 章では、本研究で開発した助剤のアルミナ以外のセラミックスへの適用を目的とした。母材として結晶配向した針状酸化チタンを用い、助剤の添加が配向度や焼結性、誘電特性に及ぼす影響について調べた。CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤 5 mass%の添加により、高い配向度を保ちつつ助剤無添加の場合と比較して約 380 °Cの低温焼結化を実現した。さらに、1000 °Cにて焼成した上記助剤添加サンプルの絶縁抵抗は同じ温度で焼成した助剤無添加サンプルの値よりも 10<sup>4</sup> 倍以上高く、微細構造との相関が認められた。本研究はあくまでも酸化チタンを例としたものであり、種々の配向セラミックスへの応用が期待できる。

以上のように本研究では、少量の助剤添加によりアルミナの 900 °C以下での低温焼結化に成功し、高熱伝導性を実証した。また、本系の焼結が主として固相状態で起こることを明らかにし、格子定数の測定や元素分析から、焼結のメカニズムの検証を行った。さらに焼結助剤中の Ag<sub>2</sub>O の増量により、Ag 電極とセラミックス材料との反応を抑制し、低抵抗の金属電極との同時焼成に成功した。これにより、高熱伝導 LTCC デバイスの原型を開発することができた。これらの低温焼結化に関する研究成果はセラミックス製造の際の省エネルギー化はもちろんのこと、携帯電話等に使用されるエレクトロニックデバイスの放熱性向上に有効であり、今後の電子機器の分野に大きく貢献すると期待される。

## 謝辞

第一に、4年前に脱サラして今まで縁もゆかりもなかった宇部に赴任した私を大学院博士後期課程に社会人学生として快く受け入れて下さり、終始ご指導・ご鞭撻を頂きました山口大学大学院理工学研究科の藤森宏高准教授に心より感謝いたします。次に、本博士論文の副査として貴重なお時間を割いて有益なご指導、御助言をいただきました山口大学大学院理工学研究科の小柳剛教授、酒多喜久教授、吉本信子教授、浅田裕法准教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたり、日常よりご協力をいただきました山口大学大学院理工学研究科修了生の山藤知徳博士、同研究科の川西一平氏をはじめとする藤森研究室の皆さまに感謝いたします。

社会人学生として博士後期課程にて勉学・研究に励むにあたりサポートしてくださりました、職場である宇部工業高等専門学校 of 福地賢治教授、山崎博人教授を初めとする教職員の皆さまに感謝いたします。そして、本研究をともに進めてきた宇部工業高等専門学校物質工学科の学生、卒業生の皆さまに感謝いたします。

右も左もわからなかった新入社員の頃より、社会人として、そしてセラミック技術者として基礎からご指導いただきました加賀田博司博士、川北晃司氏、岡内亨氏、金澤賢昌氏、勝村英則氏、浅野洋氏、井上修氏、斉藤隆一氏、富岡聡志氏をはじめとするパナソニック株式会社在籍時の皆さまに感謝いたします。

セラミックスの電子顕微鏡観察の際にお世話になりました、やまぐちイノベーション創出推進拠点の上條博造氏、高田直巳氏、柘野幸生氏、幸康一郎氏をはじめとするアドバイザーの方々に感謝いたします。また、誘電特性測定の際にお

世話になりました、名城大学理工学部の小川宏隆教授、菅章紀准教授、高橋奨博士に感謝いたします。

本研究に関する助成をいただきました日本学術振興会 (2013～2014 年度科研費研究活動スタート支援：課題番号 25889066、2015～2017 年度科研費基盤研究 C：課題番号 15K06514)、宇部工業高等専門学校 (2013, 2014, 2015, 2016 年度宇部工業高等専門学校特別教育研究費) に御礼申し上げます。また、大学院生活を送るにあたり、経済面でのご支援を賜りました常盤工業会、公益財団法人山口大学後援会に御礼申し上げます。

最後に、これまでの私の紆余曲折の人生を支えて下さった家族、友人、全ての関係者の皆さまに心より感謝いたします。これからもご迷惑をおかけするかもしれませんが、自分らしい人生を歩み続け、少しでも恩返しをしようと思います。本当にありがとうございました。

## 業績リスト

### 本論文に直接関係する成果

学術論文（査読あり）

- 1) Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa, Yuto Kuraoka and Hirotaka Fujimori: “Effects of Chemical Compositions on Electrical Properties of Low Temperature Co-fired Alumina Ceramics with Built-in Silver Electrodes.”, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol.41, Number 1, pp.121-126 (2016).
- 2) Koichi Shigeno, Eisaku Kojima and Hirotaka Fujimori: “Improvement in the Low-Temperature Sintering Performances and Characteristics of Alumina with CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Additive by Controlling the Firing Atmosphere.”, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.63, Number 7, pp.701-705 (2016).
- 3) Koichi Shigeno and Hirotaka Fujimori: “Improvement of Sintering Performances and Dielectric Properties of Oriented TiO<sub>2</sub> Ceramics Using Sintering Additives.”, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol.41, Number 4, pp.337-340 (2016).

国際会議プロシーディングス（査読あり）

- 1) Koichi Shigeno, Takumi Nagata and Hirotaka Fujimori: “Effects of Firing Atmosphere on Low Temperature Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Small Quantity of CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O Additives.”, *AIP Conference Proceedings*, in press.

産業財産権

- 1) 茂野交市, 藤森宏高: “低温焼結アルミナセラミックスの製造方法”, 特願 2015-52636 (2015.02.26), 特開 2016-160176 (2016.09.05).
- 2) 茂野交市, 藤森宏高: “誘電体セラミック材料及び誘電体セラミック組成物”, 特願 2016-150648 (2016.07.11), 公開前.

国際会議発表

- 1) ○Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa, Yuto Kuraoka and Hirotaka Fujimori: “Effects of Chemical Compositions on Electrical Properties of Low Temperature Co-fired Alumina Ceramics with Built-in Silver Electrodes.”, IUMRS-ICA 2014, D11-O26-006, Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014.
- 2) ○ Koichi Shigeno, Mitsuki Maeda, Nanami Shoga and Hirotaka Fujimori: “Improvement of Sintering Performance and Dielectric Properties in Oriented TiO<sub>2</sub>

Ceramics by Sintering Additives.”, IUMRS-ICA 2014, A5-O28-009, Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014.

- 3) ○Koichi Shigeno, Eisaku Kojima and Hirotaka Fujimori: ”Improvement of Low Temperature Sintering Performances and Characteristics of Alumina with CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Additives by Control of Firing Atmosphere.”, 3<sup>rd</sup> International Conference on Powder Metallurgy in Asia (APMA2015), 10E-TD-66, Kyoto, Japan, November 8-10, 2015.
- 4) ○Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa, Yuto Kuraoka and Hirotaka Fujimori: “Low Temperature Sintering Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Ceramic with CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Additive.”, 2015 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2015), P3, Sun Moon Lake, Taiwan, December 20-23, 2015 (Poster Award: 1<sup>st</sup> Prize in Poster Presentation 受賞).
- 5) ○Koichi Shigeno, Takumi Nagata and Hirotaka Fujimori: ” Effects of Firing Atmosphere on Low Temperature Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Small Quantity of CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O Additives.”, The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology (IGNITE2016), PMC03, Penang, Malaysia, January 27-29, 2016 (Best Poster Award 受賞).
- 6) ○Koichi Shigeno, Yuto Kuraoka, Tadashi Asakawa and Hirotaka Fujimori: “Low Temperature Sintering Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Ceramic with CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O Additive.”, The 9<sup>th</sup> International Conference on Microwave Materials and Their Applications 2016 (MMA 2016), A20160228-0194, Seoul, Korea, July 3-6, 2016 (Best Poster Presentation Award 受賞).

#### 国内学会発表

- 1) ○茂野交市, 小嶋栄作, 藤森宏高: “助剤添加アルミナの低温焼結化に及ぼす焼成雰囲気の影響”, 平成 26 年度日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会, 04, ウェルとばた(北九州市), 2014.11.7.
- 2) ○小嶋栄作, 茂野交市, 藤森宏高: “Cu-Ti-Nb-O 系助剤添加アルミナの低温焼結化に及ぼす焼成雰囲気の影響”, 第 17 回化学工学会学生発表会徳島大会, N17, 徳島大学, 2015.3.7.
- 3) ○永田匠, 茂野交市, 濱崎圭, 李墨源, 藤森宏高: “Cu-Ti-Nb-Ag-O 系助剤添加アルミナの低温焼結化に及ぼす焼成雰囲気の影響”, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, IC-6-0018, 北九州国際会議場, 2015.6.27.
- 4) ○永田匠, 茂野交市, 藤森宏高: “焼成時の酸素分圧が助剤添加アルミナの低温焼結性に及ぼす影響”, 第 18 回化学工学会学生発表会福岡大会, O09, 福岡大学, 2016.3.5.



- 5) ○李墨源, 茂野交市, 藤森宏高: “良好な誘電特性を有する低温同時焼成アルミナの組成開発”, 第 18 回化学工学会学生発表会福岡大会, O10, 福岡大学, 2016.3.5.
- 6) ○茂野交市, 金子慎嗣, 浅川忠, 蔵岡佑人, 藤森宏高: “CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 助剤添加アルミナセラミックスの低温焼結挙動及びマイクロ波誘電特性”, 第 26 回日本 MRS 年次大会, D1-O20-010, 万国橋会議センター(横浜市), 2016.12.19-22.
- 7) ○茂野交市, 蔵岡佑人, 浅川忠, 金子慎嗣, 藤森宏高: “CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 助剤添加アルミナセラミックスの低温焼結挙動及びマイクロ波誘電特性”, 第 26 回日本 MRS 年次大会, B4-P4-010, 横浜情報文化センター(横浜市), 2016.12.19-22 (奨励賞受賞).

## 本論文の参考となる成果

### 学術論文 (査読あり)

- 1) Koichi Shigeno, Hidenori Katsumura, Hiroshi Kagata, Hiroshi Asano and Osamu Inoue: “Low Temperature Sintering of Alumina by CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Additives.”, *Key Engineering Materials*, Vol.**320**, pp.181-184 (2006).
- 2) Koichi Shigeno, Hidenori Katsumura, Hiroshi Kagata, Hiroshi Asano and Osamu Inoue: “Preparation and Characterization of Low Temperature Sintered Alumina by CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O Additives.”, *Ferroelectrics*, Vol.**356**, Number 1, pp.189-196 (2007).

### 国際会議プロシーディングス

- 1) Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa and Yuto Kuraoka: “Co-firing of Low Temperature Sintered Alumina with Silver Electrodes at 900 °C or below and Analysis of their Reactivity.”, Proceedings of RSCE 2013, Module D, pp.19-26 (2013). 査読なし

### 産業財産権

- 1) 浅野洋, 茂野交市, 加賀田博司: “低温焼成多層セラミック基板の製造方法”, 特願 2004-72554 (2004.03.15), 特開 2005-260136 (2005.09.22).
- 2) 茂野交市, 浅野洋, 勝村英則, 加賀田博司: “セラミック多層基板の製造方法およびそれを用いたセラミック多層基板並びにパワーアンプモジュール”, 特願 2004-279057 (2004.09.27), 特開 2006-93525 (2006.04.06).
- 3) 浅野洋, 茂野交市, 加賀田博司, 勝村英則: “低温焼成酸化物セラミック材料の

製造方法、低温焼成酸化セラミック材料、低温焼成酸化セラミック電子部品及びその製造方法”, 特願 2004-348085 (2004.12.01), 特開 2006-151775 (2006.06.15).

- 4) 茂野交市, 浅野洋, 加賀田博司, 勝村英則: “セラミック多層基板およびそれを用いたパワーアンプモジュール”, 特許第 4701761 号 (2011.03.18)、特願 2005-72531 (2005.03.15)、特開 2006-261170 (2006.09.28).
- 5) 茂野交市, 勝村英則, 加賀田博司: “セラミック焼結助剤組成物、セラミック焼結助剤、低温焼成セラミック組成物、低温焼成セラミック、およびセラミック電子部品”, 特願 2005-271624 (2005.09.20), 特開 2007-84353 (2007.04.05).

#### 国際会議発表

- 1) ○ Koichi Shigeno, Hidenori Katsumura, Hiroshi Kagata, Hiroshi Asano and Osamu Inoue: “Preparation and Characterization of Low Temperature Sintered Alumina by CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O Additives.”, The 5th Asian Meeting on Ferroelectrics, Chiba, Japan, September 3-8, 2006.
- 2) ○ Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa, and Yuto Kuraoka: “Co-firing of Low Temperature Sintered Alumina with Silver Electrodes at 900 C or Below and Analysis of Their Reactivity.”, RSCE2013, D5, Bohol, Philippines, November 12–13, 2013.

#### 国内学会発表

- 1) ○ 茂野交市, 勝村英則, 加賀田博司, 浅野洋, 井上修: “CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系助剤によるアルミナの低温焼結”, 第 25 回エレクトロセラミックス研究討論会 (2005).
- 2) ○ 茂野交市, 勝村英則, 加賀田博司, 浅野洋, 井上修: “CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>2</sub>O 系助剤によるアルミナの低温焼結化”, 粉体粉末冶金協会平成 18 年度秋季大会 (2006).
- 3) ○ 茂野交市, 浅川忠, 蔵岡佑人, 藤森宏高: “CuO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系助剤添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セラミックスの焼結挙動”, 第 14 回 MRS-J 山口大学支部 研究発表会, MRSJYU\_14017, 山口大学, 2014.1.11.
- 4) ○ 浅川忠, 蔵岡佑人, 茂野交市, 藤森宏高: “Cu-Ti-Nb-O 系焼結助剤によるアルミナの低温焼結化と焼結メカニズム解析”, 第 16 回化学工学会学生発表会堺大会, I118, 大阪府立大学, 2014.3.1.
- 5) ○ 蔵岡佑人, 浅川忠, 茂野交市, 藤森宏高: “Cu-Ti-Nb-Ag-O 系焼結助剤によるアルミナの低温焼結化と焼結メカニズム解析”, 第 16 回化学工学会学生発表会堺大会, I119, 大阪府立大学, 2014.3.1.

## 本学在学中におけるその他の成果

### 産業財産権

- 1) 茂野交市, 藤森宏高: “酸化チタン基セラミック材料”, 特願 2016-150649 (2016.07.11), 公開前.

### 国内学会発表

- 1) ○川島望友紀, 茂野交市, 高平大輝, 藤森宏高: “融体超急冷法による CaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスの合成及び焼結体の評価”, 第17回化学工学会学生発表会徳島大会, N18, 徳島大学, 2015.3.7.
- 2) ○竹下優, 茂野交市, 川島望友紀, 高平大輝, 藤森宏高: “共晶組成と融体超急冷法を利用した CaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの合成及び擬似体液試験”, IC-6-0019, 第52回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2015.6.27.
- 3) ○茂野交市, 濱崎圭, 前田満貴, 藤森宏高: “錯体重合法による Al 添加酸化チタン粉末の合成と焼結挙動”, 第25回日本 MRS 年次大会, B2-P8-011, 産業貿易センタービル(横浜市), 2015.12.8-10.
- 4) ○濱崎圭, 茂野交市, 藤森宏高: “錯体重合法による Al 添加酸化チタン粉末の合成及び焼結体の評価”, 第18回化学工学会学生発表会福岡大会, O06, 福岡大学, 2016.3.5.
- 5) ○竹下優, 茂野交市, 川島望友紀, 濱崎圭, 藤森宏高: “ガラス添加によるアナターゼ型酸化チタン基焼結体作成の検討”, 第18回化学工学会学生発表会福岡大会, O07, 福岡大学, 2016.3.5.
- 6) ○川島望友紀, 茂野交市, 竹下優, 的野圭佑, 藤森宏高: “融体超急冷法により合成した CaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの生体活性に及ぼす P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量の影響”, 第18回化学工学会学生発表会福岡大会, O27, 福岡大学, 2016.3.5 (優秀賞受賞).

※○ ; 発表者