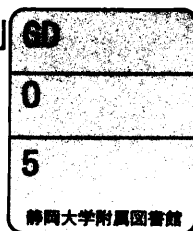


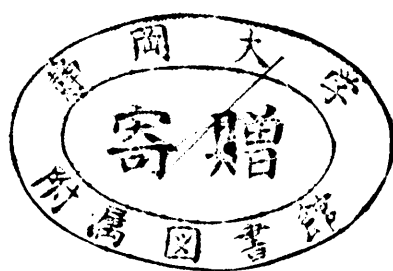
電子科学研究科小



0002514974 R

弾性表面波フィルタ用
チタン酸鉛-ジルコニウム酸鉛系
圧電セラミックスの研究

静岡大学図書



昭和59年5月

小川敏夫

内 容 梗 概

本論文は、弾性表面波フィルタ用圧電基板として必要な特性をもったチタン酸鉛-ジルコニウム酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$) 系圧電セラミックスの研究開発、並びに安定な製造条件を検討した一連の研究成果をまとめたもので、本文9章と参考文献および謝辞とからなっている。

第1章 序 論

本章では、弾性表面波フィルタ用圧電基板として、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系圧電セラミックスの位置づけについて概説し、本研究の目的と意義ならびにこの分野において本論文が占める位置を明らかにしている。

第2章 $\text{Pb}(\text{Sn}_\alpha \text{Sb}_{1-\alpha})\text{O}_3$ セラミックスの結晶構造とその電気的性質

本章では、弾性表面波フィルタ用 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系圧電セラミックスとして、Mn で変成した $\text{Pb}(\text{Sn}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 3成分系の第3成分である $\text{Pb}(\text{Sn}_\alpha \text{Sb}_{1-\alpha})\text{O}_3$ の組成について検討し、 $\alpha = 1/8 \sim 2/3$ の範囲で立方晶パイロクロア構造をとることを見出した。またX線回折法による結晶構造解析の結果等から、この相中での酸素欠陥の存在を指摘した。

後述するように、この第3成分はセラミックスの微細構造を制御すると共に、酸素雰囲気焼成下でポアフリー焼成の促進に重要な役割りを果している。

第3章 $\text{Pb}(\text{Sn}_\alpha \text{Sb}_{1-\alpha})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 3成分系

圧電セラミックスの生成過程と圧電特性について

本章では、 $\text{Pb}(\text{Sn}_\alpha \text{Sb}_{1-\alpha})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 3成分系で第3成分が、セラミックスの粒成長を抑制する効果をもち、これをファイングレインにすることを明らかにした。さらに $\alpha = 1/2$ のときの相図について述べると共に、組成と電気特性の関係から、この系が機械的品質係数の小さいソフト系材料でありながら、従来材料に比べ、温度および機械的応力に対して極めて安定であることを明らかにしている。

第4章 Mn で変成した $\text{Pb}(\text{Sn}\frac{1}{2}\text{Sb}\frac{1}{2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系 圧電セラミックスの圧電特性について

本章では、上記の3成分系材料へ MnO_2 を添加し、機械的品質係数を大きくした圧電セラミックスの誘電・圧電特性について述べている。さらに弾性表面波速度と同様の傾向を示す周波数定数（バルク波速度の $1/2$ ）の温度特性が $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系セラミックス内の2つの相転移、すなわち、モルフォトロピック相転移と強誘電性菱面体晶系内低温安定相と高温安定相間の相転移、に大きく影響を受けていることを明らかにした。これは弾性表面波速度の温度特性改善に相転移の利用が有効であることを示唆している。

第5章 $\text{Pb}(\text{Sn}\frac{1}{2}\text{Sb}\frac{1}{2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{MnO}_2$ 系 圧電セラミックスの弾性表面波特性

本章では、前章までの経過によって新しく見出された $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系圧電セラミックスの弾性表面波速度の温度特性について検討した結果を述べている。

まず Ti/Zr 組成比率と比誘電率、電気機械結合係数、機械的品質係数の関係を示し、本研究で開発した強誘電性菱面体晶系内の組成が、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系の中では最も高周波弾性表面波フィルタ用圧電基板として適していることを明らかにしている。さらにこの組成で弾性表面波速度温度係数の小さなものが得られる理由について考察し、それが菱面体晶系内低温安定相と高温安定相間の相転移に基づくことを述べている。また温度特性の改善に寄与するこの相転移と第3成分量の関係を調べることにより、上記の組成が本研究で取り上げる3成分系に限らず、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系全般の菱面体晶系組成へ拡張できることを明らかにしている。この組成物の実用化に向け、分極特性や圧電定数を求めるとともに、本研究によって得られた圧電セラミックスを用いて、FM用弾性表面波フィルタ（中心周波数 10.7 MHz）を初めて試作、量産化した結果を述べている。

第6章 ポアフリー圧電セラミックスの製造方法について

本章では、第5章で述べた3成分系でポアフリーな圧電セラミックスを得るための、粉末の調製方法と焼成方法について述べている。酸素雰囲気焼成下で第3成分 $\text{Pb}(\text{Sn}\frac{1}{2}\text{Sb}\frac{1}{2})\text{O}_3$ の存在が、ポアフリー焼成を促進する理由を閉空孔の生成過程によって考察し、これまで報告されている高濃度の鉛雰囲気下での焼成との違いを明らかにしている。

本焼成法によって得られたセラミックスの弾性表面波速度のバラツキと焼成環境を調べた結果、バラツキの主因が焼成体からのPb Oの蒸発によることを示し、テレビの映像中間周波段（PIF）用弾性表面波フィルタとして実用可能な圧電セラミックスを工業生産するための焼成条件を見出したこと、また周波数範囲 90 MHz 以下での弾性表面波の伝搬損失の原因を明らかにしている。

第7章 ポアフリー圧電セラミックスの高周波弾性表面波フィルタへの応用

本章では、ポアフリーPb (Ti, Zr) O₃ 系圧電セラミックスを弾性表面波の結晶粒子による散乱が大きく寄与するとの理由で、これまで適用が困難といわれていた 100 MHz 以上の高周波数領域へ適用した場合について述べている。すなわち、この周波数範囲ではすだれ状電極により励振されるバルク波が急激に減衰することにより、100 ~ 300 MHz の周波数帯において、低バルク波スプリアスのフィルタが実現できることを示している。

また弾性表面波の伝搬損失は 200 MHz まではセラミックスの内部摩擦がその主因であり、それ以上の周波数範囲では結晶粒子によるRayleigh 散乱の寄与が大きくなることを、伝搬損失の周波数依存性から明らかにしている。

第8章 圧電セラミックスの温度安定性

本章では、本研究の圧電セラミックスの温度安定性について、PIF用弾性表面波フィルタを中心に熱エージング試験および冷熱衝撃試験法により評価した結果が述べられている。まず冷熱衝撃試験による圧電特性の劣化は、試験時セラミック素子に交番する電界が印加されることによるものであり、その劣化度合はセラミックス中のスペースチャージの生成とセラミック素子の絶縁抵抗に関係があることを明らかにしている。両試験による圧電特性劣化の改善方法として、温度変化によりセラミック素子に発生する電荷を外部回路を通して短時間に緩和する方法を試みることにより、改善できることを示している。この方法により高安定なPIF用フィルタが実現できた。

第9章 結 論

第2章から第8章までの研究成果を総括して、本論文の結論を述べている。

Lead titanate-lead zirconate piezoelectric ceramics applied to surface acoustic wave filters

Abstract:

Lead titanate-lead zirconate piezoelectric ceramics applied to FM and TV-PIF surface acoustic wave (SAW) filters were investigated in regard to the chemical compositions and the manufacturing processes. In the ferroelectric rhombohedral phase of Mn modified $\text{Pb}(\text{Sn}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ piezoelectric ceramics, the composition was found to have low temperature coefficient of SAW velocity, low relative dielectric constant and large electromechanical coupling factor of SAW launching.

In the solid-state reaction of the composition, a pyrochlore compound $\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{13/2}$ having oxygen-defect was observed as an intermediate phase, which suppressed the grain growth and generated spherical. When oxygen atmosphere firing was carried out at the composition, oxygen in pores rapidly diffused out of the fired body. Consequently pore-free ceramics were obtained. Controlling the firing conditions within small deviation, the fluctuation of SAW velocity σ/\bar{x} was less than 0.10% in a wafer and 0.15% in a firing lot, the σ/\bar{x} of which was almost the same as those of LiNbO_3 single crystal.

Evaluating the pore-free ceramics as applied to high frequency ($>100\text{MHz}$) SAW filters, the filters with low bulk wave disturbance were developed at the frequency range from 100 to 300MHz. The propagation loss of SAW came from the attenuation of SAW by the internal friction of the ceramics up to 200MHz and from Rayleigh scatter by grain over 200MHz. Studying the relations between temperature stability of the SAW filter and electrical properties of the ceramics, the method was found for the improvement of temperature stability.

Reproducibility and uniformity were close enough for industrial production of the ceramic wafers for FM and TV-PIF SAW filters.

主要記号表

ϵ_0	真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.854185 \times 10^{-12}$ [F · m ⁻¹]
ϵ	物質の誘電率 $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$
ϵ_r	物質の比誘電率
$\tan \delta$	誘電損失 [%]
ρ_0	比抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]
K	電気機械結合係数 [%]
Ks	弾性表面波励振の電気機械結合係数 [%]
Qm	機械的品質係数
f _c	周波数定数 [Hz · m]
f	周波数 [kHz, MHz]
f _{cut}	遮断周波数 [MHz]
f _r	共振周波数
f _{r20}	20 °Cでの共振周波数
f _a	反共振周波数
Δf	反共振周波数と共振周波数の差
f ₀	弾性表面波フィルタの中心周波数
ω	角周波数
C _{f_r}	共振周波数温度係数 [ppm/°C]
C _{f_a}	反共振周波数温度係数 [ppm/°C]
C _{f₀ · SAW}	中心周波数温度係数 [ppm/°C]
C	素子容量
Z	素子インピーダンス [Ω]
R _i	絶縁抵抗値 [Ω]
λ	弾性表面波の波長 [μm]
λ_b	バルク波の波長 [μm]
w	すだれ状電極の幅 [μm]

d	すだれ状電極のピッチ $d=4w$
N	すだれ状電極の対数
Vs	弾性表面波速度 [m/sec]
L	伝搬損失 [dB/cm]
L bulk	セラミックスの内部摩擦に起因する散乱
L grain	結晶粒子による散乱
E	分極電界強度 [kV/cm]
Ec	強誘電性セラミックスの抗電界 [kV/cm]
Ex	外部電界 [kV/cm]
Esp	スペースチャージによる電界 [kV/cm]
P ₁	配向分極 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
P _s	残留分極 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
d	圧電歪定数 [C/N]
g	圧電歪定数 [V m/N]
e	圧電応力定数 [C/m ²]
h	圧電応力定数 [V/m]
s	弾性コンプライアンス [m ² /N]
c	弾性スティフネス [N/m ²]
σ	ポアソン比、標準偏差
T _c	キュリー温度 [°C]
ρ	セラミックスの密度 [g/cm ³]
D	セラミックスの平均粒径
Å	オングストローム [10 ⁻⁸ cm]
α	Sn、Sb の含有比率
suffix p	円板の拡がり振動モード
suffix t	薄板の縦振動モード
suffix 31	矩形板の長さ振動モード
suffix 33	棒の縦振動モード
suffix 15	薄板の厚みすべり振動モード

主要用語表

SAW	弾性表面波
PIF	映像中間周波段
IDT	すだれ状電極
FT	強誘電性正方晶系相
FR	強誘電性菱面体晶系相
FR(LT)	強誘電性菱面体晶系内低温安定相
FR(HT)	強誘電性菱面体晶系内高温安定相
A ₀	反強誘電性斜方晶系相
AT	反強誘電性正方晶系相
P _c	常誘電性立方晶系相
P _y	パイロクロア
M. P. B.	モルフォトロピック相境界

目 次

第1章 序 論 1
1-1 弾性表面波の電子デバイスへの応用 1
1-2 弾性表面波用圧電基板について 1
1-3 圧電セラミックスについて 3
1-4 3成分系圧電セラミックスについて 5
参考文献 6
第2章 $Pb(Sn_{\alpha} Sb_{1-\alpha})O_3$ セラミックスの結晶構造と その電気的性質 7
2-1 緒 言 7
2-2 試料の調製 7
2-3 反応生成物 8
2-3-1 生成過程 8
2-3-2 結晶構造 9
2-3-3 焼結性 11
2-3-4 電気的性質 13
2-4 結 言 14
参考文献 15
第3章 $Pb(Sn_{\alpha} Sb_{1-\alpha})O_3 - Pb Ti O_3 - Pb Zr O_3$ 3成分系 圧電セラミックスの生成過程と圧電特性について 17
3-1 緒 言 17
3-2 試料の作成および実験方法 17
3-3 $Pb(Sn_{\alpha} Sb_{1-\alpha})O_3 - Pb Ti O_3 - Pb Zr O_3$ 系の 生成過程 18
3-4 相 図 19

3-5	電氣的性質 19
3-5-1	誘電・圧電特性 19
3-5-2	温度安定性 21
3-5-3	機械的応力に対する安定性 21
3-5-4	周波数の温度係数 22
3-6	結 言 22
	参考文献 23
第4章	Mn で変成した $\text{Pb}(\text{Sn} \frac{1}{2}\text{Sb} \frac{1}{2})\text{O}_3 - \text{Pb Ti O}_3 - \text{Pb Zr O}_3$ 系 圧電セラミックスの圧電特性について 25
4-1	緒 言 25
4-2	Mn 変成による圧電セラミックスのハード系材料化 25
4-3	試料の作成 26
4-4	X線回折 26
4-5	誘電・圧電特性 26
4-6	周波数定数の測定 27
4-7	M. P. B. 近傍での周波数定数の変化 29
4-8	M. P. B. 近傍組成での正方晶系相と菱面体晶系相の混晶比率 29
4-9	結 言 31
	参考文献 32
第5章	$\text{Pb}(\text{Sn} \frac{1}{2}\text{Sb} \frac{1}{2})\text{O}_3 - \text{Pb Ti O}_3 - \text{Pb Zr O}_3 - \text{Mn O}_2$ 系 圧電セラミックスの弾性表面波特性 33
5-1	緒 言 33
5-2	誘電特性 33
5-3	圧電特性 34
5-3-1	電気機械結合係数および機械的品質係数 34
5-3-2	周波数定数の組成依存 36
5-4	弾性表面波速度の温度特性 36
5-5	菱面体晶系内FR (LT) - FR (HT) 相転移について 39

5-6	Ⅲ組成の特徴	40
5-6-1	分極特性	40
5-6-2	ϵ_r 、 K_p 、 f_{cp} のヒステリシス曲線	40
5-6-3	温度特性	44
5-6-4	材料定数	46
5-7	結 言	46
	参考文献	49
第6章 ポアフリー圧電セラミックスの製造方法について		 51
6-1	結 言	51
6-2	雰囲気焼成法とセラミックスの評価方法	52
6-3	セラミックスの物理的性質	53
6-3-1	セラミックスの密度	53
6-3-2	Pb Oの蒸気圧	54
6-3-3	セラミックスの表面状態	54
6-4	セラミックスの電気的性質	55
6-4-1	誘電・圧電特性	55
6-4-2	弾性表面波特性	57
6-4-3	弾性表面波速度のバラツキ	59
6-5	ポアフリーセラミックスについて	61
6-6	弾性表面波の特性バラツキの要因	64
6-7	Pb (Ti, Zr) O ₃ 系圧電セラミックスの高周波特性	64
6-8	結 言	65
	参考文献	66
第7章 ポアフリー圧電セラミックスの高周波弾性表面波フィルタへの応用		 69
7-1	結 言	69
7-2	IDTの形成状態	69
7-3	フィルタの振幅特性	70
7-4	高周波数領域での弾性表面波の伝搬損失	73

7-5	挿入損失と弾性表面波速度 75
7-6	結 言 76
	参考文献 77
第8章	圧電セラミックスの温度安定性 79
8-1	緒 言 79
8-2	熱エージング試験 80
8-2-1	ソフト系材料 80
8-2-2	ハード系材料 82
8-3	冷熱衝撃試験 83
8-3-1	ソフト系材料 83
8-3-2	ハード系材料 84
8-4	D-Eヒステリシス曲線 86
8-4-1	スペースチャージによる電界 86
8-4-2	ヒステリシス曲線の温度依存 88
8-5	スペースチャージと温度安定性 90
8-6	温度安定性の改善方法 90
8-7	結 言 91
	参考文献 92
第9章	結 論 93
	謝 辞 97

1-1 弾性表面波の電子デバイスへの応用

弾性表面波の工学的応用は 1940 年代に入って、まず非破壊検査の分野で始まった。当時出現した超音波探傷法の一つとして金属部品の表面の傷の検出に使われた。この時の周波数は数MHzであった。1965年Whiteらは圧電体の上に直接蒸着したすだれ状電極 (IDT) (図 1-1) によって、弾性表面波が能率よく送受できることをみつけた。¹⁾ IDTを用いて弾性表面波を送受すると、バルク波には不可能であった伝搬経路途中での入出力が可能になる。また電極間隔、本数、長さ、形状などを変えると、様々な伝送特性が得られる。IDTパターンの形成技術はIC技術と共通する点が多く、種々の機能を持つデバイスをモノリシックにまとめることができる。圧電体の表面に形成されたIDTによる電子デバイスとしては各種フィルタ、発振器、遅延線などがあり、その幾つかは既に実用化され、或いは実用化に向けて進みつつある。

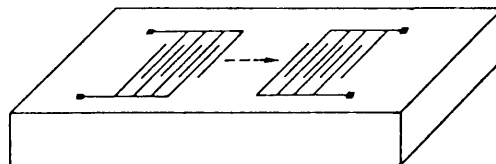


Fig.1-1 Interdigital transducer (IDT) on piezoelectric material for launching surface acoustic wave.

1-2 弾性表面波用圧電基板について

弾性表面波用圧電基板としては、これまで主に圧電単結晶が使用されてきた。圧電単結晶の特徴としては、表面にポアがなく、フォトリソグラフィ法により極めて安定に電極が形成できることが挙げられる。また物理学的、結晶学的に特性がよく解析されており、その再現性がよいので種々の基礎実験用基板として用いられてきた。

TV、VTRなど民生品機器のIC化が進むと共に、これまでコイルとコンデンサ等で構成されていた映像中間周波段 (PIF) 用フィルタ (国内での中心周波数は 58 MHz) に代る、安価で調整不要な固体素子の出現が望まれていた。単結晶は特性的にはよいが、価格が高いという欠点があった。

圧電セラミックスはセラミック振動子やフィルタとしての実績がある。ポアフリーで単結晶に近い特性の圧電セラミックスができれば、これまでの量産技術と経験を生かして、

低コストの弾性表面波フィルタを製作することも可能である。Pb (Ti, Zr) O₃ 系を中心とした圧電セラミックスについて、これまではその電氣的性質、特に圧電特性の研究は主としてバルク波について行われ、弾性表面波用圧電基板としての応用という観点に立った研究は殆どなかった。

1971年アメリカZenith Radio社の De Vriesらは、TV-PIF用フィルタに使用する圧電セラミックスに要求される項目について報告した。²⁾

- (1) 低挿入損失を実現するために、弾性表面波励振の電気機械結合係数 K_s が15%以上であること。
- (2) 再現性のある安定な材料であること。弾性表面波速度の温度係数が25 ppm/°C以下であること。弾性表面波速度の経時変化が0.5%/年以下、またその再現性(バラツキ)が1%以下であること。
- (3) 鏡面研磨したとき、表面のポア径が10 μ m以下であること。
- (4) 高インピーダンス素子となるためには、比誘電率 ϵ_r が $10 < \epsilon_r < 1000$ 程度の範囲であること。
- (5) 低価格であること。

これらの項目をPb (Ti, Zr) O₃ 系圧電セラミックスに展開する際、次のような点を克服する必要がある。

1. 低い比誘電率をもち、弾性表面波励振の電気機械結合係数が大きく、かつ弾性表面波速度の温度特性の良い組成を見つけること。
2. 量産に耐え得るような低コストのポアフリーセラミックスの製造方法を見出すこと。
3. 素子基板内の弾性表面波特性、特に弾性表面波速度のセラミック基板内のバラツキ幅や焼成ロット内のバラツキ幅が、従来の圧電セラミックスのものよりも1桁ほど小さくできるような製造方法、製造管理方法を確立すること。
4. 苛酷な使用条件でも劣化の少ないセラミック素子を見出すこと。

本論文では、上記第1~4点に対応する各章の構成は次のようになっている。第1章は序論である。第2~5章は第1点に対応する。これらの章では弾性表面波フィルタ用圧電基板として、Pb (Ti, Zr) O₃ 系圧電セラミックスの位置づけについて述べた後、実用可能な組成域でのセラミックスの微細構造や組成と圧電特性の関係、セラミックスの分極特性等について述べる。第6章は第2、3点に対応する。この章ではポアのない圧電セラミックスの製造に適した粉末の調整方法、焼成方法について他の方法と比較しながら

述べる。併せてセラミック基板内の弾性表面波速度のバラツキと焼成環境の関係を明らかにする。第7章ではこれらポアフリー圧電セラミックスを高周波領域へ応用した場合の弾性表面波特性とセラミックスの微細構造、およびバルク波との関係について述べる。第8章は第4点に対応し、この章ではTV-P I F用弾性表面波フィルタを中心に圧電セラミックスの温度安定性について明らかにする。第9章では各章で得られた研究成果を総括して、本研究の結論を述べる。

1-3 圧電セラミックスについて

圧電セラミックスの歴史は1946年にMITのVon Hippelらがチタン酸バリウム(BaTiO_3)セラミックスでD-Eヒステリシス曲線を観測し、強誘電性を確認した³⁾ことにはじまる。

BaTiO_3 強誘電性に関する研究のうち1947年S. Robertsは BaTiO_3 セラミックスに直流電圧を印加すると圧電効果が現われ、この電圧を取り去った後でもこの効果が存続するという現象(分極現象)を見出し⁴⁾

BaTiO_3 セラミックスの広範な圧電的応用のきっかけとなった。その後、これを一般化した ABO_3 型強誘電体が研究された。1950年東京工大の高木はジルコニウム酸鉛(PbZrO_3)の反強誘電性を発見し⁵⁾、1951年白根らは PbZrO_3 とチタン酸鉛(PbTiO_3)の混晶で強誘電相が現われることを見出した⁶⁾。さらに1953年沢口は PbTiO_3 - PbZrO_3 固溶体の相図(図1-2)を完成した⁷⁾

一方、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系で大きな圧電性を持つ組成が、1955年米国NBSの

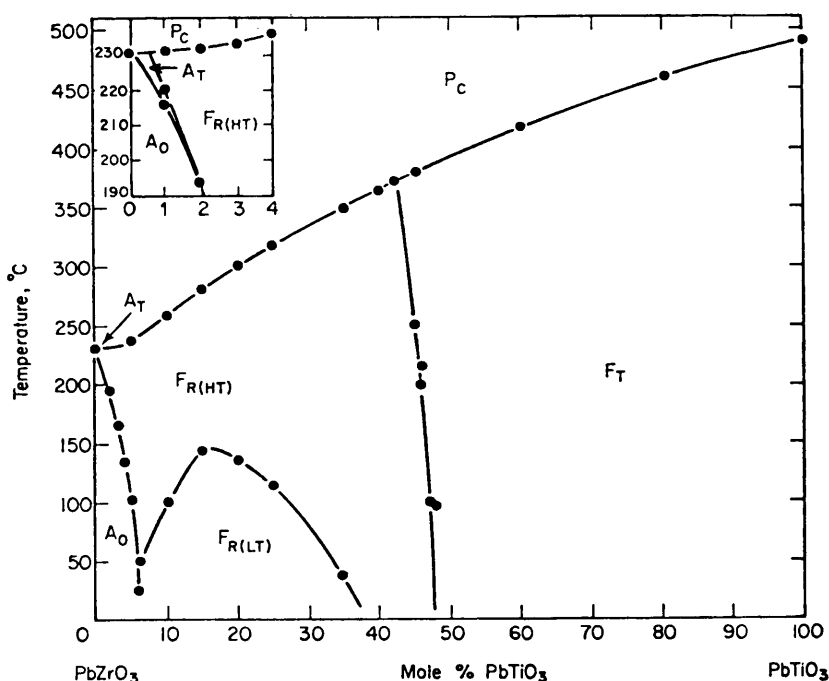


Fig.1-2 Phase diagram of PbTiO_3 - PbZrO_3 .⁸⁾

FT:Ferroelectric tetragonal phase.
 FR:Ferroelectric rhombohedral low temperature phase(LT) and high temperature phase(HT).
 A₀:Antiferroelectric orthorhombic phase.
 A_T:Antiferroelectric tetragonal phase.
 P_c:Paraelectric cubic phase.

B. Jaffeらによって発表された⁹⁾。米国Clevite社ではPZT[®]という商品名で圧電セラミック材料としての開発がなされると同時に、広範な特許が取られた。また基礎研究としてソ連のG. A. Smolenskiiらが複合ペロブスカイトの研究を行い、多くの強誘電体組成(表1-1)を発表した。¹⁰⁾ 1965年Pb(Ti, Zr)O₃に複合ペロブスカイトを加えた3成分系圧電セラミックスが松下電器グループにより開発され、¹²⁾ 多成分系圧電セラミックスの端緒となった。

Pb(Ti, Zr)O₃多成分系圧電セラミックスの優れた圧電性を利用して、セラミック振動子やフィルタなどが開発、実用化されてきた。しかしこれらはすべてバルク波の利用であった。弾性表面波はバルク波とは振動モードが異なるので、バルク波でのデータは単なる参考でしかないこと、さらに1-2でも述べたような制限があって、材料のもつ比誘電率や弾性表面波速度温度係数はある範囲内に限られるので、Pb(Ti, Zr)O₃系圧電セラミックス以外のものについても広く再検討¹³⁾する必要が生じた。本研究の予備段階として、鉛を含まない圧電セラミックス、例えば、ABO₃系(A=Li, Na, K; B=Nb, Ta)やBi層状酸化物

Table 1-1 Complex perovskite ABO₃ type compounds!¹¹⁾

Formula	Compound	Curie temp. (°C)	Phase
A ²⁺ (B _{1/2} ²⁺ B _{2/3} ⁵⁺)O ₃	Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	—	P
	Ba(Cd _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	—	P
	Ba(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	—	P
	Sr(Cd _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	—	P
	Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	-8	F
	Pb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	-120	F
	Pb(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	-98	F
	Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	140	F
	Pb(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	-70	F
	Pb(Co _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	-140	F
	Pb(Ni _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	-180	F
Pb(Cd _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	270	F	
A ²⁺ (B _{1/2} ³⁺ B _{1/2} ⁵⁺)O ₃	Ba(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	—	P
	Ba(Sc _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	—	P
	Ca(Cr _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	—	P
	Pb(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	112	F
	Pb(Fe _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	-30	F
	Pb(Sc _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	90	F
	Pb(Sc _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	26	F
	Pb(Yb _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	280	AF
	Pb(Yb _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	280	AF
	Pb(Lu _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	280	AF
	Pb(In _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	90	AF
A ²⁺ (B _{1/2} ²⁺ B _{1/2} ⁶⁺)O ₃	Pb(Cd _{1/2} W _{1/2})O ₃	400	AF
	Pb(Mn _{1/2} W _{1/2})O ₃	200	AF
	Pb(Zn _{1/2} W _{1/2})O ₃	110-120	AF
	Pb(Mg _{1/2} W _{1/2})O ₃	39	AF
	Pb(Co _{1/2} W _{1/2})O ₃	32	AF
	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	<-3	AF
	Pb(Mg _{1/2} Te _{1/2})O ₃	—	P
	Pb(Mn _{1/2} Te _{1/2})O ₃	—	P
	Pb(Co _{1/2} Te _{1/2})O ₃	—	P
A ²⁺ (B _{2/3} ³⁺ B _{1/3} ⁶⁺)O ₃	Pb(Fe _{2/3} W _{1/3})O ₃	-75	F
A ³⁺ (B _{1/2} ²⁺ B _{1/2} ⁴⁺)O ₃	La(Mg _{1/2} Ti _{1/2})O ₃	—	P
	Nd(Mg _{1/2} Ti _{1/2})O ₃	—	P
(A _{1/2} ¹⁺ A _{1/2} ³⁺)BO ₃	(Na _{1/2} La _{1/2})TiO ₃	—	P
	(K _{1/2} La _{1/2})TiO ₃	—	P
	(Na _{1/2} Ce _{1/2})TiO ₃	—	P
	(Na _{1/2} Nd _{1/2})TiO ₃	—	P
	(Na _{1/2} Bi _{1/2})TiO ₃	320	F
	(K _{1/2} Bi _{1/2})TiO ₃	380	F

F:Ferroelectric, AF:Antiferroelectric, P:Paraelectric.

$(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ ($A=Ca, Sr, Ba, Pb, Na, K$;
 $B=Ti, Nb, Ta$) などについて、誘電および圧電特性を検討した結果、比誘電率の点では 100 ~ 300 程度であったが、キュリー温度が 400 °C 以上と高く、あるいは自発分極量が $Pb(Ti, Zr)O_3$ 系に比べ小さい等の問題点があった。すなわち、前者では分極が困難であり、後者では電気機械結合係数が小さく実用できるレベルでの圧電セラミックスは得られなかった。以上の予備的な検討の結果、最終的に本研究ではセラミック振動子やフィルタの中心的材料である $Pb(Ti, Zr)O_3$ 系圧電セラミックスを基本とし、組成および製法について、従来とは違った観点に立って幅広く実験を行なった。

1-4 3成分系圧電セラミックスについて

$Pb(Ti, Zr)O_3$ 2成分系、およびそれに微量の添加剤を加えた組成系では誘電・圧電特性の改善幅は小さい。大幅な特性改善のためには、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ を主成分とする3成分系、あるいはそれ以上の多成分系について研究する必要があると判断した。これら3成分系は、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ 2成分系に比べ次のような特徴をもつ。

- (1) 第3成分として各種化合物の種類、量を変えることにより、誘電および圧電特性を大幅に改善する自由度が増す。例えば、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ 2成分系では正方晶系相-菱面体晶系相間の相転移であるモルフォトロピック相境界 (M. P. B.) が点であったが、3成分系では線となって、組成の選択範囲が拡大される。
- (2) 第3成分が加わることにより、 PbO の蒸発源の主役である $PbZrO_3$ の含有比率が下がる。また PbO との結合力の強い第3成分を選ぶと、さらに PbO の蒸発が抑制され、焼成しやすくなる。

3成分系の検討に入る前に、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ 2成分系圧電セラミックスについても、誘電・圧電特性に加え、弾性表面波特性やセラミックスの表面状態と関連するセラミック組織の微細構造について調べ、その後、如何なる第3成分を導入するかを検討した。その結果、本論文で扱う $Pb(Ti, Zr)O_3$ 3成分系圧電セラミックスとして、予備的検討でファイングレインが確認された $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$ ($1/8 < \alpha < 2/3$) を第3成分とする $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 系で研究を進めることにした。

参考文献

- 1) R. M. White et al.: Appl. Phys. Lett., 7, 314 (1965).
- 2) A. J. De Vries et al.: IEEE trans., BTR-17, 16 (1971).
- 3) A. Von Hippel et al.: J. Ind. Eng. Chem., 28, 1097 (1946).
- 4) S. Roberts: Phys. Rev., 71, 890 (1947).
- 5) Y. Takagi: Phys. Rev., 85, 315 (1952).
- 6) G. Shirane et al.: J. Phys. Soc. Japan, 7, 5 (1952).
- 7) E. Sawaguchi: ibid., 8, 615 (1953).
- 8) B. Jaffe et al.: "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 136 (1971).
- 9) B. Jaffe et al.: J. Res. of N. B. S., 55, 239 (1955).
- 10) G. A. Smolensky: Soviet Phys., Solid State, 1, 150 (1959).
- 11) 田中哲郎 他: 「圧電セラミック材料」, 学献社, 98 (1973.12).
- 12) H. Ouchi et al.: J. Am. Ceram. Soc., 48, 630 (1965).
- 13) 電子材料工業会: 圧電セラミック材料の動向調査報告書, 13 (1976.3).

第2章 Pb (Sn_α Sb_{1-α}) O₃ セラミックスの結晶構造とその電気的性質

2-1 緒 言

Pb (Sn_α Sb_{1-α}) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ 系圧電セラミックスの誘電・圧電特性およびセラミックスの微細構造に影響を与えるところの第3成分 Pb (Sn_α Sb_{1-α}) O₃ の結晶構造、その焼結性およびホットプレス試料の電気的性質について明らかにする。¹⁾

2-2 試 料 の 調 製

第3成分をペロブスカイト型構造ABO₃ の組成式Pb (Sn_α Sb_{1-α}) O₃ で表わした時、 $\alpha = 0 \sim 1$ の範囲について反応生成物を調べた。使用した原料はPb₃O₄、SnO₂、Sb₂O₃ でいずれも試薬級のもので、その純度は96 ~ 99.5 %程度である。 $\alpha = 0, 1/8, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 7/8, 1$ の9試料を秤量後、ボールミルで約20時間湿式混合した後、脱水乾燥した。 $\alpha = 1/2$ の試料についてDTA・TGAの測定を行なった。固相反応過程を調べるために全試料について450 ~ 1000 °Cの温度範囲で2時間熱処理し、各温度での反応生成物をX線分析した。

また焼結体を得るため、850 °C、2時間仮焼したものを有機バインダと共にボールミルで約20時間湿式粉碎後、乾燥・造粒した。

次に圧力1000 kg/cm² で直径30 mm、厚さ5 mmの円板を加圧成形した。この円板を鉛雰囲気を持しながら1260 ~ 1300 °Cで2時間焼成した。

一方、緻密な焼結体を得るため、成形体をホットプレスした。温度-圧力曲線は図2-1に示すダイアグラムによった。図中の記号T_mは最高温度、P_hはT_mでの最高圧力、t_pはT_m・P_h下での保持時間である。加圧開始温度は900 °Cとし、T_mでP_hに達するよう圧力曲線を決めた。減圧は降温時900 °Cに達したときに行なった。

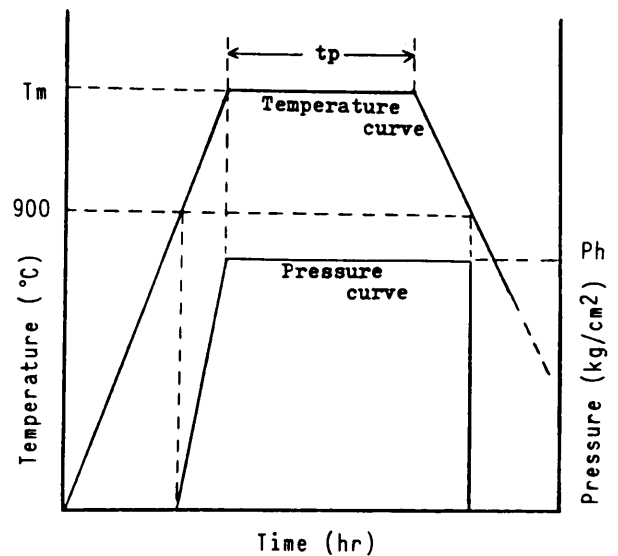


Fig.2-1 Standard procedure of hot pressing.

2-3 反応生成物

2-3-1 生成過程

DTA・TGA分析およびX線定性分析より $Pb(Sn_{\alpha}Sb_{1-\alpha})O_3$ 系の生成過程を検討した。図2-2は $\alpha = 1/2$ 組成物のDTA・TGA曲線を示したものである。500、650℃付近の発熱ピークはそれぞれ Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 の分解によるものである。700～900℃間のブロードな吸熱ピークは、固相反応に対応するものと考えられた。各熱処理後の反応生成物のX線回折図および反応生成相のX線相対強度と熱処理温度の関係を図2-3に示す。この系では Pb_3O_4 の分解と同時に $Pb_2Sb_2O_7$ 相が生成

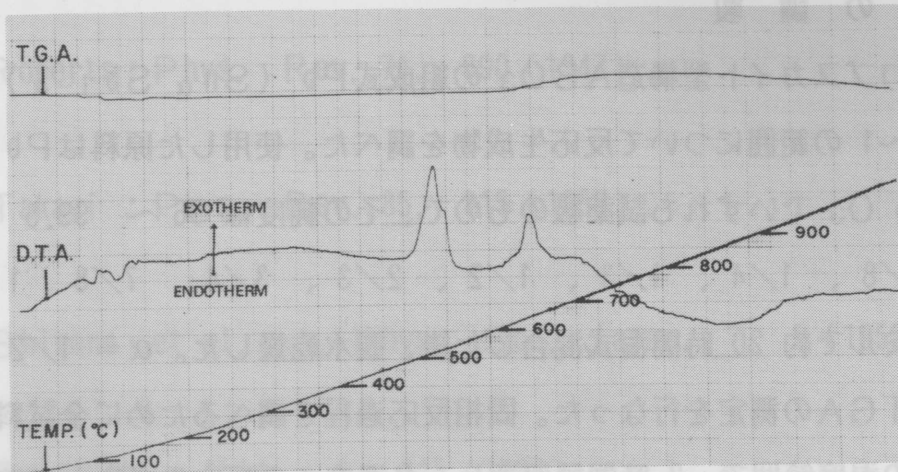


Fig.2-2 D.T.A. and T.G.A. curves of $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ compound.

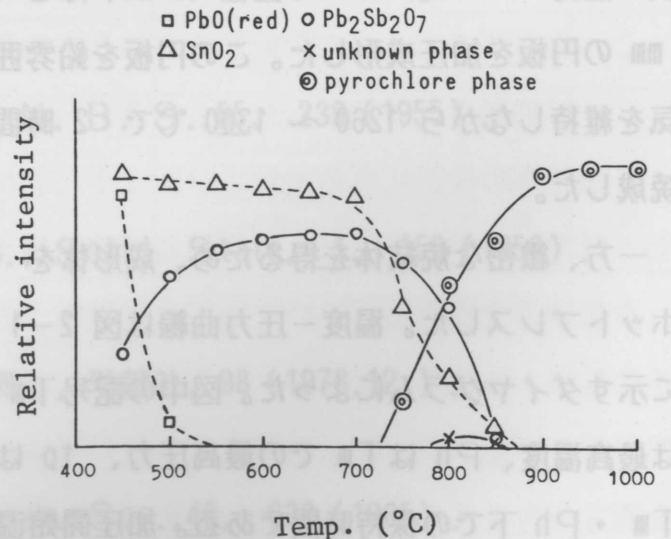
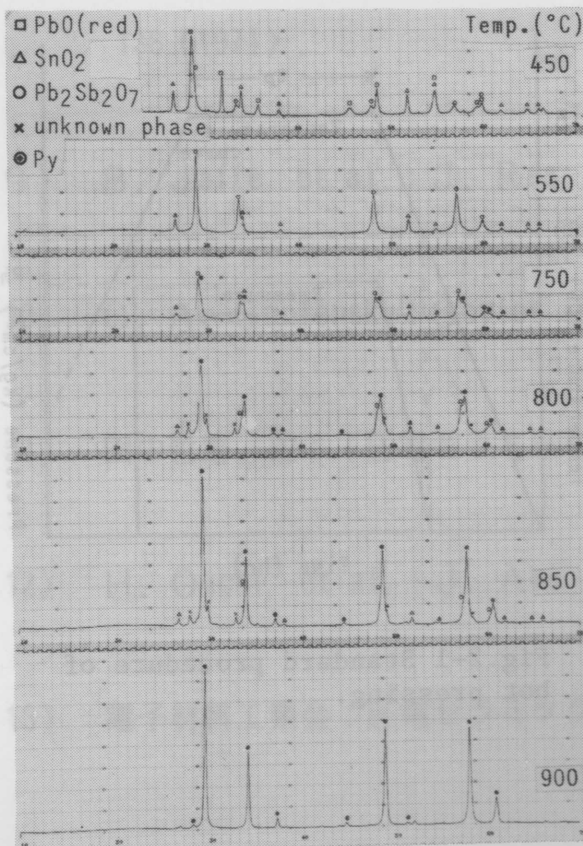


Fig.2-3 Powder X-ray diffraction patterns and relative intensity of reaction products from $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ compound calcined at various temperatures.

する。700℃付近からSn含有量の多いパイロクロア相(Py相)の生成が始まり、Py相と $Pb_2Sb_2O_7$ 相との固溶により最終生成物となる。金属ケイ素(311)を内部標準としてPy相の格子定数をPy(622)回折線から求めた結果を図2-4に示す。

800℃から900℃にかけての格子定数の減少はPy相の Sn^{4+} (イオン半径 0.71 \AA)²⁾位置への Sb^{5+} (同 0.62 \AA)の固溶によるものと考えられる。図2-5は $\alpha=0 \sim 1$ のものについて普通焼成(1280℃・2時間)試料の格子定数と α の関係を示したもので、 α (Sn量)が増すにつれ格子定数も大きくなる。またX線回折図より $1/8 < \alpha < 2/3$ の範囲では単一相であった。

2-3-2 結晶構造

$Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$ は $1/8 < \alpha < 2/3$ の範囲で単一相であるので、 $\alpha=1/2$ の試料について結晶構造の解析を行った。反応生成相のX線回折図は立方晶Py型結晶のそれと一致し、ホットプレス試料(1250℃, 350 kg/cm^2 , 10時間)の格子定数は 10.57 \AA であった。Py型結晶の一般式 $A_2B_2X_7$ のうち、同結晶を構成している Pb^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 、 O^{2-} のイオン半径はそれぞれ 1.24 \AA 、 0.71 \AA 、 0.62 \AA 、 1.40 \AA であるので表2-1に示すようなPy型結晶を構成するための条件³⁾を満たすものと考えられる。

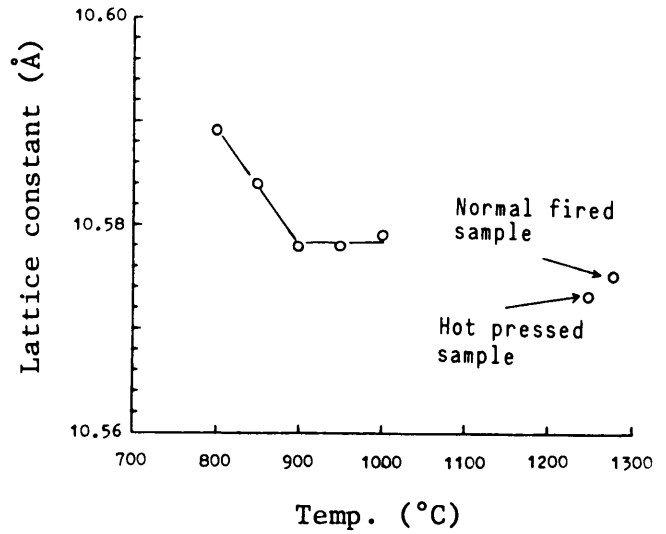


Fig.2-4 Lattice constant vs. firing temperature in $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$.

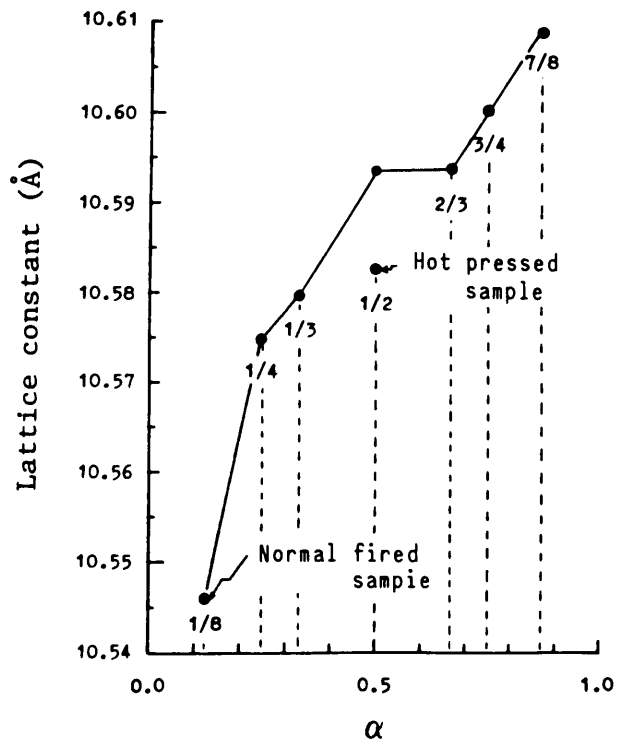


Fig.2-5 Lattice constant vs. α in $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$.

Table 2-1 Lattice constant of pyrochlore type $A_2B_2O_7$ crystal and radii of constituent ions.

Lattice constant	10.00-10.70 (Å)	
Ionic radius	A	0.9-1.2 (Å)
	B	0.6-0.7
	X	1.39-1.56

A位置をPb²⁺、B位置をSn⁴⁺およびSb⁵⁺、X位置をO²⁻イオンが占めると仮定し、Py型結晶が示すと考えられるX線回折強度比を International tables for X-ray crystallography No. 227 に記載された原子位置を用いて計算した。ただし陽イオンの電荷を満足させるために必要なO²⁻以外は空孔となっているものと仮定した場合のPb₂SnSbO_{13/2} およびPb₂SnSbO₇ でそれぞれ計算した。また酸素位置を表わすパラメーター u は 0.15 ~ 0.25 と変え、実測強度値 (図 2-6) に比較的よい一致をする u = 0.25 とした。表 2-2 に実測値および計算値を示す。この系を高温で長時間熱処理 (1280 °C · 10 時間) しても、

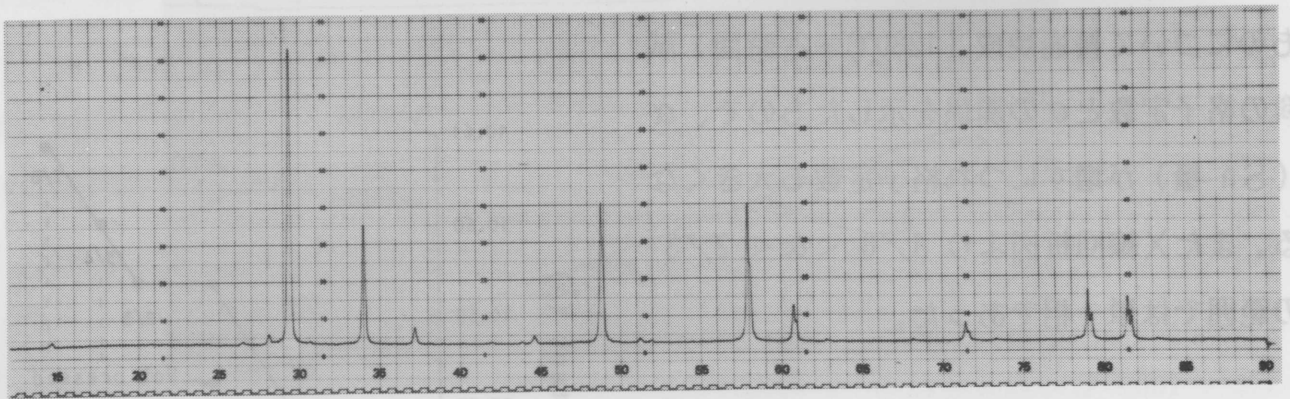


Fig.2-6 Powder X-ray diffraction pattern of pyrochlore phase in $\alpha=1/2$; Cu K α 40 kV - 180 mA, 20000 cps.

Table 2-2 Powder X-ray diffraction data for pyrochlore Pb₂SnSbO_{13/2} phase calculated on suggested atomic configurations.

2 θ^* (deg.)	hkl	I/I ₀				
		(observed)	u = 0.15	u = 0.19	u = 0.25	u = 0.25
14.6	111	0.02	0.15	0.11	0.05	0.06
28.1	311	0.04	0.06	0.06	0.07	0.06
29.4	222	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
34.0	400	0.40	0.42	0.38	0.34	0.35
37.2	331	0.06	0.01	0.01	0.02	0.02
44.6	511 (333)	0.03	0.08	0.07	0.03	0.02
48.8	440	0.47	0.36	0.42	0.50	0.49
51.2	531	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
57.9	622	0.46	0.44	0.44	0.44	0.44
60.8	444	0.12	0.15	0.12	0.09	0.10
Reference**			(1)		(2)	

* Cu K α

** Calculated from Pb₂SnSbO₇(1) and Pb₂SnSbO_{13/2}(2).

PbOあるいは Sb_2O_3 （または Sb_2O_5 ）の蒸発は起こらず、Py相の他にこの相の分解による第2相の析出は見られなかった。また酸素ガス中で熱処理（1200℃・1時間）してもX線回折強度にはほとんど変化はなかった。これらのことから

$Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$ で表わせるPy型結晶の化学式は $Pb_2 Sn_{2\alpha} Sb_{2-2\alpha} O_{7-\alpha}$ ($1/8 < \alpha < 2/3$) のように α に応じて、酸素位置に一連の

欠陥濃度をもつ構造と考えられた。後述する $\alpha = 1/2$ の組成のホットプレス試料の実測密度 8.48 ~ 8.52 g/cm³ と酸素欠陥をもつとしたときの理論密度 8.52 g/cm³（酸素欠陥が無いとした場合は 8.61 g/cm³）との一致からもこのことは裏付けられた。また酸素欠陥の発生はPy型結晶構造を図2-7で表わした場合、a位置に生じやすいとされている⁵⁾。すなわち $\alpha = 1/2$ 組成では8個のa位置に4個のわりで酸素欠陥が生じていることになる。

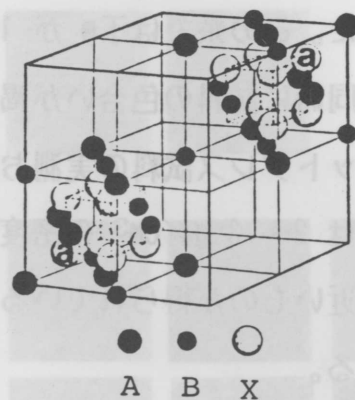


Fig.2-7 Structure of ⁴⁾ pyrochlore type crystal.

2-3-3 焼結性

Py型結晶 $Pb_2 Sn_{2\alpha} Sb_{2-2\alpha} O_{7-\alpha}$ の焼結性について検討した。試料の作成は普通焼成（1280℃・2時間）およびホットプレス法（Tm, Ph, tp）により $\alpha = 0 \sim 3/4$ の組成について行なった。

$Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$ 系では図2-8に示すように普通焼成法によっては、緻密なセラミックスが得られなかったが、ホットプレス法により緻密化が達成された。

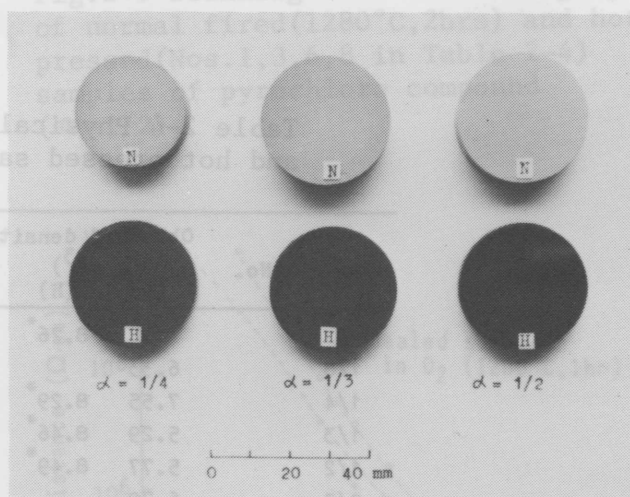


Fig.2-8 Normal fired(N) and hot pressed(H) samples for $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$ compounds.

また $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 系圧電セラミックスについても、 $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$ 量が多い場合は同様の結果が得られた⁶⁾。このような傾向は $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ 系セラミックスでも報告されている⁷⁾。この現象は第3成分である複合酸化物の構成元素および結晶構造によるものと考えられた。

次にセラミックスの緻密化とホットプレス条件（表2-3）の関係を $\alpha = 1/2$ の組成

で調べた。この系では T_m が 1200 °C以上、Ph が 200 kg/cm² 以上で急激に緻密化が進み、同時に試料の色合いが褐色から黒色に変化する(図 2-8)。表 2-4 には普通焼成、ホットプレス試料の実測および理論密度、格子定数、ビッカース硬度を示した。両試料間には 2~3 g/cm³ の密度差があり、 $\alpha = 1/2$ 組成ではホットプレス法により理論密度に近いものが得られている。またビッカース硬度は実測密度の上昇とともに大きくなっている。

Table 2-3 Hot pressing conditions.

No.	Temperature(T_m)	Pressure(Ph)	Time(t_p)
1	1150 °C	350 kg/cm ²	10 hrs
2	1200	350	10
3	1250	350	0
4	1250	350	2
5	1250	350	5
6	1250	100	10
7	1250	200	10
8	1250	350	10

T_m ; Maximum temperature (°C)

Ph ; Maximum pressure at T_m (kg/cm²)

t_p ; Time under a condition of T_m and Ph (hr)

Table 2-4 Physical properties for normal fired and hot pressed samples.

α	No.	Observed density (g/cm ³)		Theoretical density (g/cm ³)	Lattice constant (Å)**	Vickers hardness number***
		(N)	(H)			
0			8.26*			108
1/8		6.33				
1/4		7.55	8.29*	8.65	10.548	150
1/3		5.29	8.46*	8.57	10.573	174
1/2		5.77	8.49*	8.53	10.573	199
2/3		6.79				
3/4			8.11*		10.576	106
1/2	1		8.03		10.576	131
1/2	2		8.50			167
1/2	3		8.52		10.576	146
1/2	4		8.48			163
1/2	5		8.51			163
1/2	6		7.87		10.576	91
1/2	7		8.51			172
1/2	8		8.49		10.573	199

(N) Normal fired samples at 1280°C, 2hrs.

(H) Hot pressed samples.

* Hot pressing condition; 1250°C-300kg/cm²-10hrs.

** Py(622) ← Si(311).

*** Hot pressed samples; Load 1000g.

図 2-9 は各試料の破断面、鏡面状態での電子顕微鏡写真を示したものである。普通焼成試料 (N) は $5\mu\text{m}$ 前後の八面体形状粒子と $1\sim 2\mu\text{m}$ の粒子から構成され、各粒子間には大きな空隙があり、焼結していない。ホットプレス条件 T_m , P_h , t_p が 1150°C , 350 kg/cm^2 , 10 hrs (No.1) の試料では $1\mu\text{m}$ 前後の粒子が密に充填している、普通焼成試料に見られた粒成長は起こっていない。 1250°C , 350 kg/cm^2 , 0 hr (No.3) と 1250°C , 100 kg/cm^2 , 10 hrs (No.6) のものは $10\mu\text{m}$ 前後の粒子が見られ、破断面を見ると粒内破壊していることがわかる。 1250°C , 350 kg/cm^2 , 10 hrs (No.8) の試料では $10\mu\text{m}$ 前後の粒子と $1\sim 2\mu\text{m}$ の粒子とからなり、互いに空隙を埋めあうかたちで密に充填している。以上のように $\text{Pb Sn Sb O } 13/2$ 系ではセラミックスの緻密化過程は、粒成長の度合いの異なる粒子が密に充填することにより達成される。この粒成長には T_m が大きな影響を与えていた。

2-3-4 電 気 的 性 質

$\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{13/2}$ セラミックスの電気的性質を調べるため、ホットプレス試料 (1250°C , 350 kg/cm^2 , 10 hrs ; No.8) の比抵抗温度特性を測定した (図 2-10)。

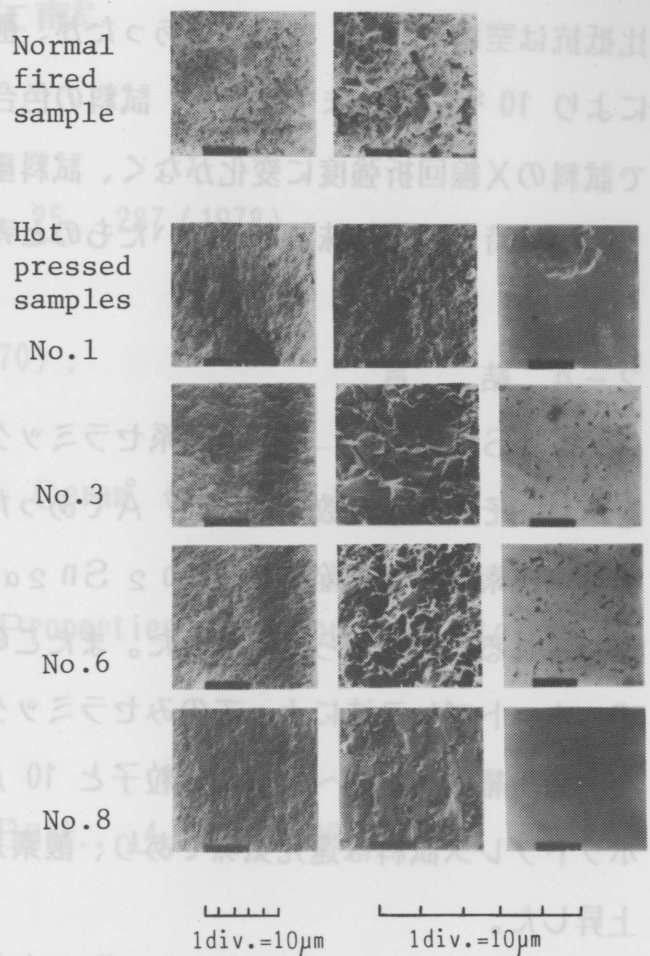


Fig.2-9 Scanning electron micrographs of normal fired (1280°C , 2 hrs) and hot pressed (Nos.1,3,6,8 in Table 2-4) samples of pyrochlore compound ($\alpha=1/2$).

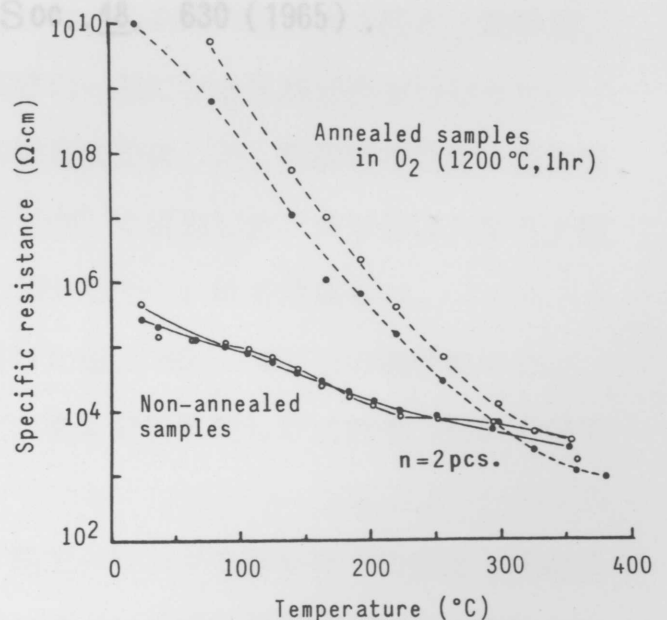


Fig.2-10 Dependence of specific resistance on temperature for hot pressed sample ($\alpha=1/2$).

比抵抗は室温で $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であったが、酸素ガス中で 1200°C 、1時間熱処理することにより $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ まで上昇し、試料の色合いも黒色から濃茶色に変わった。熱処理前後で試料のX線回折強度に変化がなく、試料重量の増減もほとんどなかったことから、ホットプレス時に還元気味になっていたものと考えられた。

2-4 結 言

$\text{Pb}(\text{Sn}_\alpha \text{Sb}_{1-\alpha})\text{O}_3$ 系セラミックスは立方晶パイロクロア型構造 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ をとり、その格子定数は 10.57 \AA であった。X線回折強度計算、密度測定などから α により、酸素位置に欠陥をもつ $\text{Pb}_2 \text{Sn}_{2\alpha} \text{Sb}_{2-2\alpha} \text{O}_{7-\alpha}$ ($1/8 < \alpha < 2/3$) で表わされることが明らかとなった。またこの系では普通焼成法では緻密な焼結体は得られず、ホットプレス法によってのみセラミックスの緻密化が達成された。得られたセラミックスの微細構造は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒子と $10 \mu\text{m}$ 前後の粒子の密充填からなっていた。このホットプレス試料は還元気味であり、酸素ガス中で熱処理することにより比抵抗は大幅に上昇した。

参考文献

- 1) 小川、南井、脇野：粉体および粉末冶金, 25, 287 (1978) .
- 2) 桐山 他：構造無機化学 I, 282 (1970) .
- 3) E. Aleshin and R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., 45, 18 (1962) .
- 4) F. S. Galasso: "Structure and Properties of Inorganic Solids", Pergamon Press, 106 (1970) .
- 5) J. M. Longo et al.: Mat. Res. Bull., 4, 191 (1969) .
- 6) T. Ogawa, K. Minai and K. Wakino : Proceedings of the 1 st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, 345 (1977) .
- 7) H. Ouchi et al.: J. Am. Ceram. Soc., 48, 630 (1965) .

第3章 $Pb(Sn_{\alpha}Sb_{1-\alpha})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 3成分系

圧電セラミックスの生成過程と圧電特性について

3-1 緒言

$Pb(Ti, Zr)O_3$ 系圧電セラミックスは第1章で述べたようにセラミック振動子、発振子、フィルタなどの多くの圧電セラミック部品に使用されている。この誘電・圧電特性を改善するために、ペロブスカイト構造 ABO_3 でA位置のPbを一部アルカリ土類金属に置き換えたり、新しい複合酸化物を第3成分、あるいは第4成分として加えたりする試みが広範になされている。^{1), 2)}

本章では第3成分として、第2章で述べた酸素欠陥をもつ立方晶パイロクロア型化合物 $Pb_2Sn_{2\alpha}Sb_{2-2\alpha}O_{7-\alpha}$ ($1/8 < \alpha < 2/3$)を加えた $Pb(Sn_{\alpha}Sb_{1-\alpha})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 3成分系圧電セラミックスの生成過程、セラミックスの微細構造や誘電・圧電的特性について得られた結果を述べる。^{3), 4)}

3-2 試料の作成および実験方法

使用した原料は Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 (試薬級のものでその純度は96~99.5%程度)である。組成式を $xPb(Sn_{\alpha}Sb_{1-\alpha})O_3 - yPbTiO_3 - zPbZrO_3$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq \alpha \leq 1$)で表わす。所定の組成に秤量後、ボールミルにて約20時間湿式混合した。これらの混合物を脱水・乾燥後、600~1200℃で2時間仮焼した。仮焼後の試料の一部につきX線分析を行なった。次にこれら仮焼物を有機バインダと共に約20時間湿式粉碎した。粉碎物を乾燥・造粒後、直径22mm、厚さ1.2mmの円板に圧力1000kg/cm²で成形した。成形体はアルミナ製の匣を用いて鉛雰囲気を維持しながら1150~1300℃で2時間焼成した。

得られたセラミックスの両面に銀電極を焼き付けた後、60~80℃の絶縁油中で30~40kV/cmの直流電界を印加し分極した。次に分極処理した試料を150℃中で1時間保持し、熱エージング処理を行った。

セラミックスの温度安定性を評価するために、熱エージング処理前後での誘電・圧電特性の測定を行った。容量、誘電損失はキャパシタンスブリッジで測定し、拡がり振動の電気機械結合係数は、ベクトルインピーダンスメータを用いて共振・反共振法からIRE標準⁵⁾に準じて求めた。

x = 0.01、y = 0.446、z = 0.544 (No. 1) および x = 0.05、
y = 0.447、z = 0.503 (No. 2) の2組成について生成過程を調べた。これら組成の

混合物を 620、720、

840、910、1040℃の

各温度で 2 時間熱処理

し、その試料粉末をX線

回折法により定性分析し

た。図 3-1 は熱処理温

度とその温度での反応生

成物のX線回折ピークの

相対強度を表わしたもの

である。第3成分量

x が 0.05 では

反応中間相 PbTiO₃、

PbZrO₃ の他に第3

相 X が生じる。この相は

第2章で述べた立方晶パイロクロア型

化合物 Pb₂Sn_{2α}Sb_{2-2α}O_{7-α}

であり、最終的に反応が完了する温度

(1200℃) 近くまで残っている。また

第3成分量 x を 0.00 ~ 0.20 と変え

た組成で、1240℃で 2 時間焼成して

得られたセラミック表面の電子顕微鏡写

真を図 3-2 に示す。x が増加するにつ

れて粒径は急激に小さくなり、このこと

から反応中間相であるパイロクロア型化

合物はセラミックスの粒成長を抑制する

ことがわかった。

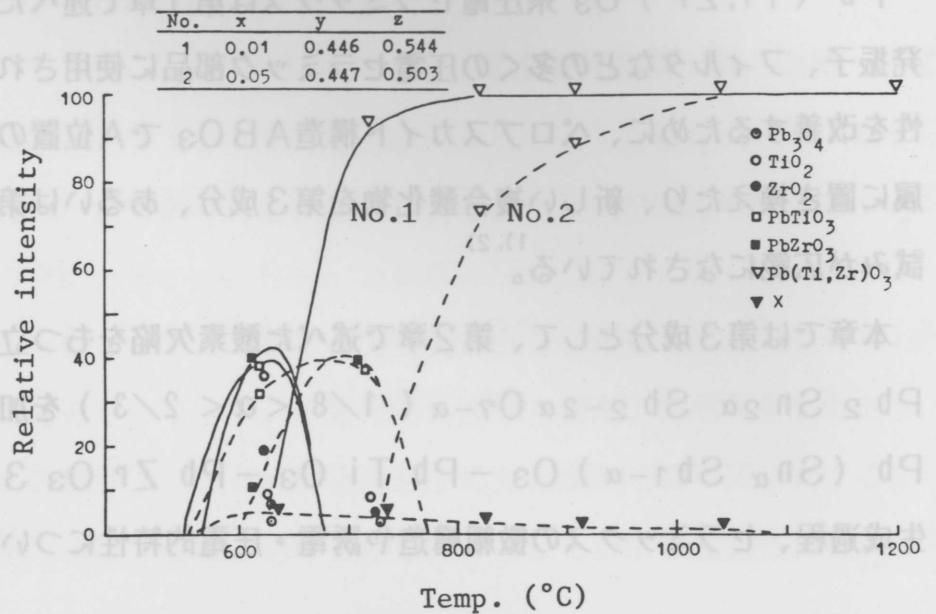


Fig.3-1 Relative intensity of reaction products for xPb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O₃-yPbTiO₃-zPbZrO₃ compositions fired at various temperatures.

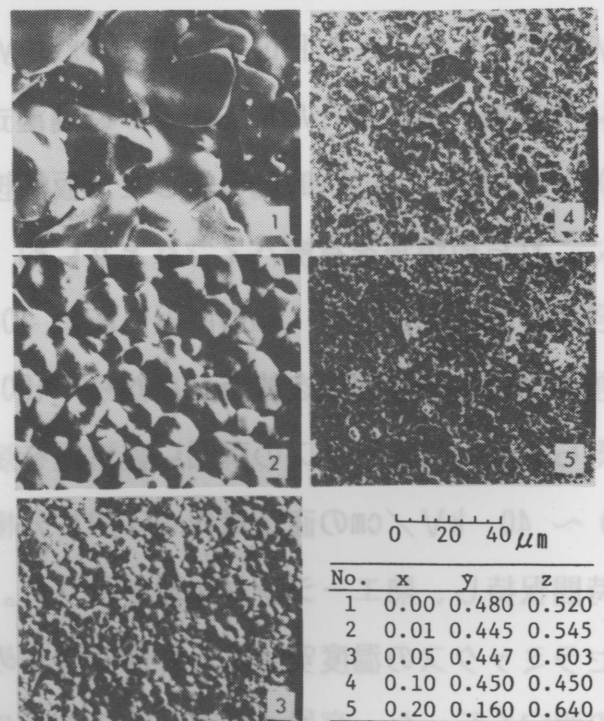


Fig.3-2 Scanning electron micrographs of ceramics fired for 2 hrs at 1240°C.

3-4 相 図

$\alpha = 1/2$ についてこの系での相図を調べたのが図 3-3 である。強誘電性正方晶と菱面体晶の相境界 M. P. B. は周波数定数（共振周波数と寸法の積で音速の $1/2$ に対応する）の極小値をもつ組成より求めた⁶⁾。M. P. B. はほぼ $x = 0.52$ に沿って伸びており、 $x = 0.2$ まで強誘電性を有する単一相であった。図 3-4 は Sn, Sb 量と緻密な焼結体が得られる範囲（斜線部分）の関係を示したもので Sb に Sn を共存させることにより、より広い範囲で焼結体が得られており、これは反応中間相のパイロクロア化合物の生成と関係しているものと考えられた。

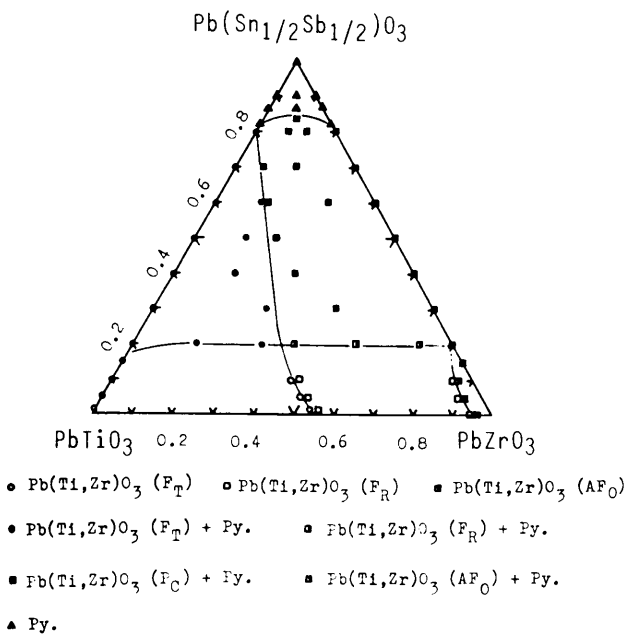


Fig.3-3 Compositions studied in system $\text{Pb}(\text{Sn}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 and phase boundaries at room temperature, where F_T =ferroelectric tetragonal; F_R =ferroelectric rhombohedral; AF_o =anti-ferroelectric orthorhombic; Pc =paraelectric cubic; Py =cubic pyrochlore.

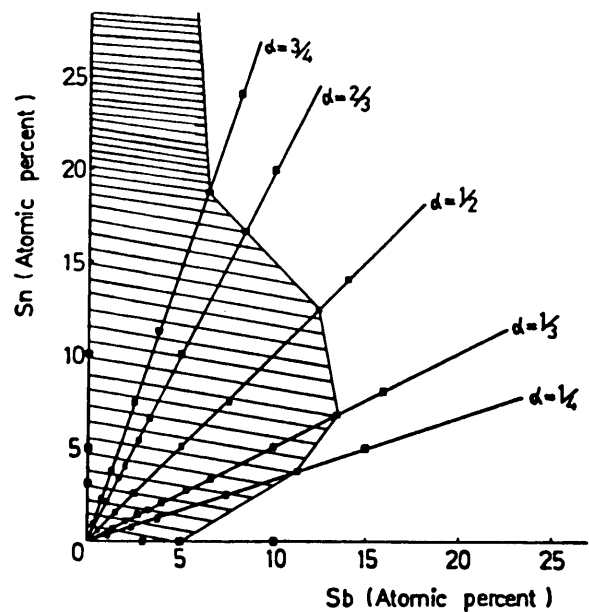


Fig.3-4 Relation between Sn, Sb contents and region, in which dense ceramics are available (shaded portion).

3-5 電 氣 的 性 質

3-5-1 誘 電・圧 電 特 性

図 3-5 に $\alpha = 1/2$ での比誘電率 ϵ_r の組成依存性を示した。この系では、室温で最高 1600 の ϵ_r が M. P. B. に沿った $x = 0.10 \sim 0.20$ で得られた。圧電性は $x = 0.25$ まで得られ、拡がり振動モードの電気機械結合係数 K_D は $x = 0.03 \sim 0.12$ 、 $y = 0.42 \sim 0.46$ の範囲で 60%以上に達している。

その機械的品質係数 Q_{mp} は M. P. B. 付近で 100 以下となり、いわゆる Q_m の低いソフト系材料である。 $x = 0.03$ で $\alpha = 0, 1/3, 2/3, 1$ と変えた場合の ϵ_r と Z ($Z = 0.46 \sim 0.54$) の関係を図 3-6 に示す。 Sn 量が増すと共に ϵ_r のピークは下がり、 Q_{mp} も同時に大きくなる。これはセラミックスが Sn の増加でハード系材料化の傾向をもつためである。

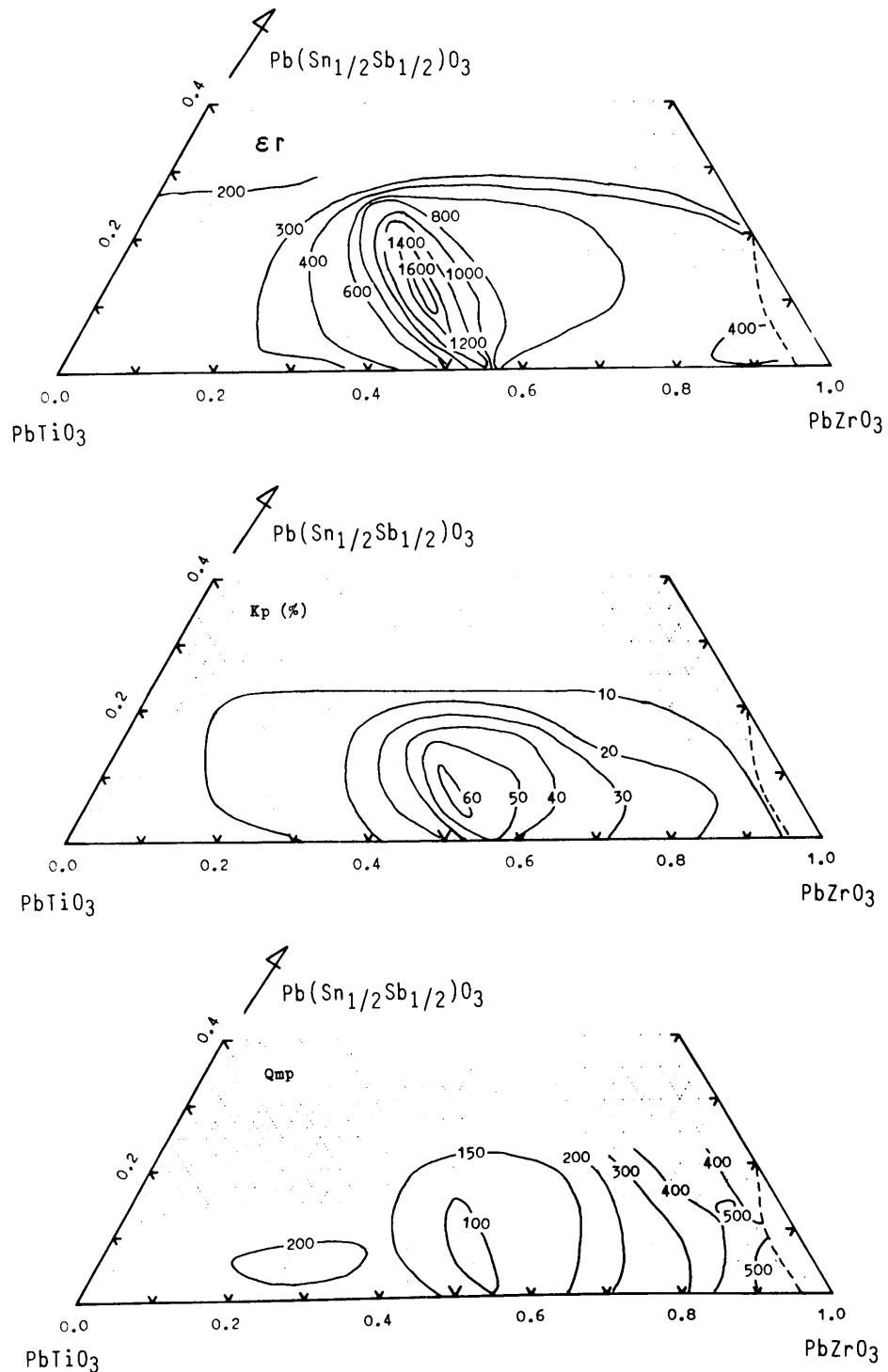


Fig.3-5 Relative dielectric constant ϵ_r , planar coupling factor K_p and electromechanical quality factor Q_{mp} of $xPb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3 - yPbTiO_3 - zPbZrO_3$ pezoelectric ceramics.

3-5-2 温度安定性

熱エージング前後での圧電特性を比較する方法により圧電セラミックスの温度安定性を調べた。この系との比較のため、ソフト系材料の代表として $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$ へ 1.0 wt% Nb_2O_5 を添加した系についても熱エージング処理した。表 3-1 は 150 °C 中で 1 時間処理し、1 日放置後、圧電特性を測定した結果である。K_p の変化率は、この系では -2.6 % と Nb_2O_5 を添加した系の -19 ~ -26 % に比べ大幅に小さくなっている。第3成分を $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$ とする圧電セラミックスは Q_m の低いソフト系材料でありながら、温度安定性に極めて優れていた。

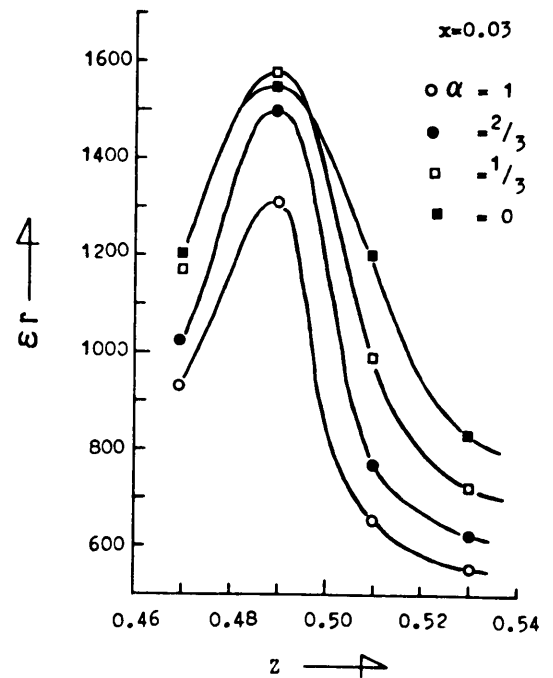


Fig.3-6 Dependence of relative dielectric constant ϵ_r on α and z ($x=0.03$).

3-5-3 機械的応力に対する安定性

円板状セラミックスを厚さ 200 μm まで平行研磨したものの両面に、蒸着法により銀電極を形成した。次に前述と同条件で分極処理した後、直径 1 mm の対向電極を形成し、共振周波数が 10.7 MHz のエネルギー閉じ込め型共振子を作成した。この共振子の対向電極部分での厚み縦振動が抑制されないようにエポキシ樹脂で被覆し、樹脂を焼き付け硬化させた。樹脂硬化前後での共振子の圧電性（共振周波数 f_r と反共振周波数 f_a との差 Δf ）を測定した。表 3-1 に示すようにこの系ではほとんど Δf が変化しないが、 Nb_2O_5 を添加した系では -26 % と大きく変化した。すなわち、樹脂被覆による締付け応力にもこの圧電セラミックスは極めて安定であった。

Table 3-1 Thermostability and resistivity against mechanical stress caused by resin coating of energy trapped resonators.

	K _p (%)			Δf (kHz)		
	Before aging	After aging		Before coating	After coating	
$0.05Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3 - 0.47PbTiO_3 - 0.48PbZrO_3$	70.0	68.2	-2.6%	601	604	+0.5%
$Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3 + 1.0wt\% Nb_2O_5$	68 ~ 70	52 ~ 55	-19 ~ -26	680	500	-26

3-5-4 周波数の温度係数

-20 から 80 °C の温度範囲での共振周波数および反共振周波数の温度特性を測定し、それぞれの温度係数 C_{fr} 、 C_{fa} (ppm/°C) を次式より算出した。

$$C_f = (f_{max.} - f_{min.}) / (100 \cdot f_{20}) \dots\dots (3-1)$$

ここで C_f は周波数温度係数、 $f_{max.}$ 、 $f_{min.}$ は周波数の最大および最小値、 f_{20} は 20 °C での周波数値である。

組成比 z と周波数の温度係数の関係を図 3-7 に示した。 $z = 0.45 \sim 0.51$ の広い範囲で周波数の温度特性の良い組成が見出せた。また α の減少および x の増加に伴って、 C_{fr} 、 $C_{fa} = 0$ となる組成付近での温度係数曲線の傾きは小さくなることとわかる。これはセラミックスの結晶粒径に影響を与える $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$ 量とも関係し、第 3 成分量が増えると粒径が小さくなると共に、温度係数の曲線の傾きも小さくなる。

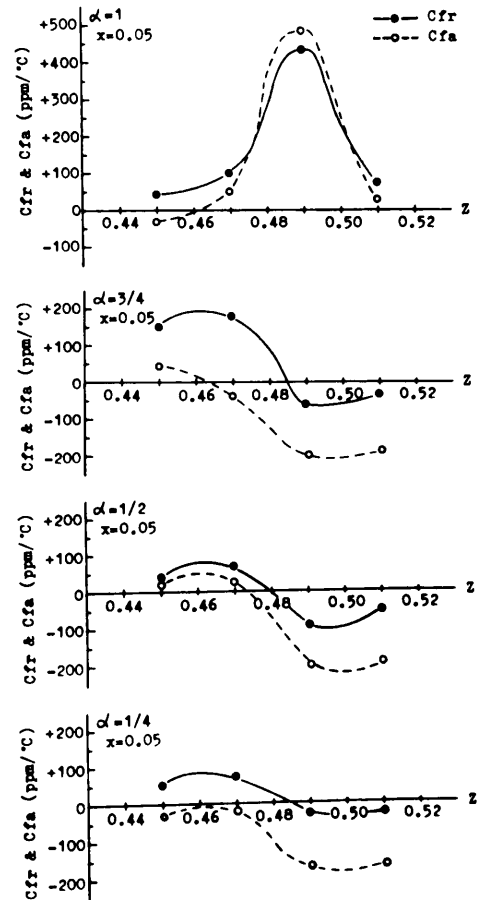


Fig.3-7 Temperature coefficients of resonant and antiresonant frequencies C_{fr} , C_{fa} near M.P.B. with α and z as a parameter.

3-6 結 言

第 3 成分を $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3$ とする $Pb(Sn_\alpha Sb_{1-\alpha})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ 系圧電セラミックスでは、その生成過程において反応中間相として酸素欠陥をもつ立方晶パイロクロア化合物 $Pb_2Sn_{2\alpha}Sb_{2-2\alpha}O_{7-\alpha}$ が生成し、これがセラミックスの粒成長を抑制する。またセラミックスの結晶粒径が小さいほど、周波数温度特性の良いものが得られることがわかった。

この 3 成分系は機械的品質係数 Q_m の小さいいわゆるソフト系材料であるが、従来の材料系に比べ温度安定性や機械的応力に対する安定性に優れていることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 田中哲郎 他：「圧電セラミック材料」，学献社， 110 (1973.12) .
- 2) 電子材料工業会編：「圧電セラミックスとその応用」，電波新聞社， 104 (1974.4) .
- 3) 小川，南井 他：日本特許第 995,376号，第 1,077,867号， USP 3,970,572, DE 2,458,627, GB 1,456,616.
- 4) T. Ogawa, K. Minai and K. Wakino : Proceedings of the 1 st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, 345 (1977) .
- 5) IRE Standards Committee, Proc. I. R. E.,49, 1161 (1961) .
- 6) 小川，脇野：粉体および粉末冶金，24， 123 (1977) .

第4章 Mn で変成したPb (Sn 1/2Sb 1/2) O3 - Pb Ti O3 - Pb Zr O3 系 圧電セラミックスの圧電特性について

4-1 緒 言

弾性表面波フィルタ用材料としてPb (Ti, Zr) O3 系圧電セラミックスを検討するとき、弾性表面波がセラミック表面上を伝搬する際の伝搬損失について考慮しなければならない。伝搬損失が大きければ、この損失に弾性表面波励振のための電気機械変換損失および双方向性損失 6 dBを加えた総損失、すなわち、フィルタでの挿入損失も大きくなる。

伝搬損失は結晶粒径、結晶の内部摩擦および周波数に依存すると言われており¹⁾、このうち内部摩擦による損失は一般に機械的品質係数の逆数 Q_m^{-1} と周波数 f の積で定義される。従ってPb (Ti, Zr) O3 系圧電セラミックスについても機械的品質係数 Q_m の大きい、いわゆるハード系材料がこれに適していることになる。Pb (Sn 1/2Sb 1/2) O3 - Pb Ti O3 - Pb Zr O3 系は第3章でも述べたように Q_m の低いソフト系材料であるので、この系をMn で変成したハード系材料について述べる。

4-2 Mn 変成による圧電セラミックスの ハード系材料化

Pb (Sn 1/2Sb 1/2) O3 - Pb Ti O3 - Pb Zr O3 系へのMn 添加はセラミックスのハード系材料化、すなわち Q_m の上昇だけではなく、他の特性にも影響を与える。図 4-1 に 0.05 Pb (Sn 1/2Sb 1/2) O3 - 0.47 Pb Ti O3 - 0.48 Pb Zr O3 へMn O2 を 0.4 Wt %まで²⁾ 添加したときの電気的特性の変化を示した。セラミックスの絶縁抵抗 R_I はMn O2 を 0.12 Wt %添加したとき最大値をとり、それ以上では添加量の増加と共に減少する。誘電損失 $\tan \delta$ は添加量と共に減少するが、0.36 Wt %以上では上昇傾向となる。これはMn が一部の粒界へ析出するためと考えられた。比誘電率 ϵ_r も添加量と共に減少する。

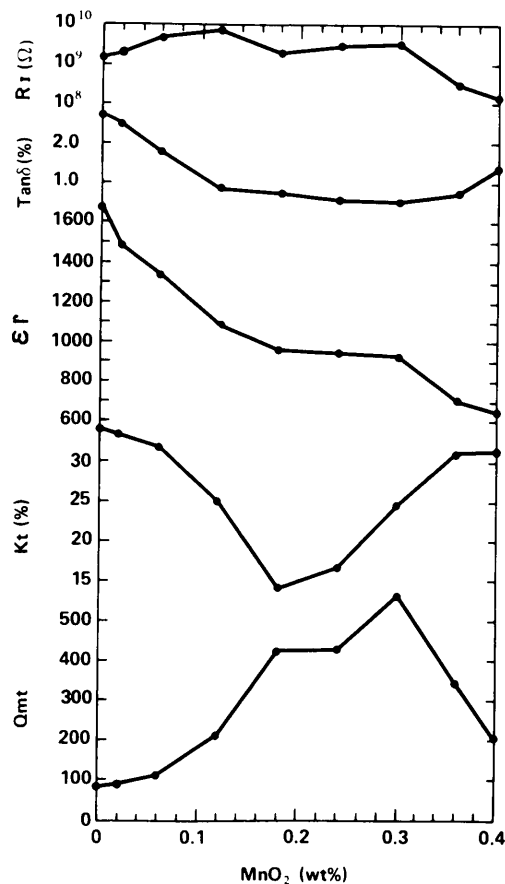


Fig.4-1 Electrical properties of Mn modified Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ piezoelectric ceramics.

厚み縦振動モードの電気機械結合係数 K_t は MnO_2 量が 0.18 ~ 0.24 Wt % で極小値をとるが、機械的品質係数 Q_{mt} は 0.3 Wt % で最大値となる。これらの結果から MnO_2 添加量として K_t が大きな値をとる 0.4 Wt % を選んだ。

4-3 試料の作成

$Pb(Ti, Zr)O_3$ 系で $PbTiO_3$ と $PbZrO_3$ との Ti/Zr 組成比率を広範に変えた組成について調べた。すなわち、主成分を $xPb(Sn\frac{1}{2}Sb\frac{1}{2})O_3 - yPbTiO_3 - zPbZrO_3$ と表わしたとき、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.10 \sim 0.95$ 、 $z = 0 \sim 0.85$ に相当する素原料混合物に、副成分として 0.4 Wt % の MnO_2 を添加したものを約 800 °C で仮焼後、有機バイндаとともに粉碎・混合した。次に 1 辺 20 mm、厚さ 1 mm の正方形板、および直径 20 mm、厚さ 1 mm の円板に加圧成形し、鉛雰囲気下 1200 °C 前後で 2 時間焼成した。得られたセラミックスは、3-2 と同じ方法で分極処理後、電気的特性の測定等を行なった。

4-4 X 線回折

この系で Ti/Zr 組成比率に対する格子定数の変化を図 4-2 に示す。各定数は金属ケイ素を内部標準として正方晶系側は (200)、(002) 回折線より、菱面体晶系側は (222)、($\bar{2}\bar{2}\bar{2}$) 回折線より求めた。この系の M. P. B. は $PbZrO_3$ mol % ($PbTiO_3$ mol % + $PbZrO_3$ mol % = 100 mol % としたとき) で 47.5 ~ 50.5 mol % の間にある。軸比 c/a は M. P. B. 付近で急激に小さくなり、正方晶系側での等軸換算値 $(a^2 \cdot c)^{1/3}$ と菱面体晶系側での a とはよく対応し、同一直線上にある。

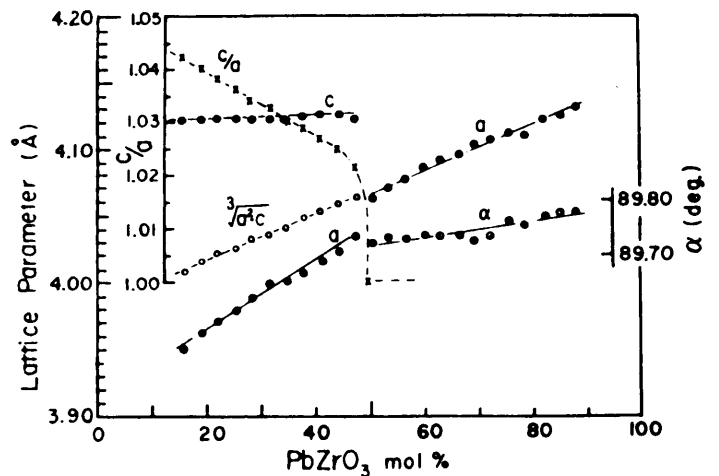


Fig.4-2 Lattice parameter vs. composition.

4-5 誘電・圧電特性

分極処理前後での比誘電率 ϵ_r 、誘電損失 $\tan \delta$ と組成比 ($PbZrO_3$ mol %) との関係を図 4-3 に示す。分極処理後の ϵ_r は正方晶系側で若干上昇するかほとんど変化し

ないが、菱面体晶系側では大きく減少する。一方、 $\tan \delta$ は全領域で減少する。図 4-4 に正方形板の辺振動モードでの電気機械結合係数 K 、機械的品质係数 Q_m を示す。 K は正方晶系側より菱面体晶系側の方が組成に対する変化率が小さい。 Q_m は M. P. B. 付近で極小となるが、菱面体晶系側では大きな値をとる。

4-6 周波数定数の測定

周波数定数は圧電素子の共振周波数と素子寸法、例えば正方形板の場合は辺長さに相当、を乗じたもので単位は $\text{Hz} \cdot \text{m}$ あるいは m/s で表わされる。この定数はバルク波速度の $1/2$ に相当する。

周波数定数の組成、温度に対する依存性を調べることは、バルク波速度や弾性表面波速度の温度特性の良い組成を見出す上で不可欠である。

円板の拡がり振動モードの共振周波数温度特性 ($f_r - T$ 特性) は、すでに $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{MnO}_2$ 系圧電セラミックスについて報告されている³⁾。 $f_r - T$ 特性より得られる共振周波数温度係数 C_{fr} ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) は (3-1) 式より求まる。

図 4-5 にこの系での C_{fr} 、 C_{fa} の Ti / Zr 組成比率による変化を示す。正方形板辺振動モード、すなわち、縦波では零温度係数が得られる組成は正方晶系側 PbZrO_3 mol % で 40 mol % 付近に 1 点、

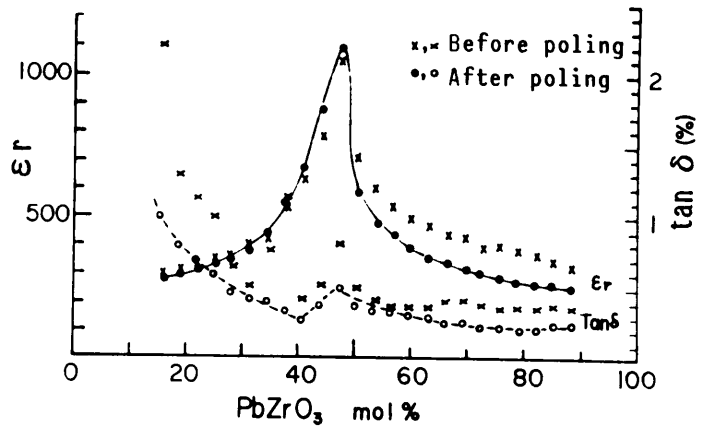


Fig.4-3 ϵ_r and $\tan \delta$ vs. composition.

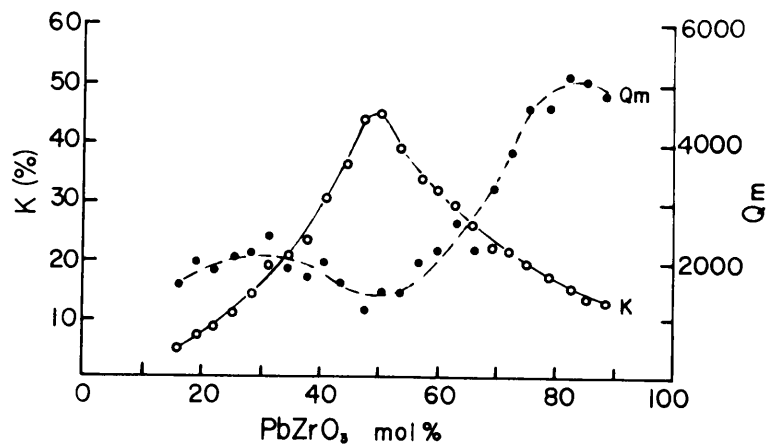


Fig.4-4 K and Q_m vs. composition.

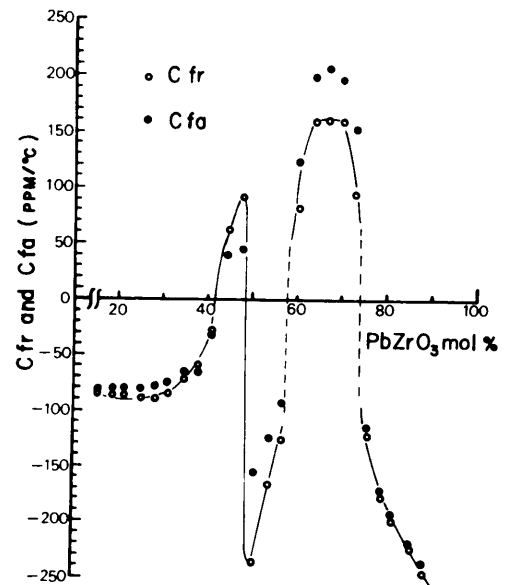


Fig.4-5 C_{fr} and C_{fa} vs. composition.

M. P. B. 付近に1点存在する。

図 4-6 は周波数定数 f_c の Ti / Zr 組成比率依存を示したもので、M. P. B. 付近で急激に小さくなっている。図 4-7 は正方形板辺振動モードより求めた周波数定数 f_c - 組成 (Pb Zr O₃ mol %) - 温度 T の関係を3次元的に示したものである。

f_c - T 特性は2つの相転移、M. P. Bと菱面体晶系内強誘電性低温安定相FR (LT)、高温安定相FR (HT) 間の相転移の影響を大きく受けている。正方晶系側ではM. P. B. に近づくにつれ、 f_c - Tの直線性が悪くなる。他方、菱面体晶系側では相内のFR (LT) - FR (HT) 転移により f_c - Tは溝を形成し、M. P. B. に近づくにつれこの溝は低温側に移行し、M. P. B. による溝と合流する。この2つの相転移間の組成では、複雑な f_c - T 特性を示す。

図 4-8 はPb (Sn 1/2 Sb 1/2) O₃ を第2あるいは第3成分としたPb Ti O₃ 近傍組成およびLi Nb O₃ 単結晶の f_r - T 特性を $\Delta f_r = 100 (f_r - f_{r20}) / f_{r20}$ (f_{r20} は 20 °Cでの共振周波数) で示したものである。

Li Nb O₃ 単結晶のようにキュリー温度が 1210 °Cと十分高いものは、そのバルク波速度は単一相中では温度上昇とともに単調に減少する。⁶⁾ 一方、Pb Zr O₃ mol % が 0 mol %

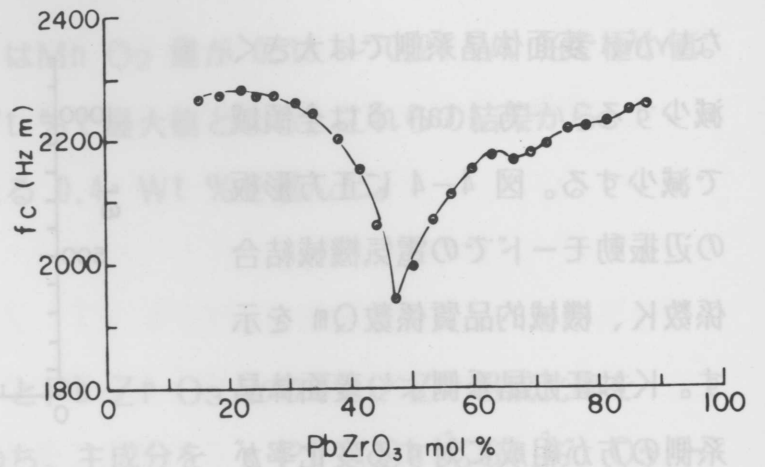


Fig.4-6 Frequency constant vs. composition.

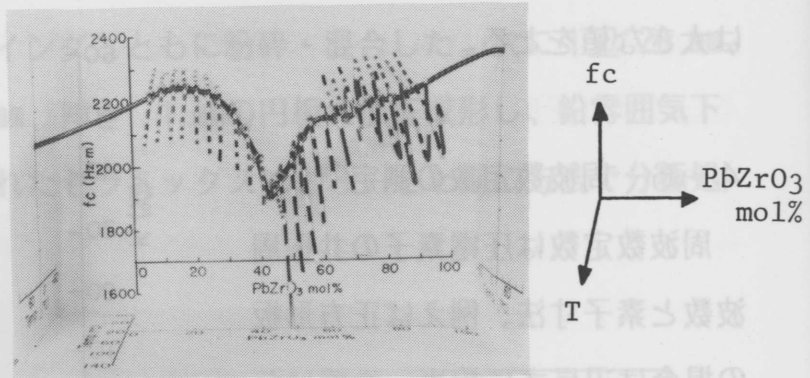


Fig.4-7 Three dimensional expression; frequency constant f_c - composition (PbZrO₃ mol%) - temperature T.

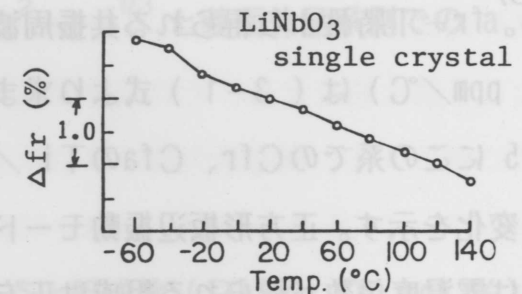
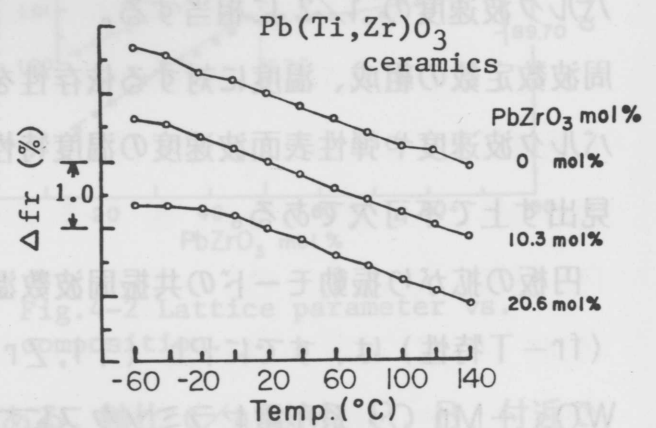


Fig.4-8 f_r vs. temperature.

($0.05 \text{ Pb} (\text{Sn} \frac{1}{2} \text{Sb} \frac{1}{2}) \text{O}_3 - 0.95 \text{ PbTiO}_3 + 0.4 \text{ Wt \% MnO}_2$) では LiNbO_3 単結晶の $f_r - T$ 特性と同様に単純減少の直線であるが、 PbZrO_3 mol % が $10 \sim 20 \text{ mol \%}$ と PbZrO_3 側に近づくにつれ、低温度側で $f_r - T$ 特性は直線からずれ上に凸の曲線になってくる。これは図 4-5 に示したように M. P. B. の影響と考えられた。以上のことから $f_r - T$ 特性を改善するためには、利用する組成域近傍に f_c 、すなわち、バルク波速度や弾性表面波速度に影響を与えるような相転移が存在する組成を選ぶことが必要である。この場合後述するように相転移領域幅、振動モードによる f_c の絶対値差や f_c の温度特性についても十分考慮すべきである。

4-7 M. P. B. 近傍での周波数定数の変化

図 4-9 は M. P. B. 付近での正方形板辺振動、円板の拡がり振動の各振動モードについて f_c を測定した結果である。 f_c は振動モードによりその値は異なり、また組成に対する f_c の変化率も違うが、 f_c の極小値の組成は $\text{PbZrO}_3 \text{ mol \%}$ で 48.5 mol \% と一致する。

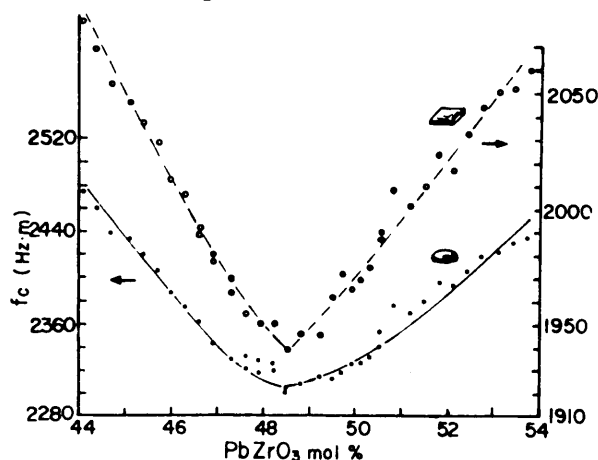


Fig.4-9 Frequency constant vs. composition near M.P.B..

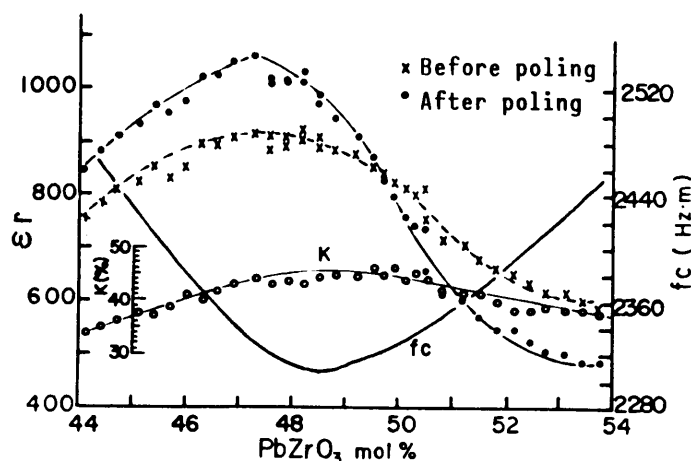


Fig.4-10 ϵ_r vs. composition near M.P.B..

4-8 M. P. B. 近傍組成での正方晶系相と菱面体晶系相の混晶比率

M. P. B. 近傍組成での比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 K 、周波数定数 f_c と正方晶系相 FT 、菱面体晶系相 FR の混晶比率との関係を調べた。図 4-10 は M. P. B. 付近での分極処理前後の ϵ_r および K 、円板の拡がり振動モードでの f_c を示したもので、 ϵ_r の極大値の組成は f_c の極小値の組成と一致せず、 PbTiO_3 側へ約 1 mol \% ずれているが、 K の極大値の組成と f_c の極小値の組成はほぼ一致している。 ϵ_r の極大値の組成と K の極大値 (f_c の極小値) の組成のずれについてはすでに指摘されているが、⁷⁾ その原因は明らかにされていない。図 4-11 は ϵ_r 、 K の逆数 $1/\epsilon_r$ 、 $1/K$ を組成

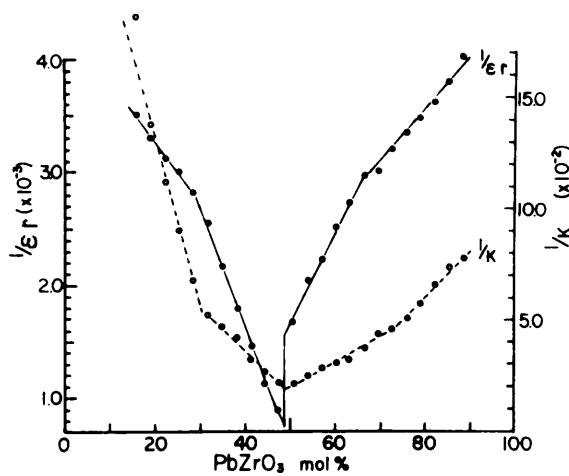


Fig.4-11 $1/\epsilon_r$ and $1/K$ vs. composition.

に対してプロットしたものである。 $1/K$ は M. P. B. 付近で正方晶系側から菱面体晶系側へ連続的に変化するが、 $1/\epsilon_r$ は不連続になる。図 4-12 は分極処理前後の $1/\epsilon_r$ と組成との関係を示したもので、破線および一点

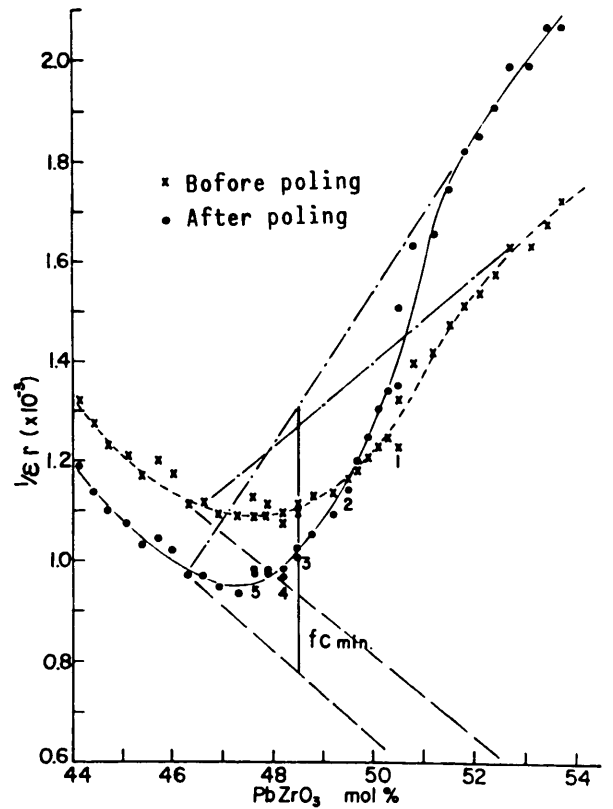


Fig.4-12 $1/\epsilon_r$ vs. composition near M.P.B..

鎖線はそれぞれ正方晶系側、菱面体晶系側からの外挿線である。この外挿線は正方晶系、菱面体晶系各相が単独で存在すると考えた場合に対する $1/\epsilon_r$ の変化を表わすものである。この線の組成域は正方晶系、菱面体晶系各 2 相の混晶領域に相当し、その組成域幅は $PbZrO_3$ mol % で 6~7 mol % にわたっている。すでに述べた ϵ_r 、 K の極大値の組成の不一致は $1/\epsilon_r$ の正方晶系側、菱面体晶系側からの 2 本の外挿線が M. P. B. 付近で一致しないことに原因がある。すなわち両相が混晶として存在することからきているものと考えられる。

次に M. P. B. 近傍組成での FT-FR 相混晶比率を求める。一般に混合物の ϵ_r に関しては (4-1) 式のような対数関係式が成立する。

$$\log \epsilon_r = x \log \epsilon_1 + (1-x) \log \epsilon_2 \dots\dots (4-1)$$

ここで ϵ_r は正方晶系・菱面体晶系混合相の比誘電率、 ϵ_1 、 ϵ_2 は正方晶系相および菱面体晶系相の比誘電率、 x は正方晶系相の混晶比率をそれぞれ表わす。図 4-12 の外挿線より各相が単独に存在したときの ϵ_1 、 ϵ_2 を求め、 ϵ_r には実測値を (4-1) 式に代入すると、正方晶系相の混晶比率 x を求めることができる。図 4-13 は x と組成の関係を示したもので、これらから FT-FR 相混晶比率の両者相等しい組成が fc の

極小値の組成、すなわち、Kの極大値の組成に一致することがわかり、このことは分極処理の有無にも無関係である。従って、M. P. B. 領域幅として各2相混晶領域幅は6~7 mol%であり、その中心がfcの極小値の組成と考えることができる。この領域での(200)、(002)および(222)、(2̄2̄)のX線回折パターンを示したのが図4-14である。このうち菱面体晶系相、正方晶系相の典型的なX線回折パターンとしてNo.1、5が挙げられる。X線回折パターンによるM. P. B. 混晶領域幅は約3 mol%で1/εrの外挿線から求められた領域幅6~7 mol%の約1/2に見積られる。

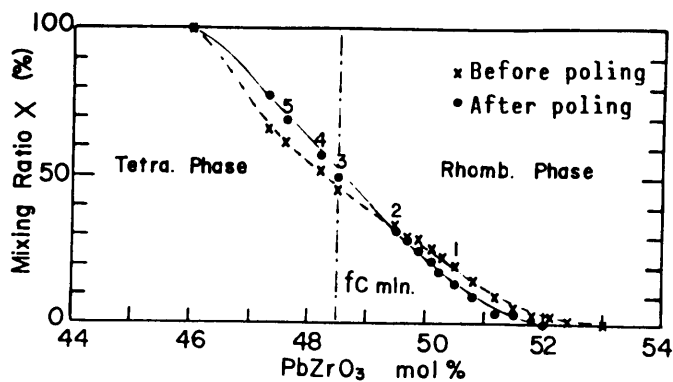


Fig.4-13 Mixing ratio of tetragonal and rhombohedral phase.

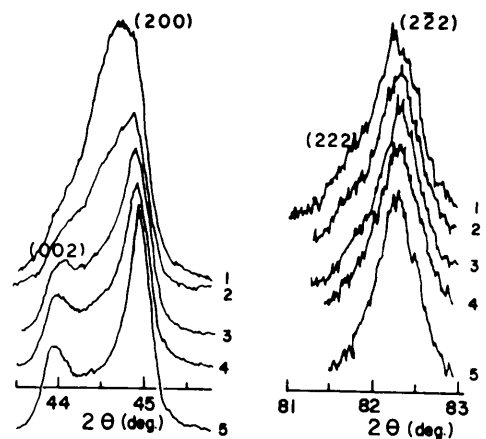


Fig.4-14 X-ray diffraction patterns of Pb(Ti,Zr)O3 near M.P.B..

4-9 結 言

弾性表面波フィルタ用材料として、 $\text{Pb}(\text{Sn} \frac{1}{2}\text{Sb} \frac{1}{2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 \wedge \text{MnO}_2$ を0.4 Wt%添加した系は、Qmの大きないわゆるハード系材料である。この材料系でTi/Zr組成比率を広範に変えて、その誘電・圧電特性を明らかにした。特に弾性表面波速度の温度特性と同様の傾向を示す周波数定数の温度特性を測定した結果、強誘電性正方晶系相FTと菱面体晶系相FRの相境界であるM. P. B. および菱面体晶系内低温安定相FR(LT)と高温安定相FR(HT)間の相境界が、温度特性に大きな影響を及ぼしていることがわかった。このことから周波数定数温度特性を改善するためには、周波数定数に影響を与えるような相転移が存在する組成を選ぶことが必要である。またこのとき同時に相転移領域幅、振動モードによる周波数定数の絶対値の差や温度特性も考慮に入れなければならない。

次にM. P. B. 付近の比誘電率、周波数定数を測定した結果、周波数定数の極小組成は振動モードによらず一定で、さらにその組成で正方晶系、菱面体晶系各2相の混晶比率がほぼ1対1であった。この組成をM. P. B. 領域の中心の組成と考えることができた。

参考文献

- 1) 実吉 他：「超音波技術便覧」，日刊工業新聞社，1669 (1966) .
- 2) 小川 他：日本特許第 1,028,188号.
- 3) H. Banno et al. : Japan. J. Appl. Phys. 6, 954 (1967) .
- 4) B. Jaffe et al. : "Piezoelectric Ceramics" , Academic Press, 136 (1971) .
- 5) C. Michel et al. : Solid State Commun., 7, 865 (1969) .
- 6) 例えば宇野 他訳：「キッテル第3版固体物理学入門（上）」，丸善，116 (1968) .
- 7) 九門 他：チタバリ研究会資料，X I X - 109 - 759 (1970) .
- 8) W. Wersing : Ferroelectrics , 7, 163 (1974) .

第5章 Pb (Sn $\frac{1}{2}$ Sb $\frac{1}{2}$) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ - Mn O₂ 系 圧電セラミックスの弾性表面波特性

5-1 緒 言

機械的品質係数 Q_m の大きいPb (Ti, Zr) O₃系圧電セラミックスのTi / Zr組成比率を広範に変えたときの誘電・圧電特性については、第4章で検討した。弾性表面波用圧電基板としては、1-2でも述べたように、低い比誘電率 ($10 < \epsilon_r < 1000$) で弾性表面波励振の電気機械結合係数が大きく ($K_s \geq 15\%$)、弾性表面波速度温度特性の良い ($C_{fo} \cdot SAW \leq 25 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) 組成のものが必要である。

このためPb (Sn $\frac{1}{2}$ Sb $\frac{1}{2}$) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ - Mn O₂系圧電セラミックスについて弾性表面波用圧電基板という観点に立って検討した。

5-2 誘電特性

弾性表面波フィルタ用材料として、Pb (Ti, Zr) O₃系圧電セラミックスについてはすでに幾つかの報告がある。^{1), 2)}これらの組成では弾性表面波速度温度係数は小さいが、その比誘電率 ϵ_r が600 ~ 800と比較的大きな値をもつ。従って、弾性表面波フィルタ用圧電基板として用いる場合、同一IDTパターンでは ϵ_r が大きいほど素子の静電容量 C は大きくなる。素子インピーダンス Z は角周波数 ω あるいは周波数 f と次のような関係がある。

$$Z = 1 / (\omega C) = 1 / (2\pi f C) \dots\dots (5-1)$$

すなわち、同一周波数の場合、(5-1)式より、 C が大きくなると Z が小さくなる。このため素子インピーダンスが外部回路、通常TV-P I F用フィルタ回路の50 Ω あるいは75 Ω より小さくなり、インピーダンスのミスマッチングによる損失が生じる。また高周波になるほど Z が小さくなり、フィルタの通過帯域外、特に周波数の高い側での減衰量がとれなくなる。

図5-1はPb (Sn $\frac{1}{2}$ Sb $\frac{1}{2}$) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ - Mn O₂系での比誘電率 $\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$ 、 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ および素子インピーダンスに逆相関のある $(\epsilon_{11}^T \cdot \epsilon_{33}^T)^{1/2} / \epsilon_0$ ³⁾と組成との関係を示したものである。後述するように -20 ~ 80 $^\circ\text{C}$ 間での弾性

表面波速度温度係数が $50 \text{ ppm} / ^\circ\text{C}$ 以下の組成は正方晶系組成 (I 組成)、M. P. B. 組成付近 (II 組成) および菱面体晶系組成 (III 組成) がある。各組成での $(\epsilon_{11}^T \cdot \epsilon_{33}^T)^{1/2} / \epsilon_0$ は I 組成で $700 \sim 800$ 、II 組成で 1100 前後、III 組成で 400 前後である。従って、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系では $(\epsilon_{11}^T \cdot \epsilon_{33}^T)^{1/2} / \epsilon_0$ の最も小さい III 組成付近が素子のハイインピーダンス化には有利である。図 5-2 に I 組成 ($\text{Pb Zr O}_3 \text{ mol \%} = 42 \text{ mol \%}$) と III 組成 ($\text{Pb Zr O}_3 \text{ mol \%} = 63 \text{ mol \%}$) の ϵ_r の温度特性を示す。キュリ-温度は ϵ_r のピーク値温度よりそれぞれ 320°C 、 280°C である。I 組成に比べ III 組成の方が ϵ_r の温度変化率は大きい、 180°C までの ϵ_r は小さい。

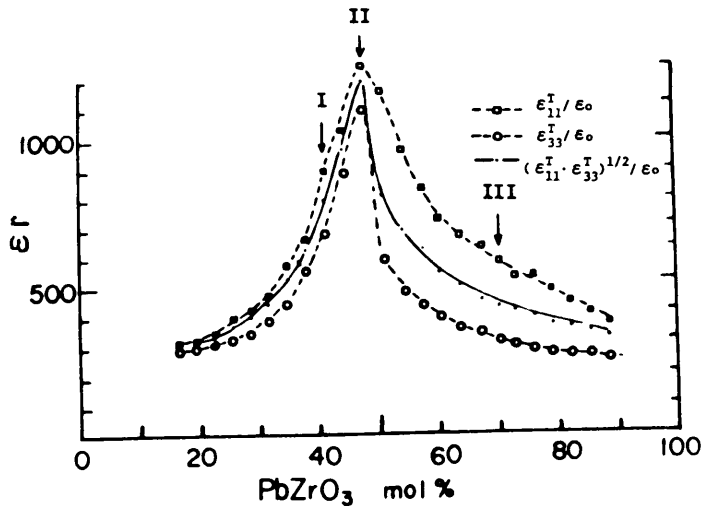


Fig.5-1 Relative dielectric constant vs. composition.

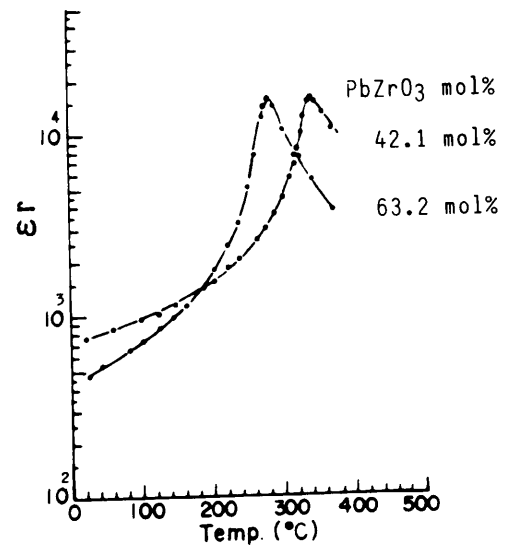


Fig.5-2 ϵ_r vs. composition.

5-3 圧電特性

5-3-1 電気機械結合係数および機械的品質係数

イギリスの物理学者レイリー卿は 1885 年半無限弾性体の表面には、これに沿って伝わる波が存在しうることを理論的に求めた。これが今日、レイリー波と名づけられている弾性表面波である。⁴⁾ レイリー波は縦波と横波という振舞いからみれば、これらが表面という境界条件 (表面上で応力零) のため、互いに錯綜し合ってきた波ということになる。すなわち、この弾性表面波は縦波 (P 波) 成分と表面に垂直な変位をもつ横波 (SV 波) 成分とを含んでいる (P+SV) 形の波である。

縦波、横波各モードと組成の関係を明らかにするため、それぞれを代表する共振子を作成した。縦波モードとしては円板の拡がり振動、横波モードとしては、面内に平行に分極処理した厚みすべり振動をする各共振子である。

図 5-3 に円板の拡がり振動、厚みすべり振動での電気機械結合係数 $K_D \cdot K_{15}$ 、機械的品質係数 $Q_{MP} \cdot Q_{M15}$ と組成の関係を示す。 K_D と K_{15} を比べれば、菱面体晶系側での

差が著しく、 K_p は $PbZrO_3$ 近傍組成に近づくとつれ、単調に減少していくが、

K_{15} は 40 % と大きな値を保つ。弾性表面波励振の電気機械結合係数 K_s と組成の関係を 図 5-4 に示す。 K_s は素子基板上の弾性表面波伝搬路に導電性金属層をのせた場合との⁵⁾ せない場合の音速差 ΔV_s をもとに次式より求めた。⁶⁾

$$\begin{aligned} \Delta V_s / V_\infty &= (V_m - V_\infty) / V_\infty \\ &= 1 - (1 + K_s^2)^{1/2} \approx -K_s^2 / 2 \dots\dots (5-2) \end{aligned}$$

ここで V_∞ は伝搬路に導電性金属層をのせない場合の弾性表面波速度、 V_m は伝搬路に導電性金属層をのせた場合の弾性表面波速度である。菱面体晶系側では K_s は組成に対してほとんど変わらず、一定値の約 16 % をとる。この様子は 図 5-3 の K_{15} の組成依存性に類似しており、このことから弾性表面波は横波成分が強い振動モードであるといえる。

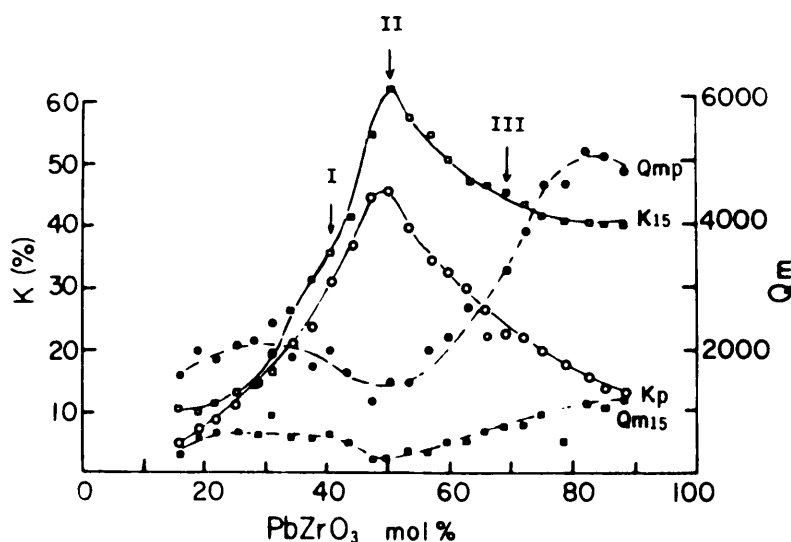


Fig.5-3 K and Qm vs. composition.

一般に結晶の内部摩擦 Q_m^{-1} と弾性表面波の伝搬損失の間には、正の相関があるといわれており、 Q_m の⁷⁾ 大きい組成が弾性表面波素子用材料としては有利となる。この組成系では 図 5-3 に示すように、正方晶系側での Q_{mp} は最大 2000、菱面体晶系側では 5000 に達している。また Q_{m15} も Q_{mp} とほぼ同傾向を示すが、その値は 1/5 程度である。

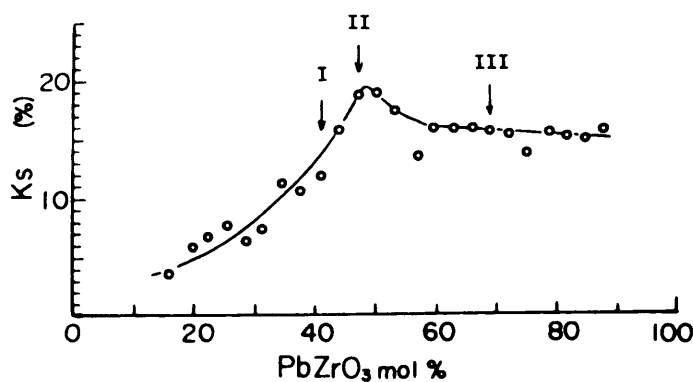


Fig.5-4 K_s vs. composition.

以上の結果より $Pb(Ti, Zr)O_3$ 系では菱面体晶系の III 組成は K_s も大きく、弾性表面波の伝搬損失も小さい、弾性表面波素子用圧電基板として適した組成と結論づけられた。

5-3-2 周波数定数の組成依存

弾性表面波速度と同一傾向をもつ正方形板辺振動の周波数定数 fc と組成の関係

(図 4-6) より、組成変動による fc のバラツキ幅はⅠ組成が最も大きく、Ⅱ、Ⅲ組成では小さい。さらに弾性表面波速度はⅡ組成よりもⅢ組成の方が1割程度大きく、同一周波数のフィルタを得るためには、Ⅲ組成の方が電極幅が大きくなり、電極形成上有利である。

5-4 弾性表面波速度の温度特性

4-6でも述べたようにバルク波音速の $1/2$ に相当する周波数定数は結晶の相転移に大きな影響を受ける。円板の拡がり振動モードの共振周波数 fr は次式で与えられる。⁸⁾

$$fr = (F/2d) (1/(\rho s_{11}^E))^{1/2}$$

$$F(\sigma) = (2K/\pi) (1-\sigma^2)^{-1/2} \dots\dots (5-3)$$

ここで d は円板の直径、 ρ は密度、 s_{11}^E は電界が一定のときの弾性コンプライアンス、 σ はポアソン比 ($-s_{12}^E/s_{11}^E$) で K は方程式 $K J_0(K) - (1-\sigma) J_1(K) = 0$ ($J_0(K)$ 、 $J_1(K)$ は Bessel 関数) の根である。

従って fr の温度係数 $(1/fr)(dfr/dT)$ は、

$$(1/fr)(dfr/dT) = (1/F(\sigma))(dF(\sigma)/d\sigma)$$

$$\times ((1/s_{12}^E)(ds_{12}^E/dT) - (1/s_{11}^E)(ds_{11}^E/dT))\sigma$$

$$- (1/(2s_{11}^E))(ds_{11}^E/dT) + \alpha/2 \dots\dots (5-4)$$

で表わせる。ここで α は分極軸方向の線膨脹係数である。Pb(Ti,Zr)O₃ 系セラミックスでは σ は 0.2~0.35 をとるので $(1/F(\sigma))(dF(\sigma)/d\sigma)$ は 0.5~0.7 となり、また α は $10^{-6}/^\circ\text{C}$ と数 ppm オーダーなので、その寄与を無視すると $\sigma = 0.3$ のとき近似的に、

$$(1/fr)(dfr/dT) \doteq (0.2/s_{12}^E)(ds_{12}^E/dT)$$

$$- 0.7(1/s_{11}^E)(ds_{11}^E/dT) \dots\dots (5-5)$$

となる。すなわち (5-5) 式より円板の拡がり振動モードの共振周波数温度係数は弾性コンプライアンス s_{11}^E 、 s_{12}^E の温度係数に依存することになる。

一般に弾性定数は結晶の相転移前後で大きく変化する。Pb (Ti, Zr) O₃ 系ではすでに述べたように強誘電性正方晶系相 FT、菱面体晶系相 FR 間の M. P. B. および菱面体晶系内低温安定相 FR (LT)、高温安定相 FR (HT) 間の相転移がある。従って、弾性表面波速度温度特性を改善する場合、弾性定数が大きく変わるこれら相転移を積極的に利用する必要がある。

図 5-5 はこの系での弾性表面波速度温度係数 $C_{fo} \cdot SAW$ 、拡がり振動共振周波数温度係数 $C_{fr} \cdot p$ および厚みすべり振動共振周波数温度係数 $C_{fr} \cdot 15$ と Ti / Zr 組成比率、すなわち、Pb Zr O₃ mol % との関係を示す⁹⁾。すでに kHz フィルタ用組成として利用されている I、II 組成あるいは MHz フィルタ用組成としての II 組成の他に菱面体晶系内 III 組成付近で弾性表面波速度の零温度係数が得られた。I、II 組成では図 4-7 で述べたように M. P. B. が弾性定数に影響を与え、拡がり振動で代表される縦波モードおよび厚みすべり振動の横波モードの音速の温度係数が小さくなっている。一方、III 組成は両振動モードともその温度係数が大きく、これは菱面体晶系内低温安定相 FR (LT) と高温安定相 FR (HT) 間の相転移によるものである。

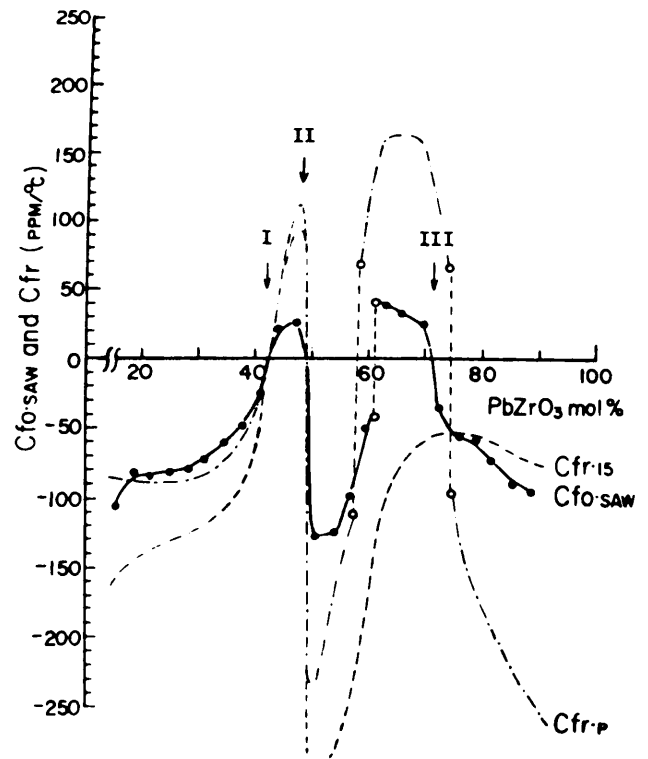


Fig.5-5 $C_{fo} \cdot SAW$ and C_{fr} vs. composition.

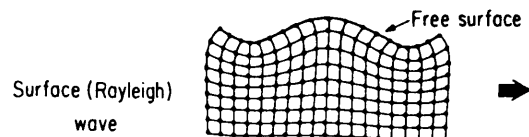


Fig.5-6 Schematic picture showing SAW propagation.

I、II 組成で縦波および横波モードが温度に対してほぼ同じ様に変化し、III 組成でその変化様子が異なるのは次のような理由によるものと考えられる。I、II 組成は温度によらず組成のみで決まる M. P. B. の近傍組成であるため、周波数温度特性の測定温度範囲

(-20 ~ 80 °C間)をこの相転移が横切ることなく、両振動モードに与える影響は同じであると考えられる。他方、Ⅲ組成では菱面体晶系内FR(LT) - FR(HT)相転移が測定温度範囲内に存在するため、各振動モードが大きく影響を受ける。その影響度は図5-5より縦波モードの方が横波モードに比べ大きい。

Ⅲ組成で弾性表面波速度温度係数の小さなものが得られる理由について検討した。

図5-6は弾性表面波伝搬の様子を示したもので、ある時刻における各格子点の位置を黒丸、波の進行方向を矢印で示した。弾性表面波の進行方向に対する格子点の運動は楕円軌道を描くので、弾性表面波を縦波(拡がり振動)モードと横波(厚みすべり振動)モードに分けて考えることができる。

図5-7にⅢ組成付近での拡がり振動・厚みすべり振動両モードの共振周波数の温度変化 $\Delta fr \cdot p$ 、 $\Delta fr \cdot 15$ を示す。弾性表面波を縦波と横波の合成波と考えた場合、弾性表面波フィルタの中心周波数変化より求めた弾性表面波速度変化 $\Delta f_0 \cdot SAW$ は丁度、両者を合成した変化をするだろうことが予測される。事実、実測してみると図5-7の実線のようになる。

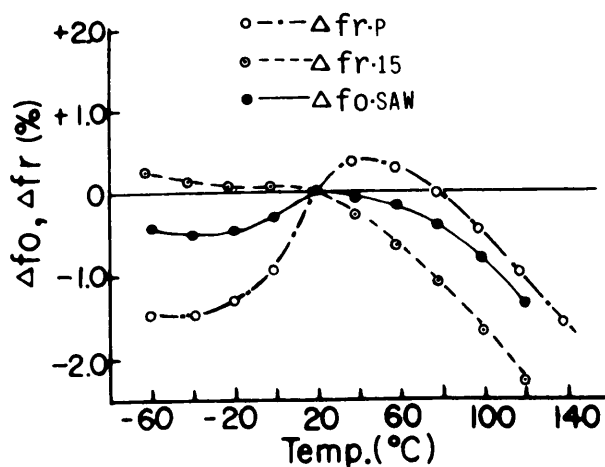


Fig.5-7 Dependence of bulk wave and SAW modes on temperature near III composition.

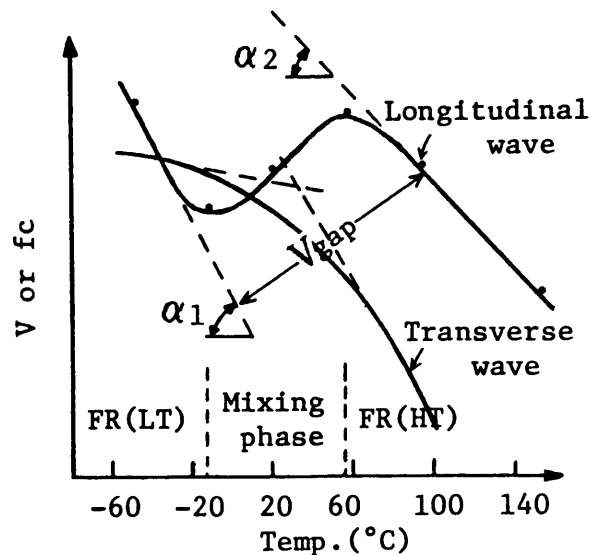


Fig.5-8 Velocity gap V_{gap} and variation of velocity α_1 , α_2 of bulk wave against temperature in FR(LT)-FR(HT) phase transition.

Ⅲ組成付近で縦波・横波モードの温度変化が互いに打ち消し合うのは、菱面体晶系内FR(LT)、FR(HT)間の相転移に原因がある。すなわち、この2相間で縦波・横波各速度ギャップ V_{gap} や各相での温度による速度変化率 α_1 、 α_2 が異なるからである(図5-8)。このように菱面体晶系内FR(LT) - FR(HT)相転移により弾性表面波速度温度係数が改善される点については、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ 系セラミックス全般について確認された。¹¹⁾

5-5 菱面体晶系内FR (LT) - FR (HT) 相転移について

Pb (Ti, Zr) O₃ 固溶体の相図 (図 1-2) において強誘電性菱面体晶系には2つの相FR (LT)、FR (HT) を含むが、両者の構造はFR (LT) 相が超格子構造をとる点を除いて、きわめて類似している。X線および中性子線構造解析による結晶構造は次のように報告されている。¹²⁾ FR (HT) 相の構造はPb (Ti_{0.42} Zr_{0.58}) O₃ の組成につき決められた。空間群R 3m、a = 4.07 Å、α = 89° 39' で立方対称のときに比べTi - Zr イオンはPb イオンに相対的に 0.097 Åだけ [111] 方向に動いたことになる。一方、FR (LT) 相の構造はPb (Ti_{0.1} Zr_{0.9}) O₃ で行なわれ、空間群R 3c、a = 5.85 Å、α = 59° 42' で立方対称のときに比べ、Pb は 0.32 Å、Ti - Zr は 0.10 Åだけ [111] 方向にずれ、酸素は [111] 軸のまわりに 0.22 Å 回転している (図 5-9)。

ある相内を伝搬するバルク波を考えた場合、一般に温度上昇に伴って相転移が現われなければ、単一相中を伝わるバルク波速度は、温度上昇と共に単調に減少する傾向がある。他方、相転移があればその前後でのバルク波速度は急激に変化する。

FR (LT) - FR (HT) 相転移を含むⅢ組成前後での拡がり振動共振周波数

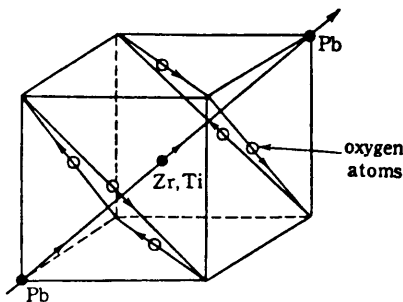


Fig.5-9 Ion displacement of Pb(Ti_{0.1}Zr_{0.9})O₃.

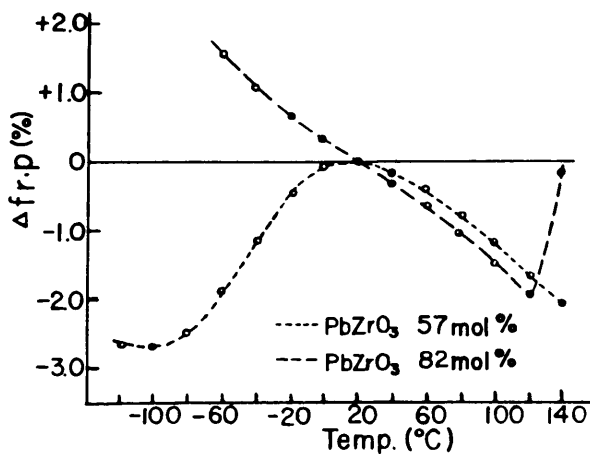


Fig.5-10 fr.p vs. temperature in FR phase.

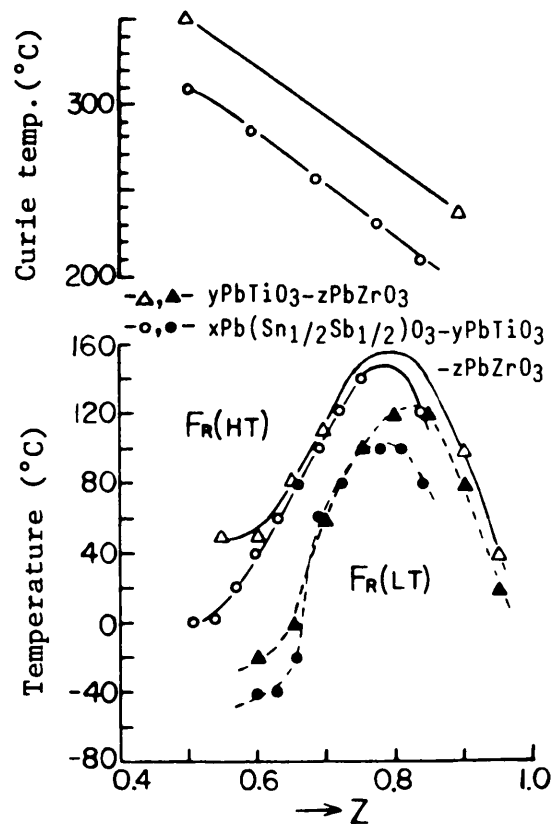


Fig.5-11 FR(LT)-FR(HT) phase transition point and curie temperature vs. composition.

(縦波モード)の温度による変化 $\Delta f_r \cdot p$ を図5-10に示した。Pb Zr O₃が57 mol %の組成ではFR(LT) - FR(HT)相転移の低温側変曲点が-100 °C、高温側変曲点が20 °C付近に現われる。Pb Zr O₃が82 mol %組成では、低温側変曲点が120 °Cに現われる。図5-11はFR(LT) - FR(HT)相転移組成付近でこのような低温側(●・▲印)、高温側(○・△印)変曲点およびキュリー温度の組成依存性を第3成分をPb(Sn^{1/2}Sb^{1/2})O₃とする系とPb(Ti, Zr)O₃系単味について示したものである。低温側、高温側変曲点間はFR(LT) - FR(HT)混晶領域であり、この領域はPb(Ti, Zr)O₃系単味に第3成分Pb(Sn^{1/2}Sb^{1/2})O₃が加わると、低温側およびPb Ti O₃側へ若干移動する。またキュリー温度はPb(Sn^{1/2}Sb^{1/2})O₃が5 mol %加わることにより約40 °C下がる。

5-6 III 組成の特徴

5-6-1 分極特性

III組成の1つとして、0.05 Pb(Sn^{1/2}Sb^{1/2})O₃ - 0.35 Pb Ti O₃ - 0.60 Pb Zr O₃ ¹³⁾へMn O₂を0.4 Wt %添加した3成分系の分極特性について調べた。試料形状は直径22 mm、厚さ1.2 mmの円板である。分極条件は60、80 °C絶縁油中で分極電圧、時間を変えて行なった。図5-12に一定電界強度で分極時間を変化させた場合、一定時間で分極電界強度を変化させた場合、それぞれの ϵ_r 、 K_p 、 f_{cp} の変化を示した。電界強度が35 kV/cmでは分極時間10分で各特性値共一定値に達する。また一定時間(30分)下では、電界強度が30 kV/cm以上で飽和する。分極温度により各飽和値に差が生じている。

5-6-2 ϵ_r 、 K_p 、 f_{cp} のヒステリシス曲線

分極処理をしていない圧電セラミックスは等方体であるが、直流電界がセラミックスに加わると、分域(ドメイン)が電界方向に回転し、自発分極が配向する。正方晶セラミックスでは電界により90°および180°回転が起こる。一方、菱面体晶セラミックスでは[111]方向に自発分極があるので90°回転ではなく、71°、109°回転が起こる(図5-13)。

N. Bra-Chaimらは正方晶セラミックスで90°および180°分域回転がヒステリシス曲線に及ぼす影響について調べた。¹⁴⁾90°回転では自発分極は図5-14に示すように、

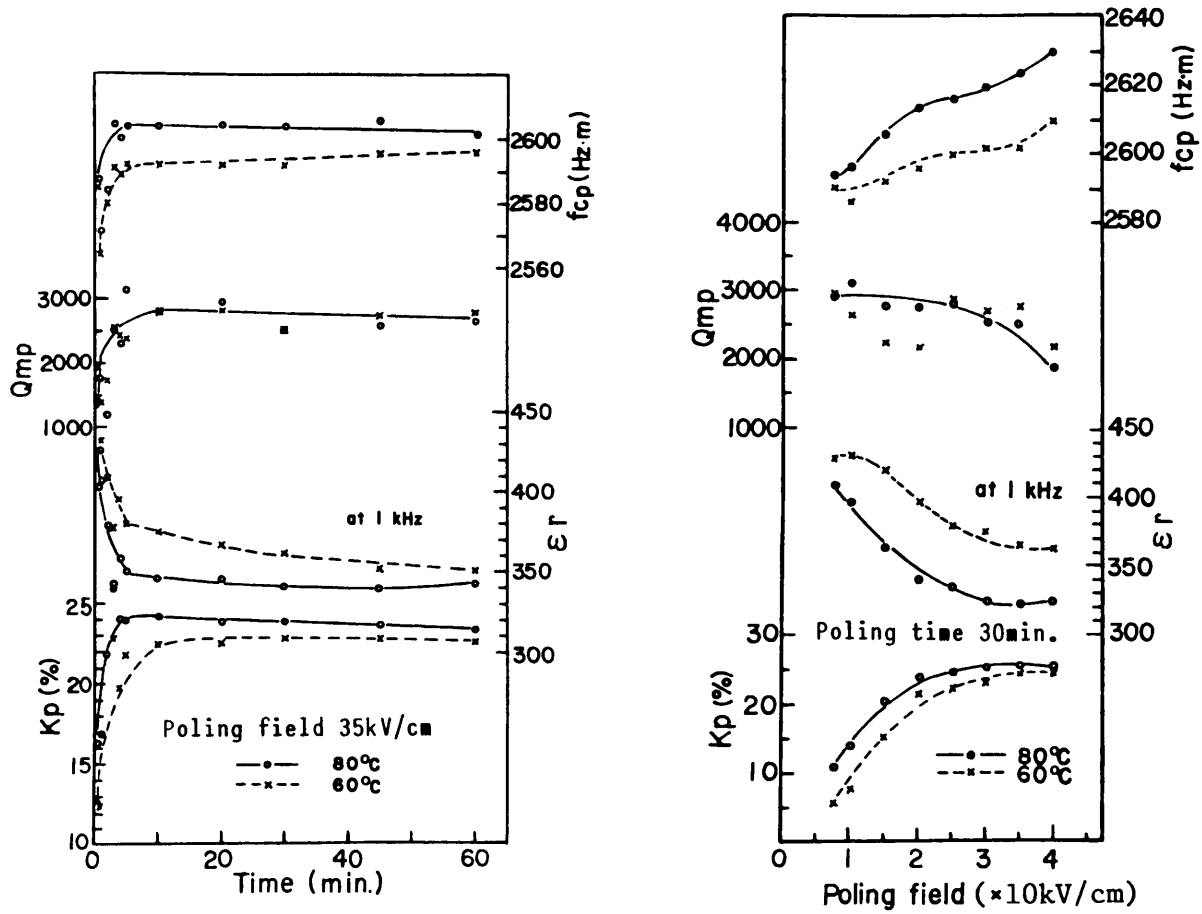


Fig.5-12 Dependence of piezoelectric constants on poling conditions.

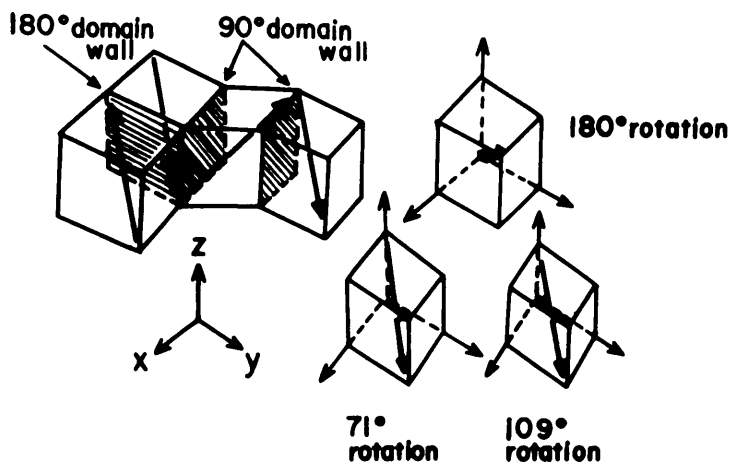


Fig.5-13 90°, 180° domain wall and 71°, 109°, 180° rotation in FR phase.

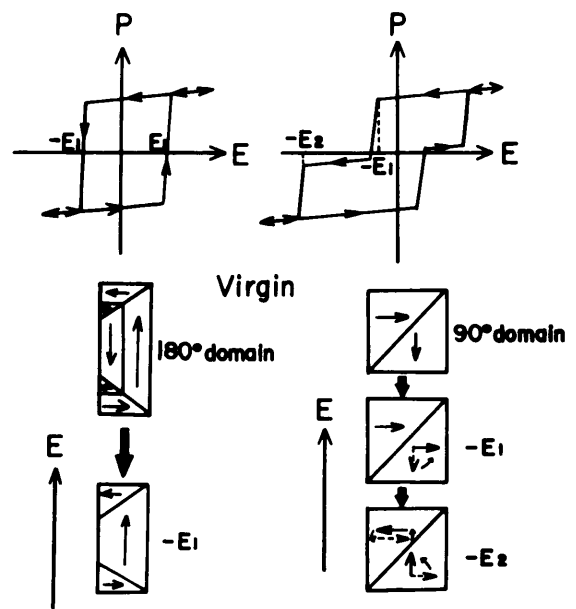


Fig.5-14 Schematic hysteresis loop of 90°, 180° domains.

2つのしきい電界 E_1 、 E_2 により反転するが、 180° 回転では E_1 のみである。さらに比誘電率 ϵ_r の直流電界依存性によれば、図 5-15 に示すように 90° 、 180° 分域の ϵ_r へ与える影響は異なる。実際のセラミックス中では 90° 、 180° 分域回転が

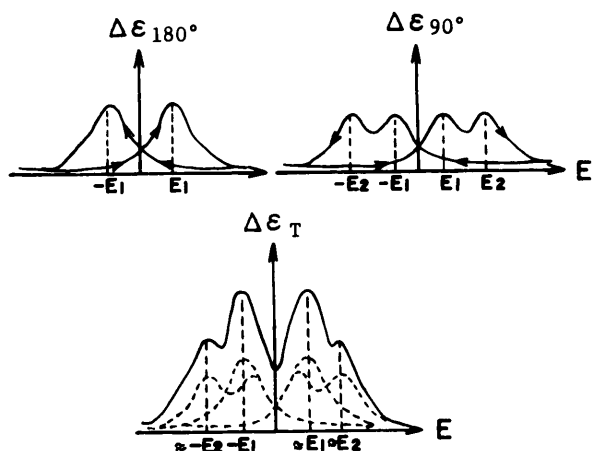


Fig. 5-15 Schematic description of $\Delta\epsilon$ vs. E due to 90° , 180° domains.

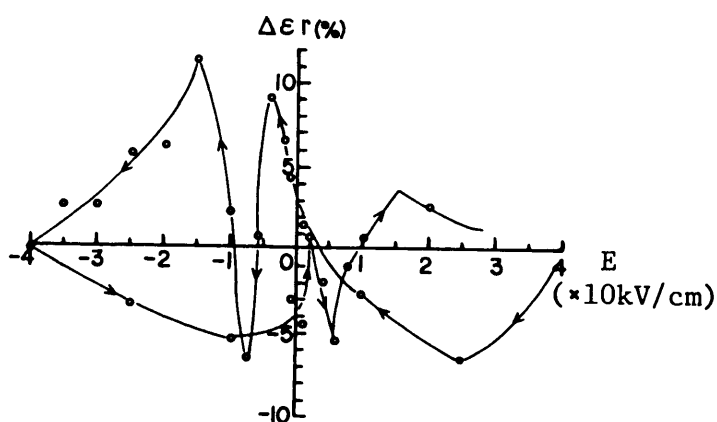


Fig. 5-16 Variation of relative dielectric constant $\Delta\epsilon_r$ under applied DC field.

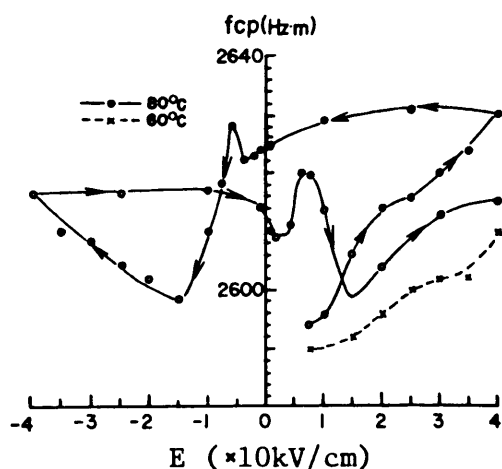


Fig. 5-17 Variation of frequency constant f_{cp} under applied DC field.

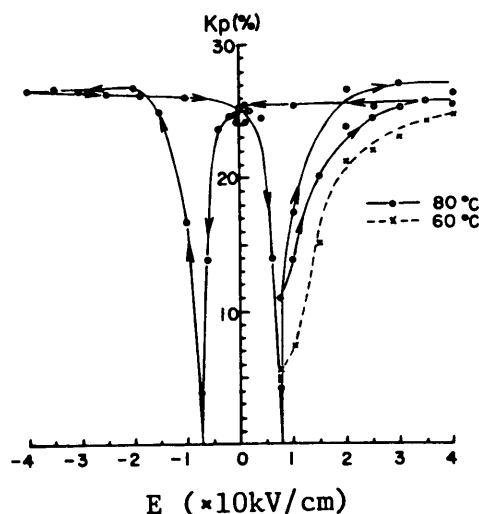


Fig. 5-18 Hysteresis loop of $E - K_p$.

同時に起こるので、これらの合成された形となる。

図 5-16 は分極飽和した試料に分極電界印加方向に対して、正・逆の直流電界を印加したときの ϵ_r と飽和分極状態（分極条件：温度 80°C 、印加電界強度 40 kV/cm 、印加時間 30 分）での ϵ_{full} に対する変化率 $\Delta\epsilon_r = (\epsilon_{full} - \epsilon_r) / \epsilon_{full}$ を示したものである。逆電界を印加して行くと、 $\Delta\epsilon_r$ の極大値が -4 kV/cm 、 15 kV/cm 、極小値が -7.5 kV/cm に現われる。引き続きこの試料に正電界（分極方向と同一方向）を印加すると $+2\text{ kV/cm}$ 、 $+15\text{ kV/cm}$ に $\Delta\epsilon_r$ の極大値、 $+6\text{ kV/cm}$ に極小値が現われる。しかしその変化率の絶対値 $|\Delta\epsilon_r|$ は正・逆電界を加えることに小さく

なる傾向が見られた。正・逆電界 2 ~ 4 kV/cm および 15 kV/cm は 90° 分域の 90° 回転（この組成は菱面体晶であるので 71°、109° 回転に相当する）のしきい電界 E_1 、 E_2 と考えられる。これは図 5-17 の周波数定数 f_{cp} の正・逆電界印加時のヒステリシス曲線の極小値電界強度と一致している。 f_{cp} と直接関係のあるのは 90° 分域回転である。図 5-18 は K_p の電界に対するヒステリシスであり、 $K_p = 0$ の電界強度は 8 kV/cm で分極反転する電界強度、すなわち、抗電界にあたる。この電界強度では $\Delta \epsilon_r$ は極小値、 f_{cp} は極大値をとる。

図 5-19 は未分極試料に直流電界を印加し飽和分極状態とした後、正・逆電界を印加したときの ϵ_r の変化様子を示した。未分極状態に比べ ϵ_r は大きく低下するが、飽和分極に達した後、正・逆電界を印加しても未分極状態には戻らない。図 5-20 は未分極および飽和分極状態の試料の X 線回折

パターンを示したもので、飽和分極試料は (111)、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面の回折強度が上昇し、 $[111]$ 方向に配向していることがわかる。図 5-21 は (222)、 $(\bar{2}\bar{2}\bar{2})$ 回折線の未分極、7.5 kV/cm の電界強度で分極、飽和分極および飽和分極状態のものに 7.5 kV/cm の逆電荷を印加した各試料について

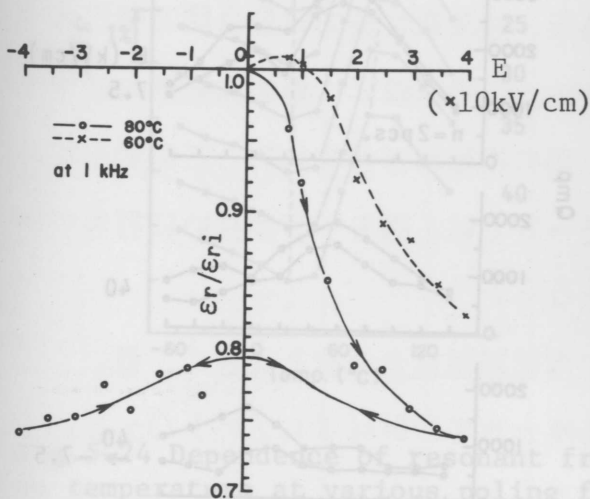


Fig.5-19 Hysteresis loop of $E - \epsilon_r/\epsilon_{ri}$ (ϵ_{ri} ; initial relative dielectric constant).

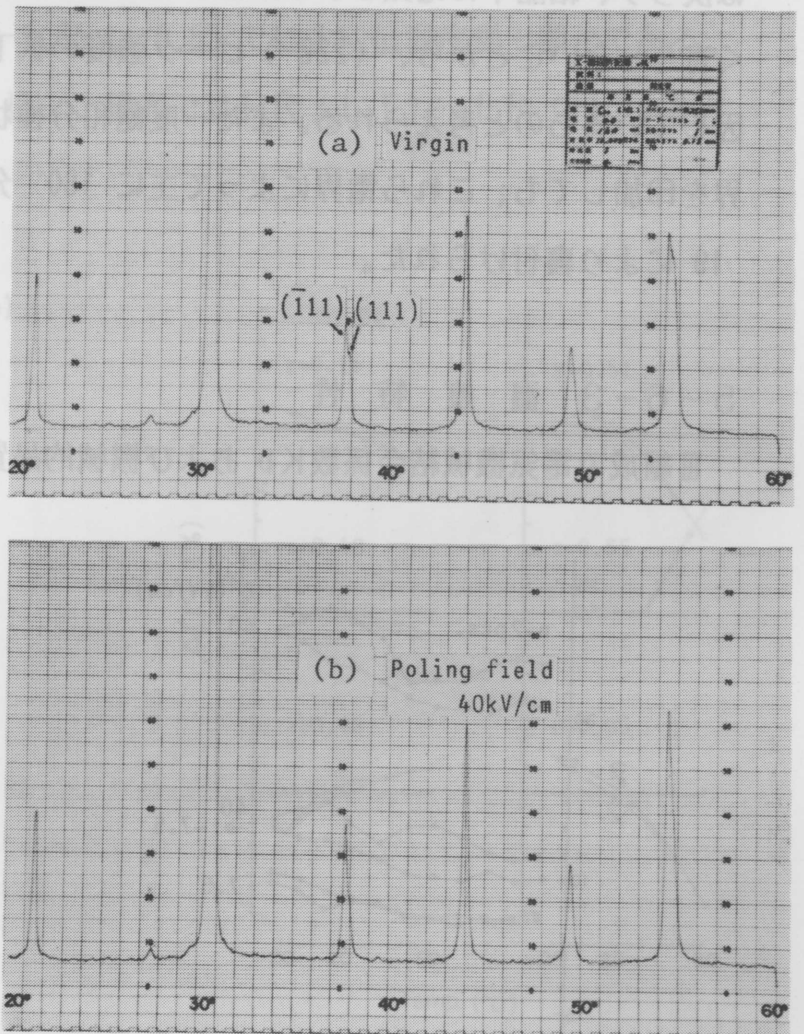


Fig.5-20 X-ray diffraction patterns of virgin(a) and polarized(b) ceramics.

そのX線強度を示した。飽和分極状態では(222)面の強度が低下し、(222)面強度は逆に上昇している。これに7.5 kV/cmの逆電圧を印加したのも、(222)面強度は若干低下するが、その傾向は変わらない。

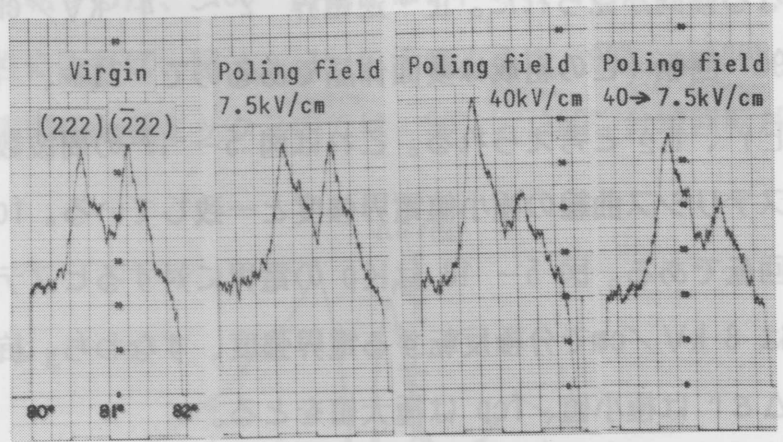


Fig.5-21 Dependence of X-ray intensity of (222) and (222) diffraction lines on poling fields.

これらのことから飽和分極状態の試料に逆電界 -7.5 kV/cm を印加し、 $K_p \rightarrow 0$ 、すなわち圧電性が無い状態に近づいても、結晶的には未分極状態には戻らず、結晶中に電気ひずみが生じている。電気ひずみに対しては 180° 分域回転は全く寄与しないことから、(222)ピーク強度の低下は 71° あるいは 109° 分域回転に起因しているものと考えられる。また一度飽和分極状態になったものは、その後、正・逆電界を印加しても、これら電界によって主に 180° 分域回転が起こることが、図 5-17、19 により裏付けられた。

5-6-3 温度特性

Ⅲ組成で電気機械結合係数 K_p および機械的品質係数 Q_{mp} の分極電界強度を変えた場合

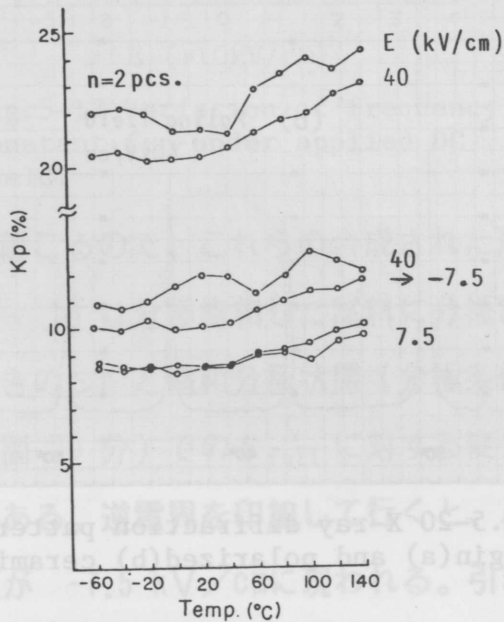


Fig.5-22 Dependence of K_p on temperature at various poling fields.

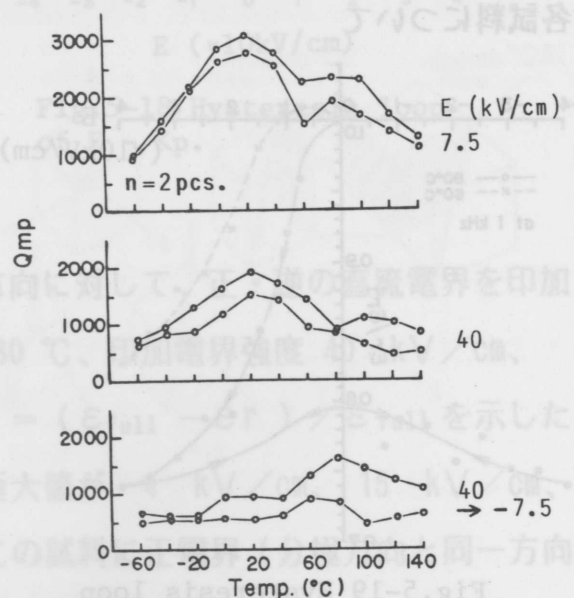


Fig.5-23 Dependence of Q_{mp} on temperature at various poling fields.

の温度特性を図 5-22、23 に示す。Kp は分極電界強度によらず、温度上昇と共に大きくなるが、Qmp は室温付近でピークを示し、高温側で低下する。これは昇温により、素子の静電容量および共振インピーダンスが大きくなることからきている。図 5-24 は分極電界強度を変化させたときの共振周波数温度特性 ($\Delta fr = 100 (fr - fr_{20}) / fr_{20}$) を示す。M. P. B. 近傍組成で見られる直流電界による強制相転移が FR (LT) - FR (HT) 相転移でも見られ、電界強度が増すにつれ、相転移の高温側変曲点が低温側へシフトするが、低温側変曲点はほとんど動かない。0.05 Pb (Sn $\frac{1}{2}$ Sb $\frac{1}{2}$)O $_3$ - y Pb Ti O $_3$ - z Pb Zr O $_3$ (y + z = 0.95) へ 0.4 Wt % の Mn O $_2$ を添加した圧電セラミックスで、z が 0.15、0.40、0.48、0.51、0.65、0.85 の場合の fr の温度による変動を図 5-25 に示す。Pb Ti O $_3$ 側に近いキュリー温度の高い z = 0.15 では、ほとんど温度によるドリフトはないが、z = 0.40、0.48、0.51 では全温度領域で生じており、特に z = 0.65、0.85 では主に低温側で顕著である。このドリフトの原因は前者では M. P. B.、後者では FR (LT) - FR (HT) 相転移の影響と考えられる。

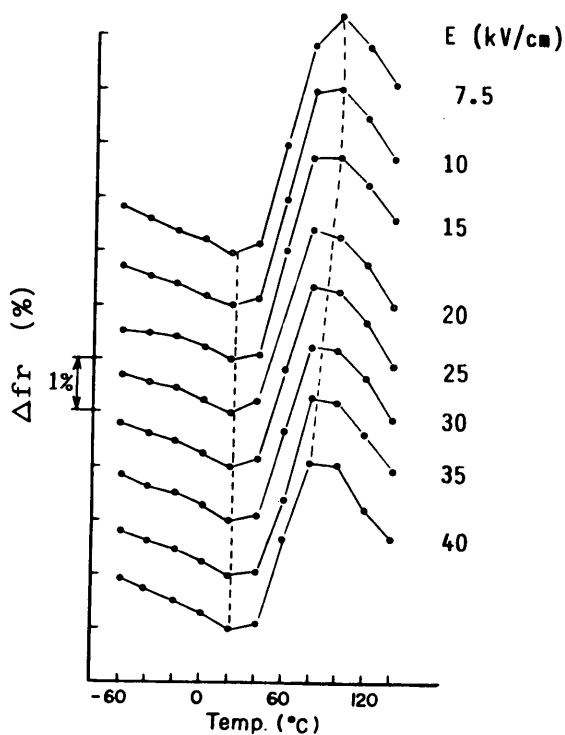


Fig.5-24 Dependence of resonant frequency on temperature at various poling fields (III composition).

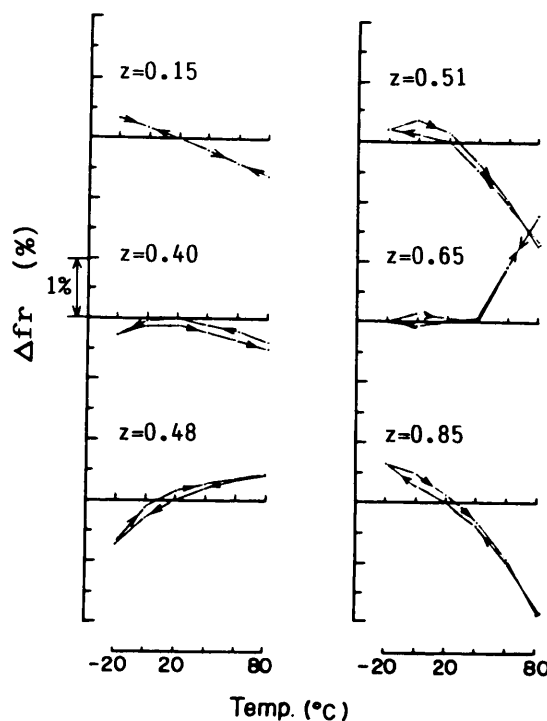


Fig.5-25 Thermal drift of resonant frequency at various compositions.

5-6-4 材 料 定 数

弾性表面波速度温度係数の小さい組成、すなわち、Ⅰ組成（5-6-3で示した組成式で $z = 0.40$ ）、Ⅱ組成（ $z = 0.45$ ）、Ⅲ組成（ $z = 0.65$ ）の各組成の材料定数を表 5-1 に示す。図 4-2 に示したようにⅡ組成付近がこの組成系での M. P. B. であり、これから Pb Ti O₃ 側へ 5 mol% 離れてⅠ組成および 20 mol% Pb Zr O₃ 側へ離れてⅢ組成がある。電気機械結合係数のうち K_p 、 K_{31} は M. P. B. から離れるにしたがって単調に減少する。一方、 K_{33} はⅢ組成、すなわち、菱面体晶系側での低下率は小さく、 K_{15} ではⅠ組成よりⅢ組成の方が大きい。共振周波数温度係数 C_{fr} はⅠ、Ⅱ組成では、縦波および横波モードとも 40 ppm / °C 以下であり、その結果、弾性表面波速度温度係数 $C_{fo} \cdot SAW$ も小さいものが得られる。他方、Ⅲ組成では C_{fr} は 100 ppm / °C より大きい、5-4でも述べたように縦波および横波モードが互いに打ち消し合って $C_{fo} \cdot SAW$ は小さくなる。

また IDT 電極を設計する際の電極の静電容量に相当する $(\epsilon_{11}^T \cdot \epsilon_{33}^T)^{1/2} / \epsilon_0$ もⅢ組成はⅡ組成の約 1/3、Ⅰ組成の約 1/2 と小さい。FM 用 10.7 MHz フィルタ（電極幅 $w = 53 \mu\text{m}$ 、電極間隔 $d/2 = 106 \mu\text{m}$ 、交さ幅 $a = 1.5 \text{ mm}$ 、伝搬距離 $l = 10 \text{ mm}$ 、電極対数 $N = 20$ 対）の素子インピーダンスを測定すると、Ⅲ組成はⅡ組成の3倍、Ⅰ組成の2倍となり、ハイインピーダンス素子が実現できた（表 5-1）。

5-7 結 言

Mn 添加した Pb (Sn 1/2 Sb 1/2) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ 系圧電セラミックスを弾性表面波フィルタ用材料として検討した結果、強誘電性菱面体晶系側で弾性表面波速度の温度係数の小さな組成を見出すことができた。この組成には菱面体晶系内低温安定相 FR (LT) および高温安定相 FR (HT) 間の相転移が含まれ、この相転移が縦波、横波各モードに影響を与える。弾性表面波モードでは、両モードが互いに打ち消すように働き、温度特性が改善されることが明らかとなった。

またこの菱面体晶系側組成では弾性表面波励振の電気機械結合係数も大きく、低い比誘電率の材料が得られ、高周波弾性表面波フィルタとして Pb (Ti, Zr) O₃ 系セラミックスでは、最も適した組成であることがわかった。

Table 5-1 Piezoelectric constants at compositions of I, II and III in Mn modified $\text{Pb}(\text{Sn}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ceramics.

	I	II	III		I	II	III
Density				Frequency constant			
ρ (g/cm^3)	7.85	7.87	7.90	f_{cp} (Hz.m)	2602	2346	2638
Curie temp.				$f_{c_{31}}$	1882	1676	1971
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	320	310	280	$f_{c_{33}}$	2047	1945	2030
Relative dielectric constant				$f_{c_{15}}$	1258	1176	1347
ϵ^T/ϵ_0	576	897	388	Piezoelectric strain constant			
$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	708	1330	451	d_{31} ($10^{-12}\text{C}/\text{N}$)	-46.6	-102	-21.0
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	693	1221	314	d_{33}	112	218	67.4
$\epsilon_{11}^S/\epsilon_0$	612	872	356	d_{15}	141	374	136
$\epsilon_{33}^S/\epsilon_0$	538	764	258	Piezoelectric voltage constant			
Dielectric loss				g_{31} ($10^{-3}\text{Vm}/\text{N}$)	-7.59	-9.44	-7.55
$\tan\delta$ (%)	0.41	0.54	0.29	g_{33}	18.3	20.2	24.2
Electromechanical coupling factor				g_{15}	22.2	31.8	33.1
K_p (%)	31.1	51.7	22.7	Piezoelectric stress constant			
K_{31}	19.8	29.1	14.0	h_{31} ($10^8\text{V}/\text{m}$)	-5.86	-8.46	-3.91
K_{33}	46.2	58.7	42.0	h_{33}	20.9	19.5	29.9
K_{15}	37.0	58.6	45.8	h_{15}	11.2	14.0	19.5
Mechanical quality factor				Piezoelectric stress constant			
Q_{mp}	2080	1182	5189	e_{31} (C/m^2)	-2.79	-5.72	-0.893
$Q_{m_{31}}$	1546	1096	3621	e_{33}	9.96	13.2	6.83
$Q_{m_{33}}$	606	352	237	e_{15}	6.05	10.8	6.16
$Q_{m_{15}}$	358	196	430				

* Referred to 17) - 23) for the measurements and the calculations of the piezoelectric constants.

	I	II	III		I	II	III
Elastic compliance				Elastic stiffness			
$S_{11}^E (10^{-12} \text{ m}^2/\text{N})$	8.99	11.3	8.14	$C_{11}^E (10^{10} \text{ N/m}^2)$	15.5	14.2	14.9
S_{12}^E	-2.74	-3.62	-2.04	C_{12}^E	6.97	7.48	5.11
S_{13}^E	-2.94	-4.41	-2.27	C_{13}^E	6.86	7.52	4.91
S_{33}^E	9.62	12.7	9.27	C_{33}^E	14.6	13.1	13.2
S_{44}^E	23.3	34.5	22.1	C_{44}^E	4.29	2.90	4.53
S_{66}^E	23.5	29.8	20.4	C_{66}^E	4.26	3.36	4.90
S_{11}^D	8.64	10.3	7.98	C_{11}^D	15.6	14.7	15.0
S_{12}^D	-3.09	-4.58	-2.20	C_{12}^D	7.11	8.02	5.15
S_{13}^D	-2.09	-2.35	-1.76	C_{13}^D	6.28	6.43	4.64
S_{33}^D	7.57	8.32	7.64	C_{33}^D	16.7	15.7	15.2
S_{44}^D	20.1	22.6	17.5	C_{44}^D	4.97	4.42	5.73
S_{66}^D	23.5	29.8	20.4	C_{66}^D	4.26	3.36	4.90
Poisson ratio				Electromechanical coupling factor of SAW			
σ_{12}^E	0.305	0.320	0.251	$K_s (\%)$	13.6	20.3	17.1
Temperature coefficient				SAW velocity			
$C_{fr.p} (\text{ppm}/^\circ\text{C})$	+30.8	+25.4	+164	$V_s (\text{m/s})$	2356	2192	2430
$C_{fr.15}$	-35.9	+32.7	-173	$(\epsilon_{11}^T \cdot \epsilon_{33}^T)^{1/2} / \epsilon_0$	700	1274	376
$C_{fo.SAW}$	-30.2	+27.6	+25.0	Impedance of SAW filter			
				$Z (\Omega)$	82	50	170

参考文献

- 1) 稲村 他：電子通信学会 超音波研究会資料，US 73 - 35 .
- 2) 高橋 他：粉体粉末冶金協会，昭和 50 年度秋季大会講演概要集， 134.
- 3) 稲村 他：電子通信学会 超音波研究会資料，US 73 - 4 (1973-06) .
- 4) I. A. Victrov: "Rayleigh and Lamb waves" , New York Plenum , (1967) .
- 5) 小川，脇野：電子通信学会 電子部品・材料研究会資料，CPM 76 - 129 (1977-02) .
- 6) 電子材料工業会編：「表面波デバイスとその応用」，日刊工業新聞社， 51 (1978,12) .
- 7) 稲村 他：電子通信学会論文誌， J 59 -A， 1080 (1976) .
- 8) IRE Standards Committee, Proc. IRE.,46, 764 (1958) .
- 9) 小川，脇野：粉体粉末冶金協会，昭和 51 年度春季大会講演概要集， 128.
- 10) R. M. White: Proc. IEEE, 58, 1238 (1970) .
- 11) 小川：日本特許第 1,113,911号， 第 1,128,128号， GB 1,551,159, FR76/35,600.

- 12) C. Michel et al. : Solid State Commun., 7, 865 (1969) .
- 13) 小川, 脇野 : 粉体粉末冶金協会, 昭和 51 年度秋季大会講演概要集, 128.
- 14) N. Bra-Chaim et al. : J. Appl. Phys., 45, 2398 (1974) .
- 15) N. Uchida and T. Ikeda : Japan. J. Appl. Phys., 6, 1079 (1967) .
- 16) H. Banno and T. Tsunooka : ibid., 6, 954 (1967) .
- 17) 電子材料工業会編 : 「圧電セラミックスとその応用」, 電波新聞社, 354 (1974.4) .
- 18) R. Bechmann : J. Acoust. Soc. Am., 28, 347 (1956) .
- 19) IRE Standards Committee, Proc. IRE.,49, 1161 (1961) .
- 20) 田中哲郎 他 : 「圧電セラミック材料」, 学献社, 176 (1973.12) .
- 21) 藤島 他 : 日本音響学会講演論文集, 57 (1978-05) .
- 22) 門田 : 公開特許公報, 特開昭54- 162583 .
- 23) A. J. Slobodnik, JR. : Proc. IEEE, 64, 581 (1976) .

第6章 ポアフリー圧電セラミックスの製造方法について

6-1 緒言

エレクトロニクスセラミックスは現在テレビ、ラジオを代表とする民生用から衛星通信等の産業用部品として広範に利用されている¹⁾。これらセラミックスの最近の技術動向として、次の3方向が上げられる。第1は単結晶がもつ特性、すなわち、ポアなどのポイドがないもの、電気的特性のバラツキの少ないものにできるだけ近づこうとする方向である。第2はセラミックスが本質的にもつ結晶粒界を積極的に利用して、これまで単結晶で得られなかった特異な特性を引き出そうとする方向である^{2), 3)}。第3はセラミックスとゴム、プラスチック等の他物質との複合化による新しいコンポジット材の開発⁴⁾、あるいは多孔質セラミックスをセンサなどとして新しい応用分野に適用する例である⁵⁾。

$Pb(Ti, Zr)O_3$ 系圧電セラミックスを弾性表面波フィルタ用圧電基板へ応用することは、第1の場合にあたる。弾性表面波を励振するためには、図1-1のように圧電基板上にIDTを形成する必要がある。このため基板としては微細なIDTが切断されないような表面状態を有すること、すなわち、表面上のポアができる限り小さい材料を選ぶ必要がある。例えば、弾性表面波速度を 2400 m/s とすると、 58 MHz （日本のTV-PIF用フィルタの中心周波数）での波長は約 $41\text{ }\mu\text{m}$ となり、各々のIDTの電極幅は約 $10\text{ }\mu\text{m}$ となる。しかもTriple Transit Echo (T. T. E.)を抑制するのに有効なスプリット電極を用いようとするれば、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 幅の電極を安定に形成する必要がある、表面上のポアは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望まれる。ポア径が小さく、しかもポア数の少ないセラミックスを得る最も簡便な方法としてはホットプレス法⁶⁾や熱間静水圧焼結(HIP)^{7), 8)}法があるが、量産性に乏しい。ホットプレスの場合、セラミックス中の残留歪が熱処理後も除去されにくく、素子に材料的なバラツキが生じ易い。その結果、弾性表面波励振の電気機械結合係数が1~2割低下したり、分極処理時や素子切り出し時に素子破損を起すことがある。またHIP法はアルゴンまたは窒素ガス中で高温高圧処理するため、処理時にセラミックスが還元され、金属鉛の析出が起る。これを防止するためセラミック組成と同じ粉末で焼成体を覆い、アルミナ製の密閉匣中で焼成した後、さらに酸化雰囲気中で熱処理しても、目標とする電気特性に達するものが得られない場合がある。これらの方法ではポアフリーなセラミックスは得られても、電気特性の再現性やそのバラツキ幅が問題となってくる。

またフォトリソグラフィの最近の進歩により、高周波数領域での弾性表面波デバイスが可能となった現在、弾性表面波とセラミックスの微細構造の関係についても検討する必要がある。弾性表面波は波長が短くなるにつれ、減衰は大きくなる。この減衰はセラミックスの粒径や形だけでなく、ポア径やその形や数あるいは結晶粒と粒界との音響上のミスマッチングなどからくる。従って弾性表面波の減衰をできるだけ少なくするためには、単結晶に近づくことが必要であり、弾性表面波用圧電基板としてはこの点が最も重要である。これらを解決する方法として、Mn で変成した $\text{Pb}(\text{Sn} \frac{1}{2} \text{Sb} \frac{1}{2}) \text{O}_3 - \text{Pb Ti O}_3 - \text{Pb Zr O}_3$ 3成分系を酸素雰囲気中で焼成することにより、ポアフリーで弾性表面波特性のバラツキの小さい圧電セラミックスを得た。

酸素雰囲気中の $\text{Pb}(\text{Ti, Zr}) \text{O}_3$ 系圧電セラミックスの焼成については、すでに⁹⁾⁻¹³⁾ 幾つかの報告があるが、雰囲気焼成中に Pb O 液相の存在が必要である等の微妙な手法が要求されている。先に述べた $\text{Pb}(\text{Sn}_\alpha \text{Sb}_{1-\alpha}) \text{O}_3 - \text{Pb Ti O}_3 - \text{Pb Zr O}_3$ ^{14), 15)} を主成分とする組成系の酸素雰囲気焼成下でのポアフリー化過程を調べることにより、これまで報告されている焼成方法との違いを明らかにする。

また本焼成方法により得られた圧電セラミックスについて、誘電・圧電特性を測定すると同時に弾性表面波特性やそのバラツキ幅について調べる。

6-2 雰囲気焼成法とセラミックスの評価方法

弾性表面波材料として5-6で述べたⅢ組成^{16), 17)}、 $0.05 \text{ Pb}(\text{Sn} \frac{1}{2} \text{Sb} \frac{1}{2}) \text{O}_3 - 0.35 \text{ Pb Ti O}_3 - 0.60 \text{ Pb Zr O}_3 - 0.4 \text{ Wt \% Mn O}_2$ 系について検討した。雰囲気焼成は、成形体(1辺 65 mm、厚さ 2 mmの正方形板および直径 22 mm、厚さ 1.2 mmの円板)をアルミナ製の匣にいれ、酸素、窒素あるいはこれらの混合ガス雰囲気中で 1120 ~ 1320 °Cの条件で行なった。

Table 6-1 IDT patterns of SAW filters corresponded to center frequencies of 11 to 90 MHz.

Name of IDT pattern	Finger Width (μm)	Gap Width (μm)	Finger pairs	Max. overlap distance (μm)	Propagation distance (μm)
A	53.5	53	9.5	1500	12090
B	16.65	16.7	10.5	2900	2417
C	12.05	12.05	15	1160	2435.1
D	8.6	8.6	15	830	2224.6
E	6.7	6.7	15	640	2108.7

雰囲気ガスの流量は 5～10 liters/hr に調整した。

正方形板セラミックスの片面を鏡面研磨した後、分極処理し、さらにアルミニウムを蒸着し、フォトリソグラフィにより表 6-1 に示すような形状の IDT を形成した。弾性表面波特性については、ネットワークアナライザ (HP 8505 A) により 11～90 MHz の範囲で測定した。誘電・圧電特性については 3-2 と同じ方法によった。

6-3 セラミックスの物理的性質

6-3-1 セラミックスの密度

酸素雰囲気および空气中で 1120～1320 °C の範囲で焼成したセラミックスの密度を図 6-1 に示す¹⁸⁾。焼成雰囲気の効果は 1150 °C 以上でセラミックスの密度に影響を与えており、1200～1300 °C の範囲では酸素雰囲気焼成のものが、空气中のものに比べ約 0.1 g/cm³ 大きくなっている。すなわち空孔率は、空气中焼成のセラミックスが酸素雰囲気中に比べ 1.3 % 大きい。酸素雰囲気焼成では、焼成温度が 1320 °C を越えると、セラミックスの密度は低下しはじめる。これはセラミックスから PbO の蒸発が起こることによるものと考えられた。

空气中で種々の温度で 2 時間焼成した (1 次焼成) 試料を 1240 °C で 2 時間、酸素雰囲気中で再焼成した場合のセラミックスの密度変化を図 6-2 に示した。再焼成したセラミックスの密度曲線は 2 領域に分けることができる。1 つは 1150 °C 以下の領域であり、他は 1150 °C 以上の領域である。この組成系では 1150 °C から閉空孔が生成し

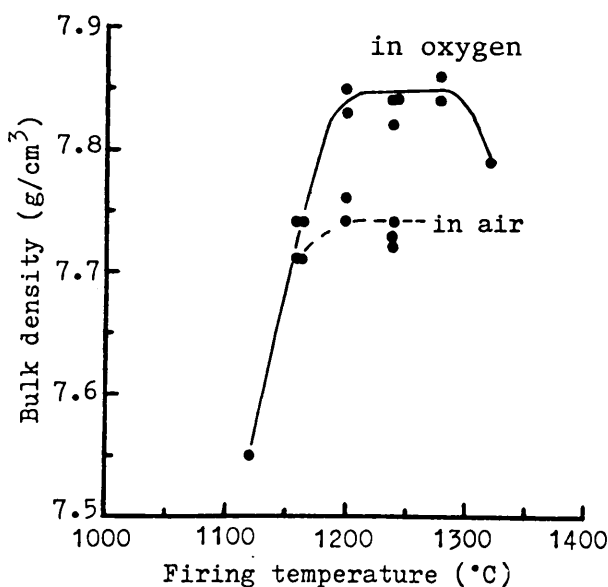


Fig. 6-1 Bulk density of ceramics fired in oxygen and air at different temperatures.

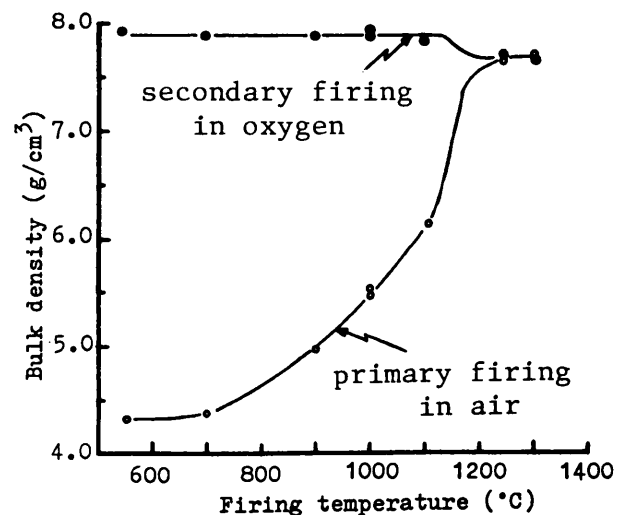


Fig. 6-2 Dependence of bulk density on re-fired temperature.

はじめるのが、セラミックスの微細構造の観察で確認されている。すなわち、セラミックス中に閉空孔ができる前に空気中の窒素を酸素で置換すれば、再焼成によるセラミックスの密度上昇が期待できる。

6-3-2 PbO の 蒸 気 圧

酸素雰囲気焼成で使用するPbO雰囲気コントロール用粉末からのPbO減量の焼成温度依存性を図6-3(a)に示す。実験はガス流量 10 liters/hr、各温度での保持時間 2 時間で行なった。PbOの急激な減量は 1200 °Cからはじまり、1300 °Cでほぼ一定値に達する。

図6-3(b)は酸素、窒素あるいはこれらの混合ガス中で 1240 °C、2 時間保持したときのPbO雰囲気コントロール用粉末および焼成体からのPbO減量を示した。雰囲気中の酸素濃度が上昇するにつれ、雰囲気コントロール用粉末からのPbO減量は増加する。これに対して焼成体からのPbO減量は減少する。すなわち、酸素雰囲気焼成下では空気中のものに比べ、焼成体からのPbOの蒸発は抑えられる。

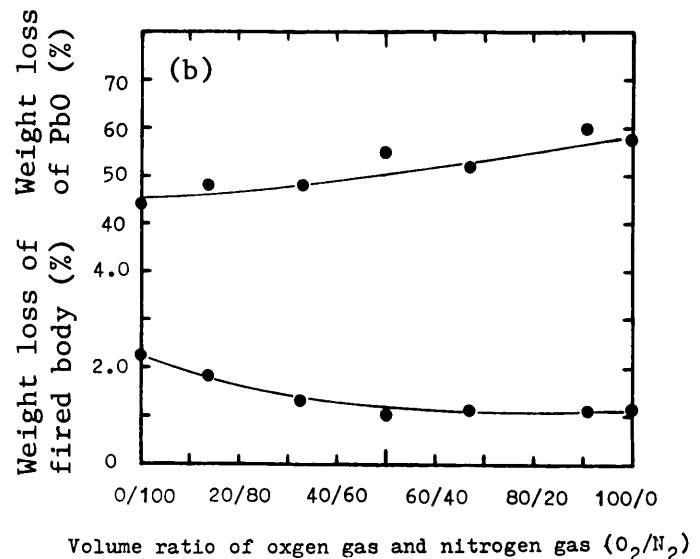
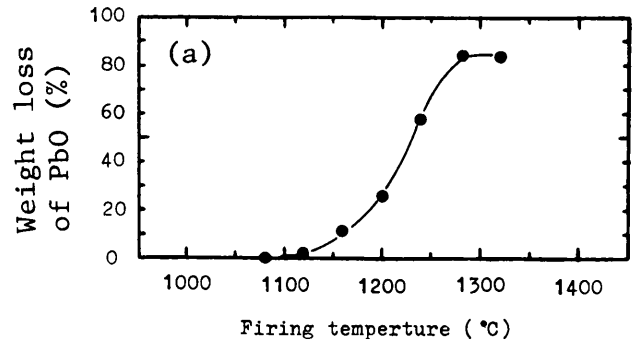
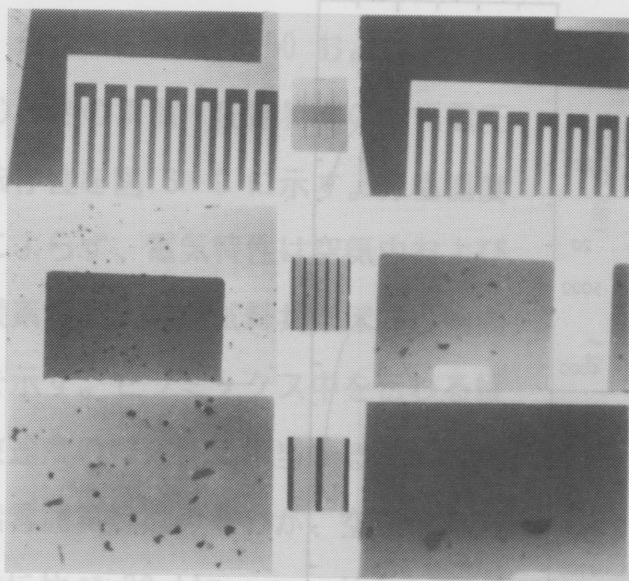


Fig.6-3 (a):Weight loss of PbO from atmosphere powder at various temperatures in oxygen(soaking time; 2 hrs, gas flow rate; 10 liters/hrs).
(b):Weight loss of PbO from atmosphere powder and fired bodies at various atmosphere conditions(1240°C, 2 hrs).

6-3-3 セラミックスの表面状態

セラミックスの表面状態は圧電セラミックス上にIDTを形成することにより評価した。図6-4に空気中で焼成したセラミックスの鏡面状態(a)および酸素雰囲気中でのもの(b)の反射顕微鏡写真をそれぞれ示す。写真(a)では大きさ 4 μm 程度のポアと析出物が見られるが、(b)では析出物のみが観察される。EPMA (Horiba EMAX 8500 E) による分析から析出物はPb、Sn、Sb元素からなることが確認できた。



(a) 1 div. = 10 μm (b)

Fig.6-4 Polished surface of ceramics fired in air(a) and in oxygen(b).

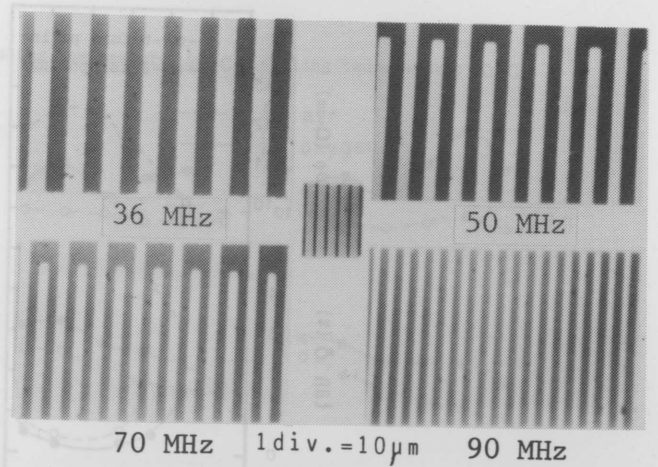


Fig.6-5 IDT patterns of 36,50,70 and 90 MHz SAW filters formed on ceramic surface.

この基板の上に中心周波数が 36、50、70、90 MHz に設計した弾性表面波フィルタの IDT を形成した (図 6-5)。90 MHz 用では IDT の電極幅は 6.7 μm で、酸素雰囲気焼成法により得られたセラミックス上に、電極がポア等により切断されることがなく形成できている。鏡面状態のセラミック表面の表面粗さは、一枚の基板内で 0.05 μm 以下である (図 6-6)。

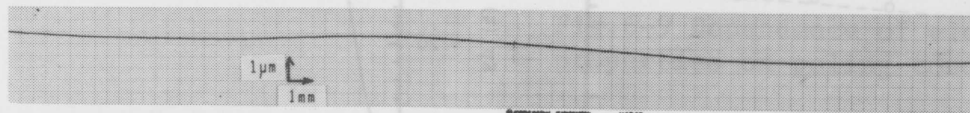


Fig.6-6 Surface roughness of polished ceramics measured by surface roughness measuring equipment (TOKYO SEIMITSU, Type SURFCOM 50A).

6-4 セラミックスの電気的性質

6-4-1 誘電・圧電特性

酸素雰囲気焼成下での焼成温度による誘電・圧電特性依存を図 6-7 に示す。各定数共 1200 ~ 1250 °C の範囲で、この材料組成系での最適値が得られている。

酸素・窒素の混合比率を変化させ、1240 °C、2 時間雰囲気焼成したセラミックスの電気特性を図 6-8 に示す。混合ガス比率 $O_2 / N_2 > 14 / 86$ の範囲では酸素の混合比率が増すと、比抵抗率 ρ_0 、比誘電率 ϵ_r 、機械的品質係数 Q_{mp} 、周波数定数 f_{cp} はわずかに増大する。一方、電気機械結合係数 K_D は減少する。

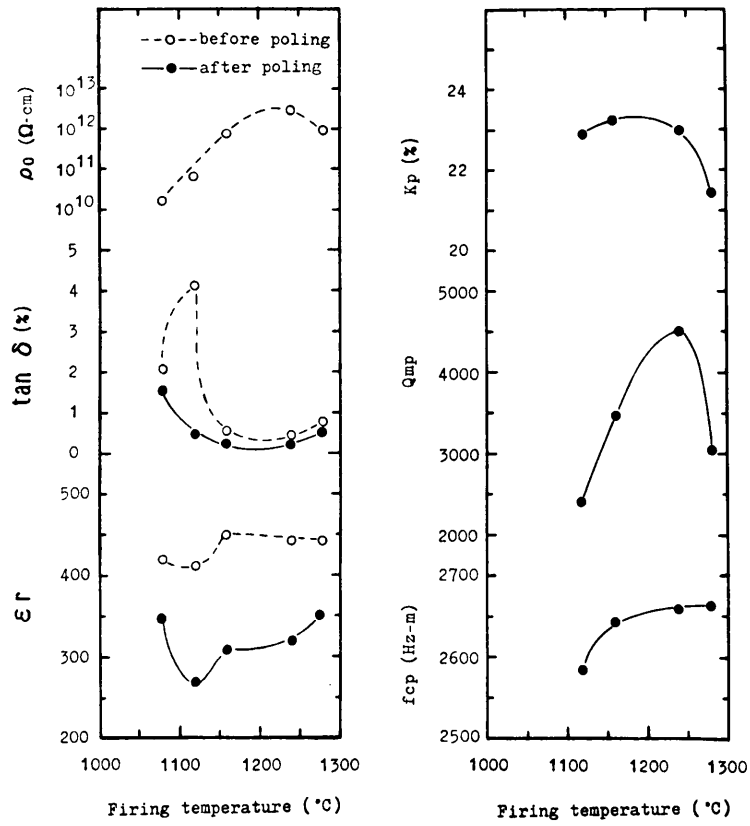


Fig.6-7 Dependence of electrical properties on firing temperature in oxygen atmosphere firing(soaking time; 2 hrs).

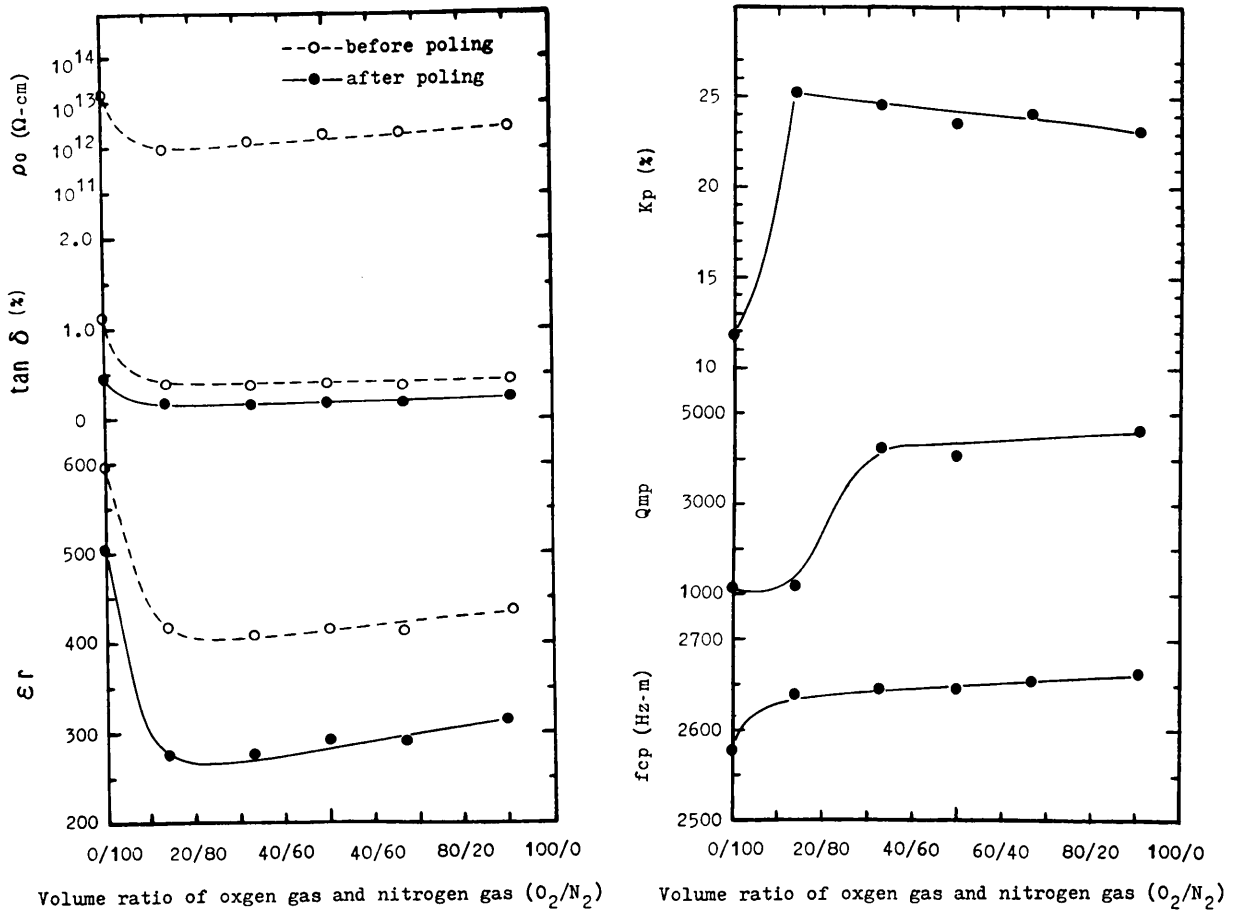


Fig.6-8 Relation between volume ratio of oxygen and nitrogen gas and electrical properties(firing condition; 1240°C, 2hrs).

分極処理温度が 60 および 80 °C のときの誘電・圧電特性の分極電圧依存性を図 6-9 に示す。分極温度によらず、電気特性は空气中および酸素雰囲気焼成試料共ほぼ同じ傾向を示す。セラミックス中を伝わる縦波速度の 1/2 に相当する f_{cp} は酸素雰囲気焼成のものが、空气中のものに比べ 20 Hz・m、比率にして 0.8 % (ヤング率換算で 3.0 %) 増加している。他の定数についてもその特性バラツキ幅は空气中焼成試料よりも、酸素雰囲気焼成のものの方が小さかった。

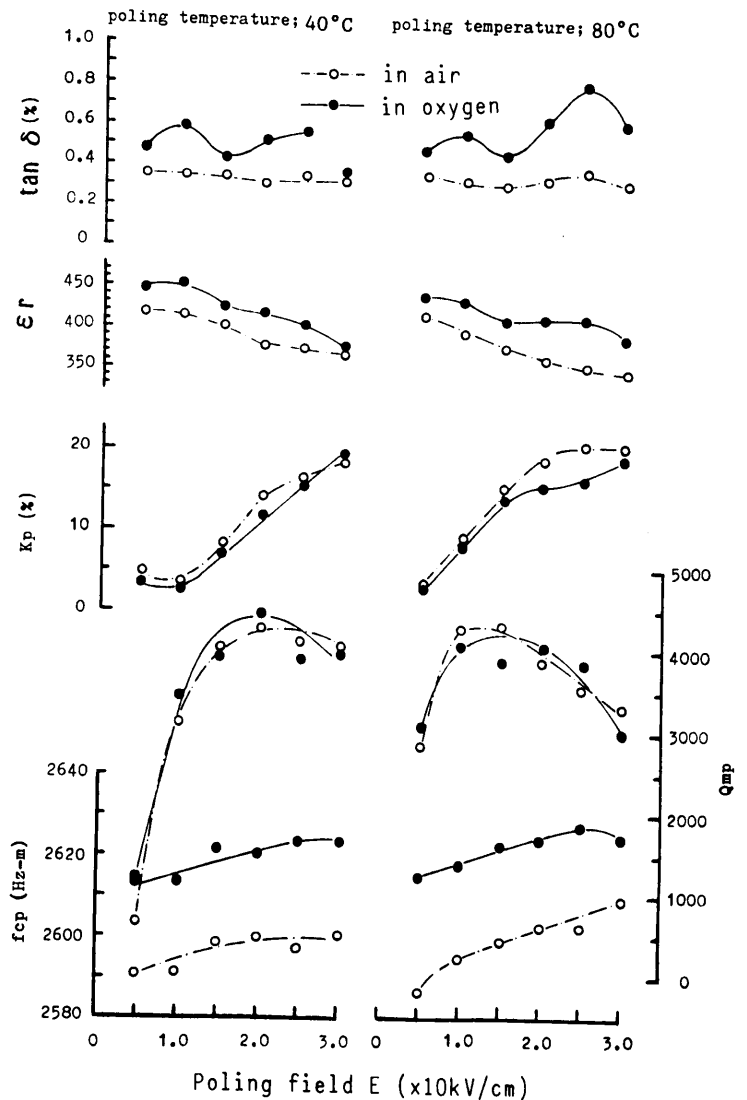


Fig.6-9 Dependence of electrical properties on poling conditions.

6-4-2 弾性表面波特性

11 ~ 90 MHz の弾性表面波フィルタの周波数特性を図 6-10、11 に示す。このセラミック基板は、IDTで励振されるバルク波を除去するため、基板底面を凹凸に加工してある。中心周波数が 11 および 36 MHz の弾性表面波フィルタの中心周波数から弾性表面波速度を算出すると、酸素雰囲気焼成による基板の方が空气中のものに比べ約 27 m/s (1.1 %) 速くなっている。また通過帯域内のリップルも前者の方がより明確に観察できる。これは酸素雰囲気焼成による基板の方が、弾性表面波の伝搬損失がより小さいためである。50 ~ 90 MHz 弾性表面波用圧電基板としては、IDTの形成上の問題から、酸素雰囲気焼成によるセラミック基板のみを用いた。基板底面でのバルク波反射を抑えるための加工を施したものでは、100 MHz で 35 dBの減衰量が得られた。

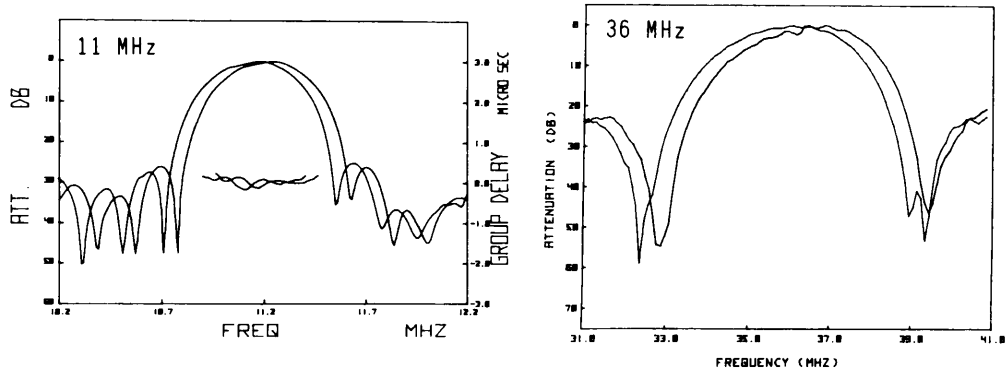


Fig.6-10 Frequency responses of 11 and 36 MHz SAW filters utilizing ceramic wafers fired in air(left) and in oxygen(right).

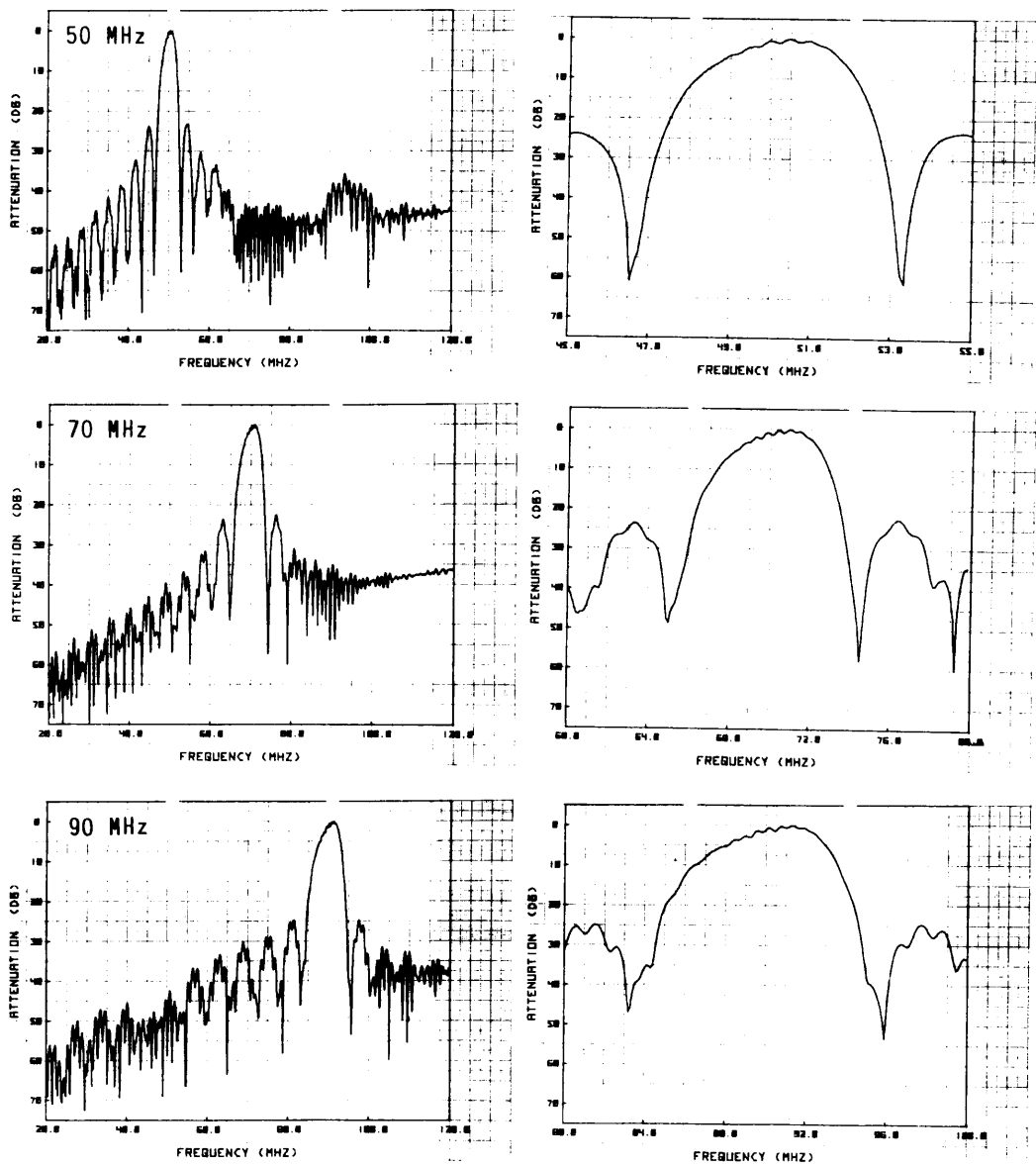


Fig.6-11 Frequency responses of 50,70 and 90 MHz SAW filters for samples fired in oxygen.

表 6-2 に 50 Ω系で測定した場合の各 IDT A~E での弾性表面波フィルタの中心周波数、挿入損失、素子インピーダンス値を示す。

Table 6-2 SAW properties of 11 to 90 MHz filters.

Name of IDT pattern	Wave length (μm)	Center frequency (MHz)	Insertion loss (dB)	Impedance (Ω)
A	213	11.212	12.5	130
B	66.7	36.295	13.6	31
C	48.2	50.140	13.1	27
D	34.4	69.966	14.4	31
E	26.8	89.774	15.2	23

このセラミックスで、3電極²⁰⁾法により測定した伝搬損失と周波数との関係を図 6-12 に示す。90 MHz での弾性表面波の波長は 26.8 μm であり、セラミック粒径（この場合 2~3 μm）の約 10 倍に相当する。

6-4-3 弾性表面波速度のバラツキ

圧電セラミックスの材料定数を通常の方法により、測定精度 0.01 % で評価するのは一般に困難である。弾性表面波フィルタの場合、フォトリソグラフィによる IDT 電極幅は精度良く 0.1 μm まで形成できる。この

ことから弾性表面波速度も 0.01 % まで測定可能となり、速度バラツキも同程度まで評価できる。弾性表面波速度 V_s は、フィルタの中心周波数 f_0 から次式で算出した。

$$V_s = \lambda f_0 = 4 w f_0 \dots\dots (6-1)$$

ここで λ は波長、 w は電極間隔である。

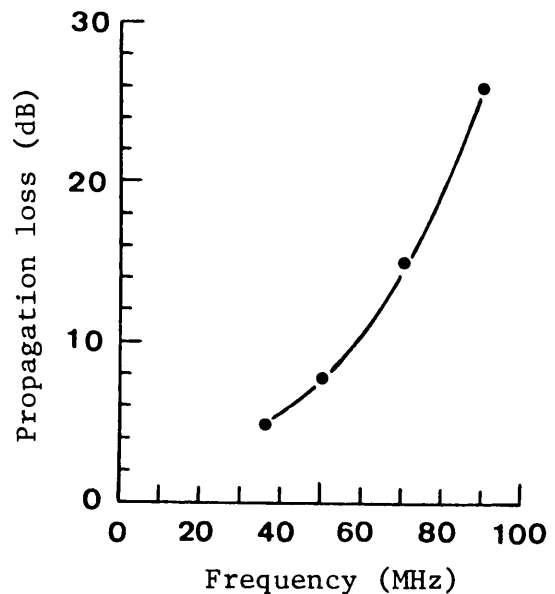


Fig.6-12 Dependence of propagation loss on frequency.

弾性表面波速度のバラツキは、フィルタの中心周波数の平均値 $\bar{\omega}$ とその標準偏差値 σ との比 $\sigma/\bar{\omega}$ で見積った。表 6-3 には IDT 電極 B (表 6-1) を LiNbO_3 単結晶、空気中および酸素雰囲気焼成したセラミックス各基板にのせた場合の弾性表面波特性とそのバラツキ幅の比較結果を示した。酸素雰囲気焼成により得られたセラミック基板の弾性表面波速度バラツキは、単結晶並であった。

Table 6-3 Comparison of fluctuation of SAW properties between ceramics and LiNbO_3 single crystal. Identical IDT pattern(B) was applied to ceramics and single crystal.

Material	n (pcs.)	Insertion loss			Center frequency		
		$\bar{\omega}$ (dB)	σ (dB)	$\sigma/\bar{\omega}$ (%)	$\bar{\omega}$ (KHz)	σ (KHz)	$\sigma/\bar{\omega}$ (%)
Ceramic fired in air	50	13.4	0.27	2.0	35830	60.9	0.17
Ceramic fired in oxygen	50	13.1	0.18	1.4	36240	32.6	0.09
LiNbO_3 single crystal	25	8.3	0.21	2.6	58159	41.3	0.07

Dimensions: Ceramics ----- Square plate 51 x 51 x 0.7^Tmm
 Crystal ----- Disk 2 inch ϕ x 1.0^Tmm

すなわち、セラミック基板内 ($n = 50$) の弾性表面波特性のバラツキ幅 $\sigma/\bar{\omega}$ は挿入損失で 2.0 % 以下、弾性表面波速度で 0.10 % 以下であった。また焼成ロット内の $\sigma/\bar{\omega}$ は挿入損失で 3.0 % 以下、弾性表面波速度で 0.15 % 以下が得られた。これら特性バラツキは焼成雰囲気や焼成位置に関して、一定の傾向をもつことがわかった。

図 6-13 に FM 用 10.7 MHz、TV-PIF 用 36 MHz の各フィルタの外観を示す。

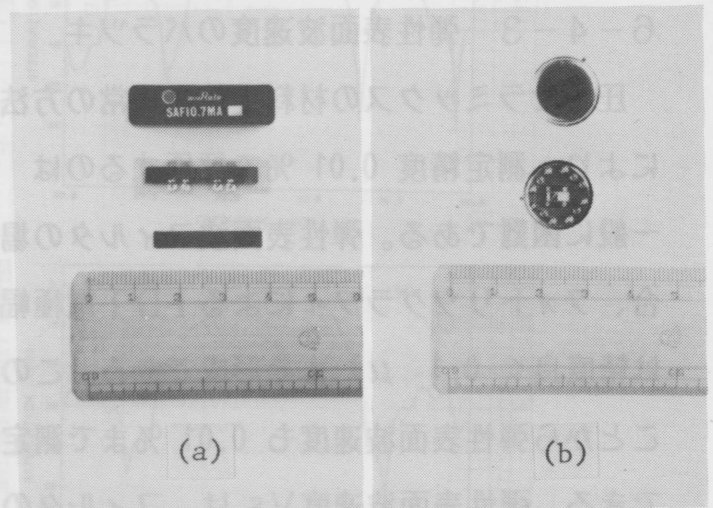


Fig.6-13 FM 10.7 MHz(a) and TV-PIF(b) SAW filters.

6-5 ポアフリーセラミックスについて

酸素雰囲気焼成は、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系についてはMurray とDungan⁹⁾、PLZT系についてはSnow¹⁰⁾⁻¹²⁾によってすでに試みられている。Snowの実験では透光性の優れたポアフリーなPLZTセラミックスを得るには、結晶粒界に存在する過剰の PbO 液相が重要であるとしている。 PbO 液相の存在下でのPLZTの酸素雰囲気焼成では、微小なポアが凝集して大きなポアとなり、この過程でポアフリーが達成されるが、幾つかの大きなポアは残存する。焼成体からの PbO の減量は酸素濃度が高くなると少なくなること(図6-3(b))から酸素雰囲気焼成は、焼成体中に過剰の PbO を残し易い焼成環境といえる。

この組成系でポアフリーなセラミックスが得られるための必要な条件として、次の項目を上げることができた。

- (1) 3-3で述べた $\text{Pb}(\text{Sn} \frac{1}{2} \text{Sb} \frac{1}{2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 固溶系の生成過程において、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ の他に反応中間相としてパイロクロア相が存在し、焼結が完了する1200℃近くまで残っている¹⁴⁾。
- (2) このパイロクロア相は結晶粒界に存在し、粒成長を抑え、その量により結晶粒径を制御できる¹⁴⁾。
- (3) この相はX線回折法による結晶構造解析の結果、酸素位置に欠陥をもつ立方晶パイロクロア型化合物 $\text{PbSn}_{2\alpha}\text{Sb}_{2-2\alpha}\text{O}_{7-\alpha}$ ($1/8 < \alpha < 2/3$) である²¹⁾。

(1)～(3)の条件下で酸素雰囲気焼成を行えば、酸素欠陥をもつパイロクロア相は、結晶粒界での酸素の移動度を高めるものと考えられる^{22),23)}。事実、閉空孔内の酸素は焼成体外へ排出され、ポアフリーセラミックスが得られた(図6-4(b))。

次に粉末特性上の問題点について検討する。図6-14は仮焼粉末、ボールミルで湿式粉碎された粉末および焼結初期の状態のセラミックスの関係を模式図的に示したもので、粉碎処理後の粉末の大きさは、セラミックスの結晶粒径にほぼ相当している。これは3-3で述べたように焼結時、パイロクロア相が粒成長を抑えることによる。図6-15は各工程での粉末、成形体の破断面およびセラミック表面の電子顕微鏡写真であり、前述の模式図を裏づけている。酸素欠陥を多量に含むパイロクロア相(固相)を利用する点で、ここで述べた酸素雰囲気焼成法は、Murray・DunganあるいはSnowの方法とは区別される。

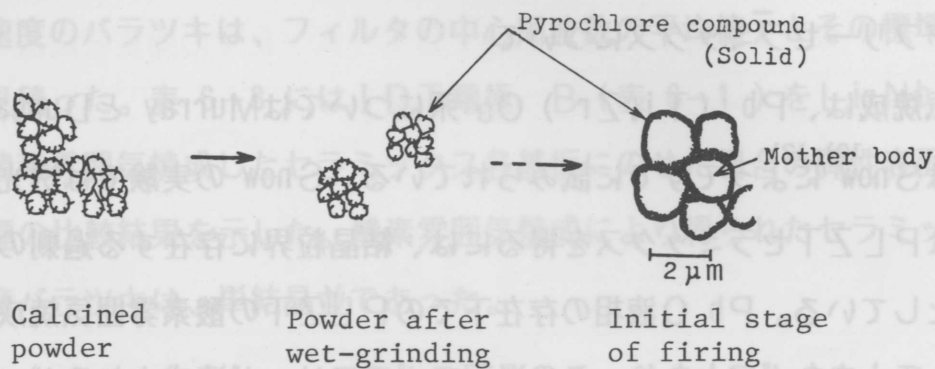


Fig.6-14 Schematic picture showing a relation between calcined powder, wet-ground powder and grain size of ceramics.

さらにポアフリーセラミックスを得るため次の点を検討する必要があった。まず第一に成形体は、粒子が均一かつ密に詰った構造をもち、その粒子自体も均一な形状、密度、堅さおよび化学的組成からなることが重要であった。図 6-16 は粉碎処理後の粉末の仮焼温度および粉碎時間による粒度分布を示したものである。仮焼温度 600 °C のものは、粉碎時間と共に鋭い粒度分布となり、平均粒径も 1.5 μm と小さく、未反応原料も見られた。800 °C では固相反応はすでに完了しており、粉碎時間とともに粒度分布のピークは粒径の小さな方へ移って行く。900 °C になると粉碎時間によって、粒度分布は変化しない。従って、ボールミルによる湿式粉碎法では、900 °C 仮焼粉末は、一定の堅さをもつ粒子まで粉碎されることを意味する。

図 6-17 は粉碎時間による仮焼温度と平均粒径の関係を示した。仮焼温度 900 °C での平均粒径は、約 2 μm で粉碎時間に依存しない。これは 2 μm 前後の粒子が、結合力の強い 2 次粒子からなることによる。

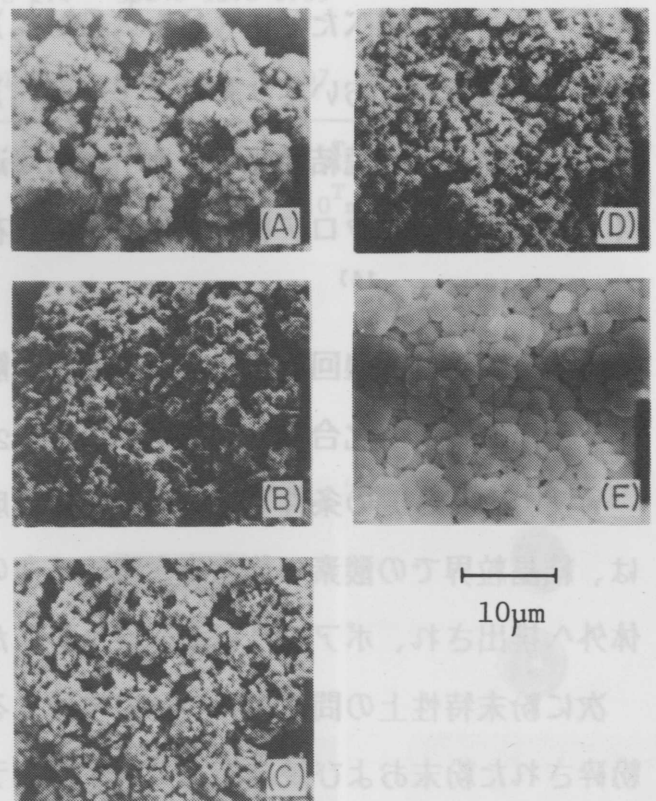


Fig.6-15 Scanning electron micrographs of raw materials after wet-mixing(A), calcined powder(B), powder after wet-grinding(C), cross section of green body(D) and ceramic surface after firing(E).

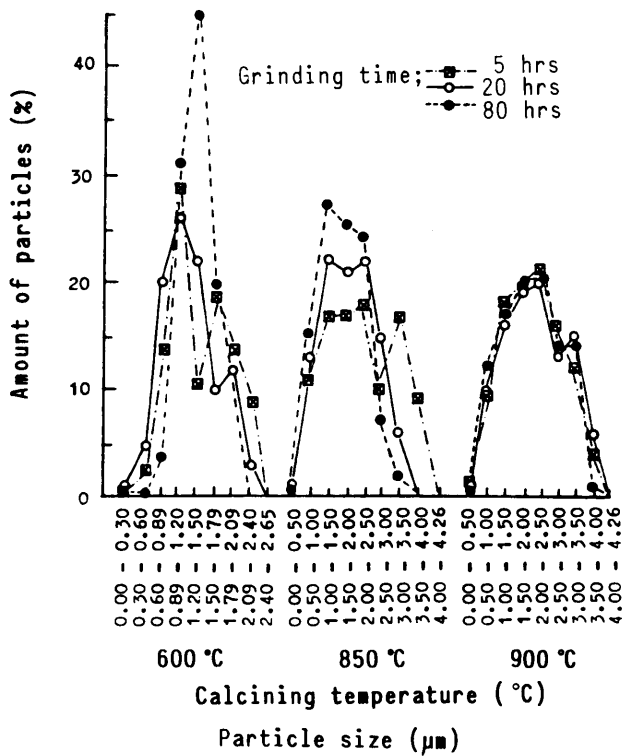


Fig.6-16 Dependence of particle size distribution of calcined powder on calcining temperature and grinding time.

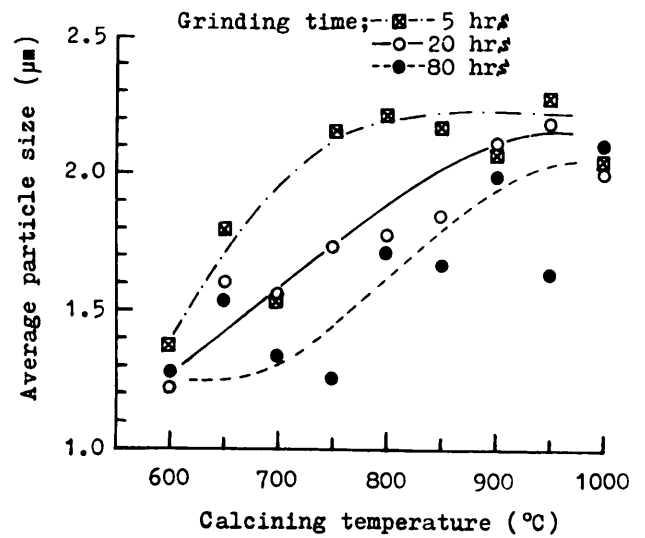


Fig.6-17 Dependence of average particle size on calcining temperature and grinding time, measured by COULTER COUNTER® (COULTER ELECTRONICS, INC., Model TA-II).

粉碎された粉末のタップ密度と仮焼温度の関係を図 6-18 に示す。

タップ密度の急峻な変化は 850 °C から起こり、900 °C 以上で仮焼された粉末は、密な成形体を形成するものと考えられた。このように均一に粉末が充填された成形体では、均一な焼結が期待できる。さらに重要な点は、粒成長の速度と閉空孔中のガスを焼成体外へ排出する速度との差である。もし粒成長が速ければ、ガスはポアとしてセラミックス内に取り残される。

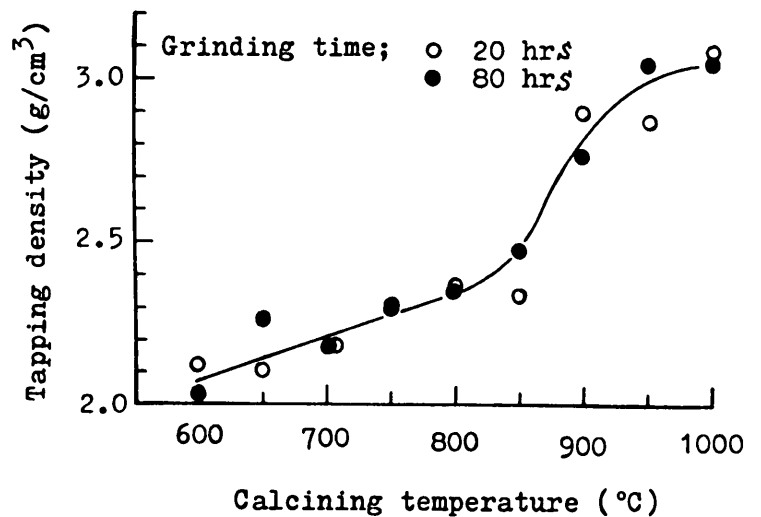


Fig.6-18 Dependence of tapping density on calcining temperature.

またガスと接する結晶粒および粒界へのガスの溶解度も酸素雰囲気焼成では重要である。Murray および Dungan あるいは Snow の方法ではこの結晶粒界は Pb O 液相であり、本組成では酸素欠陥をもつパイロクロア相 $Pb Sn_{2\alpha} Sb_{2-2\alpha} O_{7-\alpha}$ である。高濃度 Pb O 蒸気圧下での酸素雰囲気焼成 (Snow) による大きなポアの生成は、Pb O 液相を通して一部、不均一なポアの消滅が起ることからくるものと考えられる。

例えば、Pb O液相が固相が変わるとき体積変化を伴う焼結が起こると、これは均一な粉末充填に影響を与えるだろう。一方、ここで述べた酸素雰囲気焼成では、ポアの消滅に大きな影響を果たすパイロクロア相は固相として存在し、それはポアが焼成体外へ排出される間、均一な粒子の充填状態を保つことができる。

6-6 弾性表面波特性のバラツキの要因

弾性表面波特性は焼成体の焼成環境も含めた焼成条件、例えば、焼成温度、時間あるいは焼成匣中の焼成体の位置等の影響を受ける。図 6-19 に弾性表面波速度に対応するフィルタの中心周波数および挿入損失の焼成位置との関係を示す。中心周波数 f_0 の高い部分は焼成体の周辺部に相当し、この部分からの Pb Oの蒸発は中央部からのものに比べて、大きいものと考えられた。この点を考慮し焼成環境を厳密に制御した結果、目標とする特性バラツキ (表 6-3) が得られた。

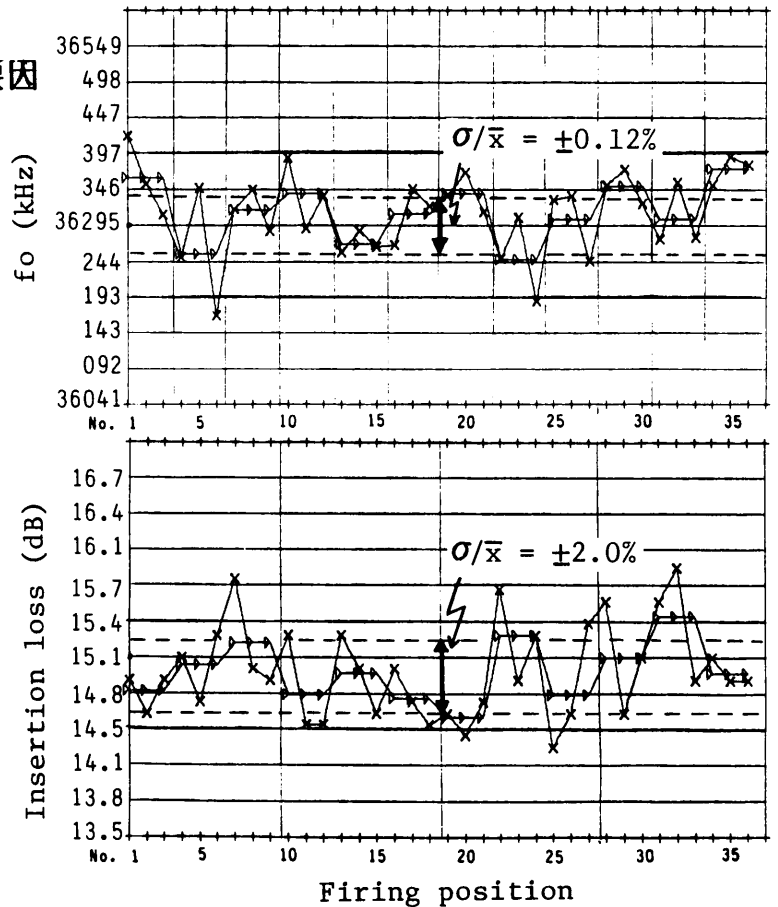


Fig.6-19 Dependence of center frequency and insertion loss on firing positions.

6-7 Pb (Ti,Zr) O₃ 系圧電セラミックスの高周波特性

Pb (Ti,Zr) O₃ 系圧電セラミックスを高周波弾性表面波フィルタとして評価することは、弾性表面波とセラミックスの物理的性質、例えば、弾性表面波の伝搬損失と結晶粒径等の関係を知る上で重要である。図 6-12 よりこの組成系での伝搬損失 L は次式で表わせる。

$$L = a f^{1.7} \dots\dots (6-2)$$

ここで a は定数、 f は周波数である。

一般に弾性表面波の結晶粒子による散乱は、平均粒径をD、波長を λ とすると $\lambda/D \gg 1$ のときRayleigh 散乱と呼ばれ、弾性表面波の伝搬損失L_{grain}は f^4 に比例する。また $2\pi > \lambda/D \cong 1$ のときStochastic 散乱と呼ばれ、L_{grain}は f^2 に比例する。 $\lambda/D < 1$ では拡散散乱が起こり、L_{grain}は周波数に無関係となる。^{24),25)}

このセラミックスの平均粒径は2~3 μm で、90 MHzでの λ は26.8 μm であるのでRayleigh 散乱の領域にはいる。

弾性表面波での伝搬損失Lはセラミックスの内部摩擦に起因する散乱L_{bulk}と結晶粒子による散乱L_{grain}からなり、一般に圧電セラミックスでは次のような式で表わせる。^{26),27)}

$$\begin{aligned} L &= L_{\text{grain}} (\text{Rayleigh}) + L_{\text{bulk}} \\ &= a_1 D^3 f^4 + a_2 f^2 \quad \dots\dots (6-3) \end{aligned}$$

a_1 、 a_2 は弾性定数、密度および弾性表面波速度により決まる定数である。

このセラミックスでは、(6-2)式に示したようにLは $f^{1.7}$ に比例する。周波数範囲11~90 MHzでは弾性表面波の波長から $L_{\text{bulk}} > L_{\text{grain}} (\text{Rayleigh})$ となり、 f のほぼ2乗に比例する内部摩擦による弾性表面波の散乱が支配的である。

6-8 結 言

酸素欠陥をもつパイロクロア相を利用した新しい酸素雰囲気焼成法により、ポアフリーセラミックスが得られた。この方法はPb Oの液相を制御するSnowの方法とは、本質的に異なることを示した。

酸素、窒素あるいはこれらの混合ガス雰囲気中で焼成して得られたセラミックスの誘電・圧電特性を測定した。次に酸素雰囲気焼成によるセラミックスを用いて中心周波数11~90 MHzの弾性表面波フィルタを作成し、その弾性表面波特性を明らかにした。

また弾性表面波速度のバラツキ $\sigma/\bar{\lambda}$ はセラミック基板内で0.10%以下であり、単結晶並の高品質であった。

さらに中心周波数が90 MHzの弾性表面波フィルタでは明確な応答を示し、より高い周波数領域への適用の可能性が確認できた。このセラミックスでの弾性表面波の伝搬損失は、周波数範囲90 MHzまでは主にセラミックの内部摩擦によることがわかった。

参考文献

- 1) 小西, 辻 共編: 「エレクトロセラミクスの基礎と応用」, オーム社 (1978) .
- 2) 和久茂: 電気通信学会雑誌, 49, 1285 (1966) .
- 3) M. Matsuoka : Japan. J. Appl. Phys., 10, 736 (1971) .
- 4) K. A. Klicker et al. : J. Amer. Ceram. Soc., 64, 5 (1981) .
- 5) 中谷, 松岡 他: National Technical Report, 25, 1033 (1979) .
- 6) G. H. Heartling and C. E. Land : J. Amer. Ceram. Soc., 54, 1 (1971) .
- 7) K. H. Hardth : Ceram. Bull., 54, 201 (1975) .
- 8) 高田光裕: 粉体および粉末冶金, 25, 292 (1978) .
- 9) T. F. Murray and R. H. Dungan : Ceram. Ind., 82, 74 (1964) .
- 10) G. S. Snow : J. Amer. Ceram. Soc., 56, 91 (1973) .
- 11) G. S. Snow : ibid., 56, 479 (1973) .
- 12) G. S. Snow : ibid., 57, 272 (1974) .

- 13) Y. S. Kim : USP 3,856,693.
- 14) T. Ogawa, K. Minai and K. Wakino : Proceedings of the 1st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, 345 (1977).
- 15) 小川 他 : 日本特許第 995,376号, 第 1,077,867号, USP 3,970,572, DE 2,458,627, GB 1,456,616.
- 16) 小川, 南井, 脇野 : 粉体粉末冶金, 昭和 51 年度春季大会講演概要集, 128.
- 17) 小川 : 日本特許第 1,113,911号, 第 1,128,128号, GB 1,551,159, FR 76 /35,600.
- 18) 小川, 南井, 脇野 : 粉体粉末冶金協会, 昭和 53 年度秋季大会講演概要集, 130.
- 19) R. F. Mitchell et al. : IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, SU-22, 264 (1975).
- 20) 電子材料工業会編 : 「表面波デバイスとその応用」, 日刊工業新聞社, 55 (1978.12).
- 21) 小川, 南井, 脇野 : 粉体および粉末冶金, 25, 287 (1978).
- 22) 小川, 南井, 脇野 : 粉体粉末冶金協会, 昭和 54 年度春季大会講演概要集, 114.
- 23) T. Ogawa : USP 4,230,589, USP 4,255,272.
- 24) 実吉 他 : 「超音波技術便覧」, 日刊工業新聞社, 1669 (1966).

- 25) 小野 他：電子通信学会 超音波研究会資料，US 74 - 13 (1974-06) .
- 26) 定村 他：同上，US 80 - 36 (1980-10) .
- 27) 長妻 他：同上，US 80 - 37 (1980-10) .

第7章 ポアフリー圧電セラミックスの高周波弾性表面波フィルタへの応用

7-1 緒言

ポアフリー圧電セラミックスを 100 MHz 以下の周波数領域へ適用した例については、第6章で述べた。その結果、中心周波数 90 MHz で挿入損失 15 dB と十分実用化できる特性が得られた。このときの IDT 電極幅は 6.7 μm であり、より微細な電極幅のものをフォトリソグラフィにより形成すれば、中心周波数 100 MHz 以上の弾性表面波フィルタが可能である。本章では 100 MHz 以上の中心周波数をもつ弾性表面波フィルタの振幅特性および高周波数領域での弾性表面波の減衰等について検討した結果を述べる。

7-2 IDTの形成状態

IDT 電極の形状は表 7-1 に示した F~I の4種類で、それぞれの中心周波数 120、150、200 および 300 MHz が得られるよう設計した。図 7-1 (a)~(c) に電極形状 F、G および I のセラミック表面上での電極形成状態を示す。形状 I は IDT 電極幅、間隔共 2.0 μm で、セラミック表面上でのポア等による切断は見られない。また形状 H および I では1辺 1.5 mm 程度の正方形板の超小型基板素子として実現できる。

Table 7-1 IDT patterns for SAW filters ranged from 120 to 300 MHz.

Name of IDT pattern	Finger Width (μm)	Gap Width (μm)	Finger pairs	Max. overlap distance (μm)	Propagation distance (μm)
F	5.0	5.0	15	430	605
G	4.0	4.0	15	330	544
H	3.0	3.0	15	250	243
I	2.0	2.0	15	170	182

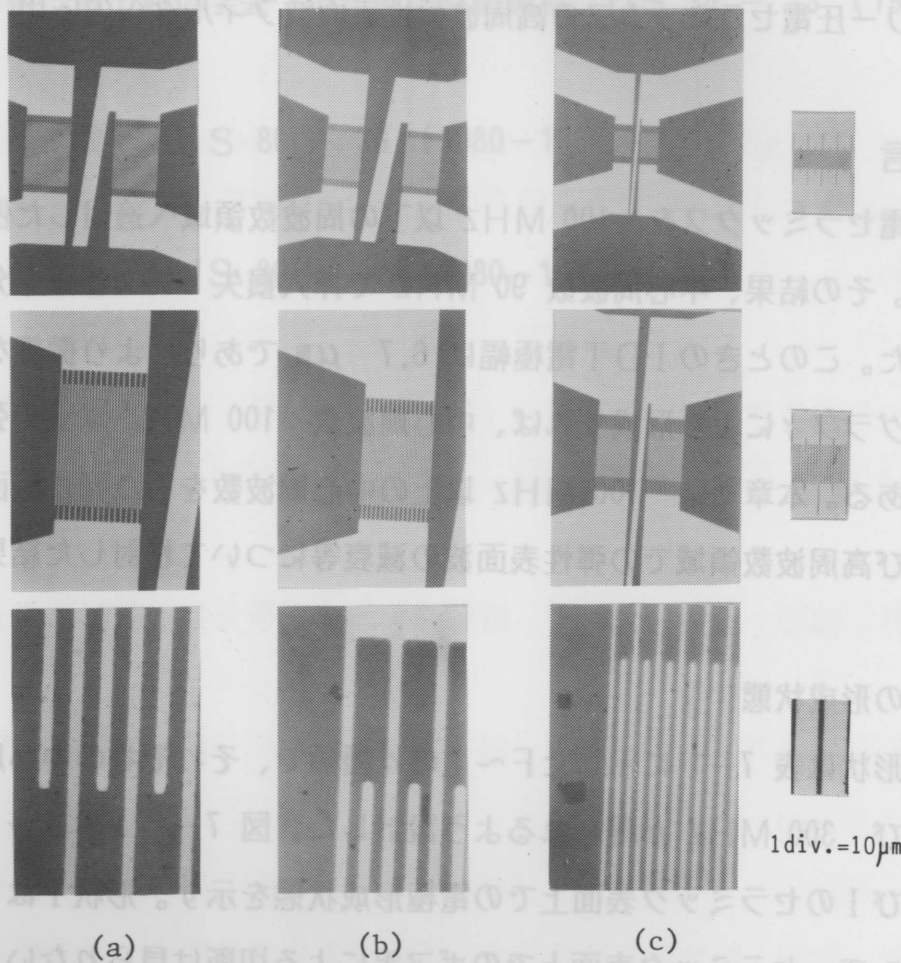


Fig.7-1 IDT patterns of F(a), G(b) and I(c) formed on ceramic surface.

7-3 フィルタの振幅特性

フィルタの振幅特性の測定はネットワークアナライザで行なった。図 7-2~3 に第 6 章で述べた中心周波数 90 MHz および 120、150、200、300 MHz の弾性表面波フィルタの各振幅特性を示す。図 7-2 の 90 MHz フィルタの周波数特性では、6-4-2 で述べたバルク波除去処理（基板底面の凹凸加工）によって、通過帯域外高周波数側でのバルク波によるスプリアスは消滅している。一方、120 MHz 以上のフィルタではバルク波除去処理を行なわなくても、バルク波による高周波数側でのスプリアスはほとんど見られない。この理由は次のように考えられた。図 7-4 は圧電基板上の IDT によりバルク波が励振されるようすを示したもので、バルク波の伝搬方向は基板表面と角度 θ をなす。このときバルク波の波長 λ_b は次式で与えられる。¹⁾

$$n \cdot \lambda_b = d \cdot \cos \theta \dots \dots (7-1)$$

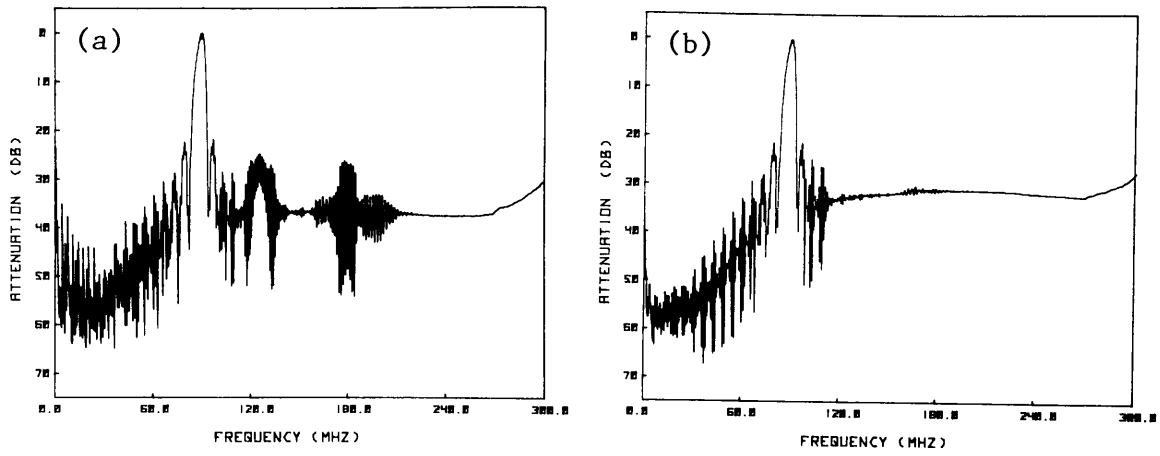


Fig.7-2 Frequency responses of 90 MHz SAW filters before(a) and after(b) eliminating bulk wave.

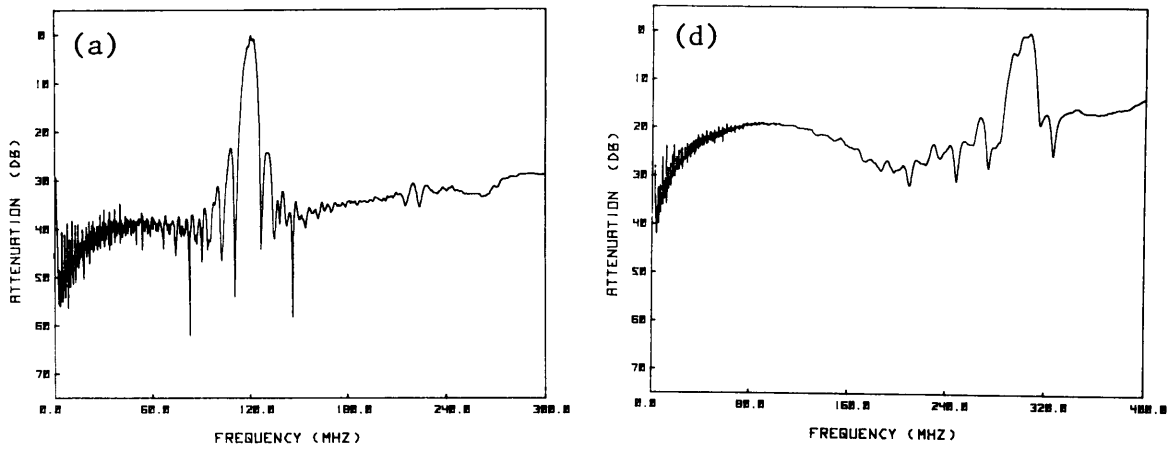


Fig.7-3 Frequency responses of 120(a),150(b),200(c) and 300(d) MHz SAW filters before eliminating bulk wave.

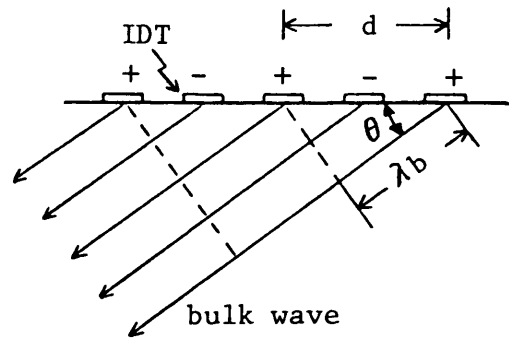
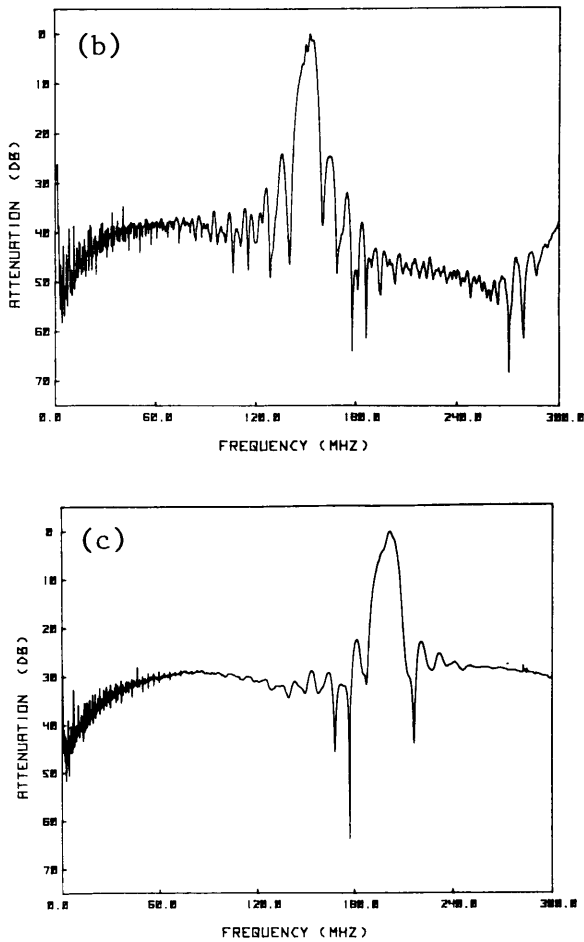


Fig.7-4 Bulk wave launched by IDT.

ここで n は整数、 d は IDT のピッチ (IDT 電極幅の 4 倍で弾性表面波の波長 λ に相当) である。

図 7-2 の 90 MHz フィルタの形状は伝搬距離が 2109 μm (表 7-1)、セラミック基板厚さは 0.7 mm であるので、バルク波が基板底面で最も強く反射する θ は 34° となる。バルク波スプリアスが現われる周波数は、表 5-1 の厚みすべり振動および厚み縦振動各モードのバルク波速度から、 $n = 1$ のときそれぞれ 121 MHz、183 MHz、 $n = 2$ のとき 243 MHz、365 MHz となる。 $d = 26.8 \mu\text{m}$ での遮断周波数 f_{cut} は、すべり、縦振動各モードでそれぞれ 101 MHz、151 MHz であり、これより低い周波数範囲でバルク波スプリアスは現われない。図 7-2 (a) のスプリアスは、120 MHz および 180 MHz 付近に現われており、各々すべり振動、縦振動に対応し、このときの λ_b は 22.6 μm ($n = 1$) である。しかし、 $n = 2$ のときのすべり振動モードのバルク波スプリアスは出現していない。このようにセラミック基板底面でのバルク波反射による影響は、周波数が 200 MHz 以上になると急に小さくなる。これはバルク波の散乱損失、特にセラミックスの内部摩擦によるものが、弾性表面波に比べて 1 桁程大きいことが原因と考えられた²⁾。120 MHz フィルタ (図 7-3 (a) : セラミック基板厚さは 0.7 mm) では、バルク波反射の最も強い θ は 67° で、すべり、縦各振動モードのバルク波スプリアスが現われる周波数は、 $n = 1$ のときそれぞれ 345 MHz、520 MHz と高周波数側へ移る。図 7-3 (b) ~ (d) の 150 ~ 300 MHz フィルタでは、バルク波反射によるスプリアスはほとんど見られない。これは伝搬距離とセラミック基板厚さの関係や高周波数側、特に 200 MHz 以上でバルク波が急激に減衰することからきている。

表 7-2 に IDT 電極形状 F ~ I でのセラミック基板素子の静電容量、中心周波数付近での素子インピーダンス、挿入損失等を示す。フィルタの帯域幅や IDT 電極間の容量結合による直達波レベルを考慮にいれつつ、伝搬距離を短く設計できれば、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系圧電セラミックスにより 200 MHz 付近の高周波数領域まで、挿入損失が 16 dB 以下、通過帯域外高周波数側でのバルク波スプリアスの極めて小さいフィルタが実現できる。^{3), 4)}

Table 7-2 SAW properties of 36 to 300 MHz filters.

IDT	36	50	70	90	120	150	200	300
Capacitance at 1kHz(pF)	117	70	50	43	35	36	24	20
Impedance(Ω)	37	45	46	41	38	30	33	26
Insertion loss(dB)	*	13.4	12.6	14.1	15.9	13.0	13.9	23.5
	**	12.9	12.3	13.7	15.6	11.9	---	---
Center Frequency(kHz)	36508	50303	70491	90402	120880	151720	200910	299320
Band width at ±10dB(kHz)	4042	4031	5645	7284	8895	11180	14830	22980

* measured with 50 Ω system

** matched with impedance of specimen

7-4 高周波数領域での弾性表面波の伝搬損失

Pb (Ti, Zr) O₃ 系圧電セラミックスによる弾性表面波フィルタがどの程度の高周波数まで実現可能かは、弾性表面波の伝搬損失を測定することにより判断できる。

図 7-5 に⁵⁾3電極法および⁶⁾光プローブ法で測定した伝搬損失と周波数の関係を示す。伝搬損失は周波数範囲により次のように表わすことができた。

$$f \leq 200 \text{ MHz} : L = 5.6 \times 10^{-3} f^{1.9} \dots\dots (7-2)$$

$$f > 200 \text{ MHz} : L = 8.3 \times 10^{-8} f^4 \dots\dots (7-3)$$

但し、L (dB/cm) は伝搬損失、

f (MHz) は周波数である。

6-7で述べたように、伝搬損失は結晶粒子による散乱と結晶の内部摩擦による散乱損失よりなる。中心周波数 300 MHz のフィルタではその波長は 8 μm であるので、結晶粒子によるRayleigh 散乱が内部摩擦によるものよりも大きく寄与しはじめたものと考えられた。

図 7-6 に、このPb (Ti, Zr) O₃ 系セラミックスでの弾性表面波の結晶粒子に

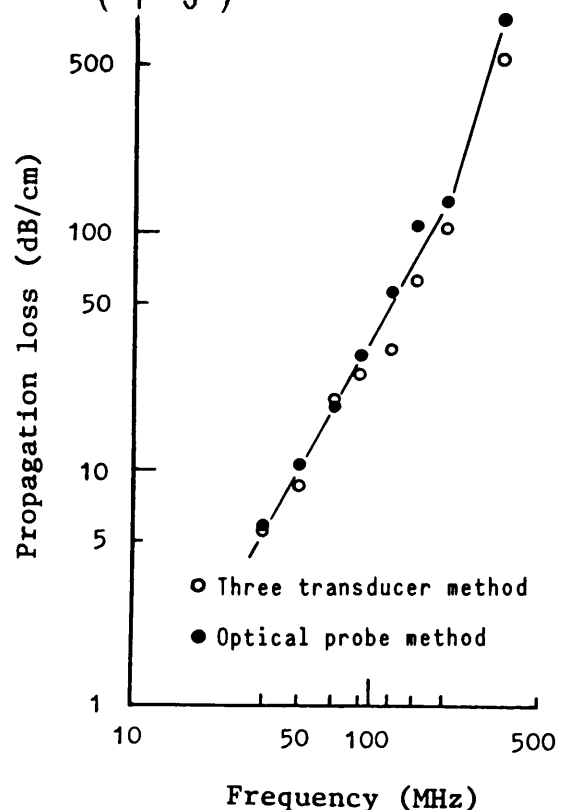


Fig.7-5 Dependence of propagation loss on frequency.

よる散乱損失 L_{grain} および内部摩擦による

散乱損失 L_{bulk} と周波数との関係を示す。

$\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系セラミックス (結晶粒径 2~3 μm) では 200 MHz より大きくなってはじめて、 L_{bulk} より L_{grain} の影響の方が大きくなる。従って、周波数範囲 200 MHz までは、主に周波数の 2 乗に比例する内部摩擦による損失が伝搬損失に寄与しているといえる。内部摩擦による損失は、一般に内部摩擦 Q_m^{-1} (Q_m は機械的品質係数) と周波数 f の積で定義される。一定周波数では Q_m^{-1} が純機械的損失 Q^{-1} と圧電結合を介した誘電損失 $\tan \delta$ の和からなり、 $\tan \delta$ が極めて大きい場合、次式で定性的に説明できる。⁹⁾

$$\begin{aligned} Q_m^{-1} &= b_1 Q^{-1} + b_2 K^2 \tan \delta \\ &= b_2 K^2 \tan \delta \quad \dots\dots (7-4) \end{aligned}$$

ここで b_1 、 b_2 は定数、 K は電気機械結合係数である。

すなわち、高周波数領域での伝搬損失を低減するには、セラミックスの結晶粒子による散乱 L_{grain} を小さくする必要がある。このため粒子径を小さくするとともに、内部摩擦による散乱 L_{bulk} を抑えるために $\tan \delta$ を小さくする必要がある。

Q_m の大きないわゆるハード系材料では $\tan \delta$ は、 Ti / Zr 組成比率に対して 図 4-3 に示したように変化する。5-4 でも述べたように、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系圧電セラミックスでは弾性表面波速度温度係数の小さな組成は 3 組成存在するが、 $\tan \delta$ の最も小さい III 組成が弾性表面波の伝搬損失を小さくする上でも有利である。

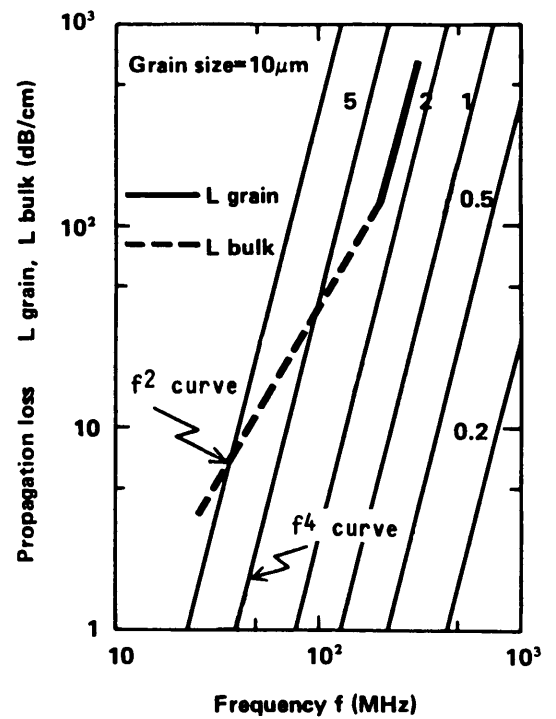


Fig.7-6 Dependence of L_{bulk} and L_{grain} on frequency.^{7), 8)}

7-5 挿入損失と弾性表面波速度

弾性表面波の挿入損失 L_{total} は 6 dB の双方向性損失、電気機械変換損失 $L_{conver.}$ 、伝搬損失 $L_{propa.}$ および入出力電極でのミスマッチングによる損失 $L_{match.}$ の和で表わすことができる。

$$L_{total} = 6 + L_{conver.} + L_{propa.} + L_{match.} \dots \dots (7-5)$$

$L_{conver.}$ は弾性表面波励振効率に相当し、電気機械結合係数 K_s の 2 乗と IDT 電極の対数 N の積 $K_s^2 \cdot N$ で表わせる。表 6-1、7-1 から中心周波数 50 ~ 300 MHz のフィルタの電極対数は 15 対と一定であるので、

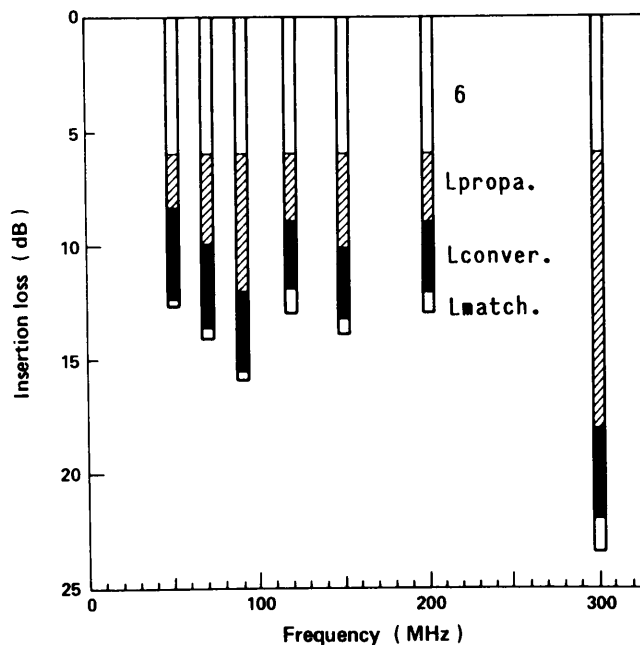


Fig.7-7 Items of insertion loss of 50 to 300 MHz SAW filters.

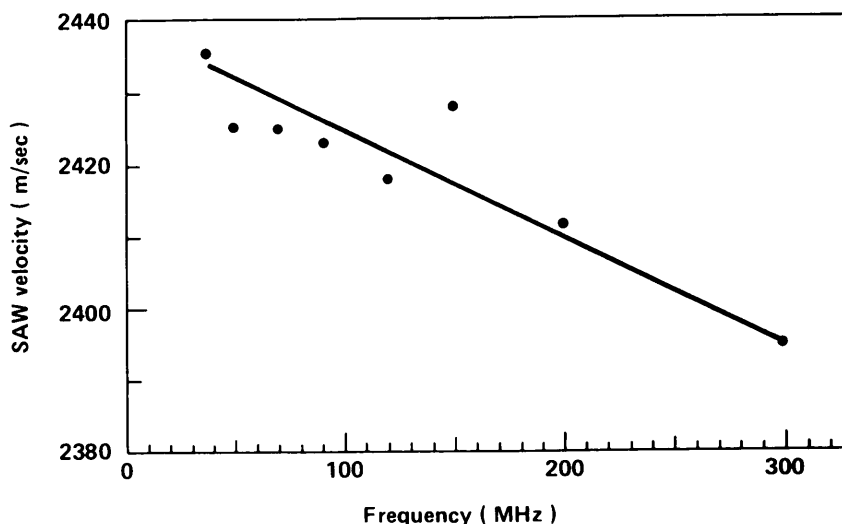


Fig.7-8 Dependence of SAW velocity on frequency.

K_s が周波数に依存しないと考えると、 $K_s^2 \cdot N$ から $L_{trans.}$ を推定できる¹⁰⁾

図 7-7 は各フィルタの挿入損失の内訳を示したもので、 $L_{conver.}$ は 3~4 dB で $K_s^2 \cdot N$ から求めた値 3 dB とほぼ一致している。また $L_{match.}$ は 0.3~1.5 dB 程度である。

図 7-8 は弾性表面波速度 V_s の周波数依存性を示したもので、周波数とともに V_s は単調に減少する。300 MHz では図 6-5 より明らかなように、セラミックスの表面粗さが 0.05 μm 程度と波長の約 1% 弱に相当することから、これら表面の影響やセラミック表面付近の加工層の影響¹¹⁾と考えられた。

7-6 結 言

ポアフリー Pb (Ti, Zr) O₃ 系圧電セラミックスを 100 MHz 以上の高周波弾性表面波フィルタに適用したところ、IDT 電極により励振されるバルク波スプリアスの極めて少ないものが実現できた。これはバルク波が 200 MHz 以上の周波数領域で急激に減衰することが原因であった。

フィルタの帯域幅や IDT 電極間の容量結合による直達波レベルを考慮に入れつつ、伝搬距離を短く設計すれば、Pb (Ti, Zr) O₃ 系圧電セラミックスによって 100~200 MHz の周波数帯で低挿入損失のフィルタが実現できる。

また弾性表面波の伝搬損失は 200 MHz までは、セラミックスの内部摩擦による散乱損失が主で、200 MHz より大きくなると結晶粒子による Rayleigh 散乱の寄与が大きくなることがわかった。

参考文献

- 1) R. F. Mitchell et al. : IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, SU- 22 , 264 (1975) .
- 2) 長妻 他 : 電子通信学会 超音波研究会資料, US 80 - 37 (1980-10) .
- 3) 小川, 南井, 脇野 : 粉体粉末冶金協会, 昭和 54 年度春季大会講演概要集, 114.
- 4) 小川, 南井, 脇野 : 日本学術振興会 弾性表面波エレクトロニクス小委員会 第4回研究会資料, 25 (1980-01) .
- 5) 電子材料工業会編 : 「表面波デバイスとその応用」, 日刊工業新聞社, 55 (1978.12) .
- 6) 稲村 他 : 電子通信学会 超音波研究会資料, US 73 - 7 (1973) .
- 7) Y. I to et al. : Appl. Phys. Lett., 35, 595 (1979) .
- 8) 伊藤 他 : 電子通信学会 超音波研究会資料, US 79 - 57 (1980-02) .
- 9) T. Ikeda : J. Phys. Soc. Japan, 13, 809 (1958) .
- 10) 稲村 他 : 電子通信学会 超音波研究会資料, US 73 - 4 (1973-06) .
- 11) 木村 他 : 同上, US 77 - 20 (1977-07) .

第8章 圧電セラミックスの温度安定性

8-1 緒 言

圧電セラミックスはエレクトロメカニカル機能部品として、電子部品の中で重要な地位を築いてきた。その用途は電気機械変換用から、セラミックス自身の機械的共振を利用する領域まで広範に拡がっている¹⁾。このため種々の環境にさらされることになり、例えば、セラミックフィルタ、共振子はラジオ、テレビ、マイコン等に組み込まれ、またここで述べているTV-PIF用弾性表面波フィルタは、テレビ回路内で苛酷な条件下で使用される。従って、セラミック素子には高安定のものが要求されると同時に、数々の安定性についての評価がなされる。

圧電セラミックスの温度安定性については、これまでBaTiO₃系やPb(Ti,Zr)O₃系について検討されてきた。BaTiO₃系では空間電荷分極とエージングとの関係²⁾、Pb(Ti,Zr)O₃系では添加物と空間電荷の関係が詳細に調べられている。またPb(Ti,Zr)O₃系で2~3の添加物とセラミックスの微細構造、特に粒径との関係あるいは強誘電性D-Eヒステリシス曲線との関係も報告されている⁴⁾。

安定性の評価法としては、外部環境変化に伴うセラミック素子の圧電特性劣化度を測定する方法で行われる。この環境試験法は表8-1に示すようにその要因として、温度・機械的応力・電氣的バイアス・湿度などが考えられる。このうち特に温度安定性は最も基本的な特性の一つと考えられている。温度に関して動的な変化として時間的に短周期のものには冷熱衝撃試験があり、長周期のものに温度変化による圧電特性、例えば、共振周波数の温度依存などの温度ドリフト試験(図5-25)がある。静的な変化としては、一定温度中にセラミック素子を保持したときの圧電特性値の変化をみる熱エージング試験がある。

Table 8-1 Environmental test for piezoelectric ceramic devices.

(Factor)	(Test)
Temperature --- Dynamic change Short periodicity Long periodicity --- Static change	Thermal shock test Thermal drift test Thermal aging test
Mechanical stress	Mechanical stress test
Electric bias	DC bias test AC bias test
Humidity	Humidity test

これら試験法の中で冷熱衝撃試験は、低温・高温間を数秒でセラミック素子が移動したときの圧電性の変化を調べるもので最も苛酷な試験⁵⁾といわれている。

ここでは本試験法による、弾性表面波フィルタやセラミック共振子の圧電セラミックデバイスの圧電性の変化率を測定するとともに、D-Eヒステリシス曲線の温度依存についても調べ、特性劣化の原因を明らかにする。

8-2 熱エージング試験

8-2-1 ソフト系材料

第3章で述べた機械的品質係数 Q_m の低いソフト系材料

$x \text{Pb} (\text{Sn}_\alpha \text{Sb}_{1-\alpha}) \text{O}_3 - y \text{PbTiO}_3 - z \text{PbZrO}_3$ 系圧電セラミックスで $\alpha = 1/2$ 、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.47$ 、 $z = 0.48$ の組成についてエネルギー閉じ込め型共振子を作成した。セラミック素子厚みは $200 \mu\text{m}$ 、電極形状は直径 1mm の対向電極である。初期特性は絶縁抵抗値 $R_I = 1.48 \times 10^9 \Omega$ 、誘電損失 $\tan \delta = 2.63\%$ 、比誘電率 $\epsilon_r = 1676$ 、厚み縦振動の電気機械結合係数 $K_t = 37.2\%$ 、機械的品質係数 $Q_{mt} = 93$ である。熱エージング試験として、この共振子を 150°C 中で1時間保持すると K_t は大幅に低下した。このためこの系に Cr_2O_3 を $0.024 \text{Wt}\%$ から $0.47 \text{Wt}\%$ まで添加した組成系について同様の熱エージング処理を行なった。セラミック素子の R_I 、 $\tan \delta$ 、 ϵ_r 、 K_t 、 Q_{mt} および処理前後での圧電性（反共振周波数と共振周波数の差 Δf で評価）の変化率と Cr_2O_3 添加量の関係を図8-1~6に示す。

セラミック素子の R_I （図8-1）は、 Cr_2O_3 の添加量が $0.07 \text{Wt}\%$ まで一たん上昇するが、次に $0.28 \text{Wt}\%$ まで減少する。

このことは、 $\text{Pb} (\text{Ti}, \text{Zr}) \text{O}_3$ へ微量の Nb_2O_5 を添加した場合にもみられる。⁶⁾

$\text{Pb} (\text{Ti}, \text{Zr}) \text{O}_3$ は p 型⁷⁾であるといわれているので Cr イオンがBサイトへ4価よりも大きい価数ではいった時、 Cr イオンはドナーとしてふるまい、電荷補償により R_I が上昇したものと考えられる。しかし 0.28% での熱エージングによる Δf の変化率

（図8-6）は -19.4% と無添加のものとはほとんど変わらない。さらに Cr_2O_3 添加量が増すと R_I は一定値をとった後、 $2.0 \text{Wt}\%$ で $1.95 \times 10^8 \Omega$ に減少する。処理前後での Δf の変化率は添加量が $0.35 \text{Wt}\%$ で -19.4% から -6.4% へ激減し、

$0.47 \text{Wt}\%$ では -2.2% になる。 $\tan \delta$ （図8-2）は R_I と逆の関係、 K_t

（図8-4）は R_I と同様にふるまう。

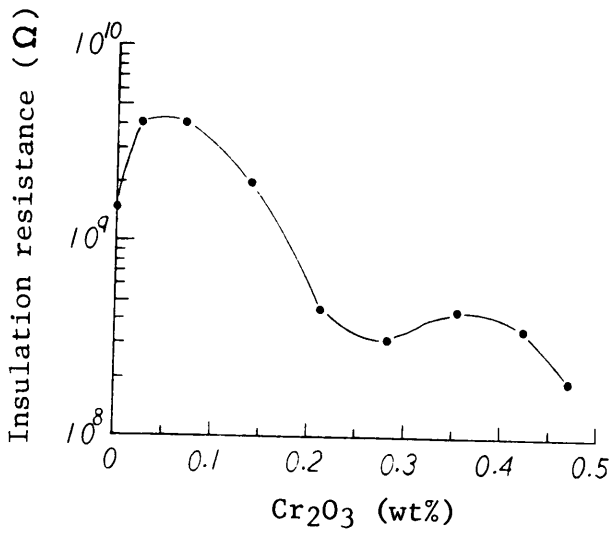


Fig. 8-1 R_i vs. Cr₂O₃ content.

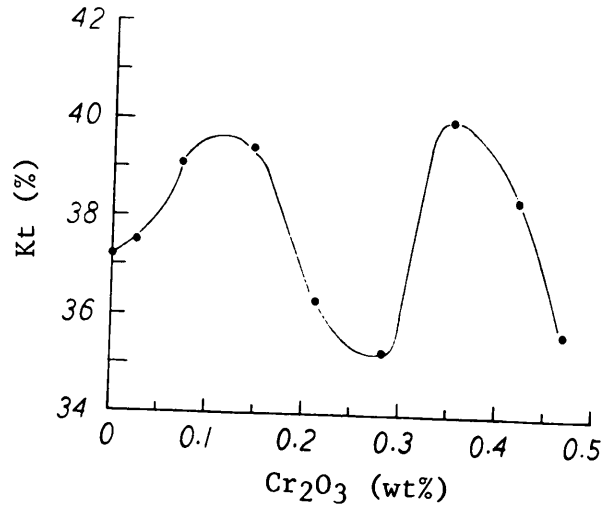


Fig. 8-4 K_t vs. Cr₂O₃ content.

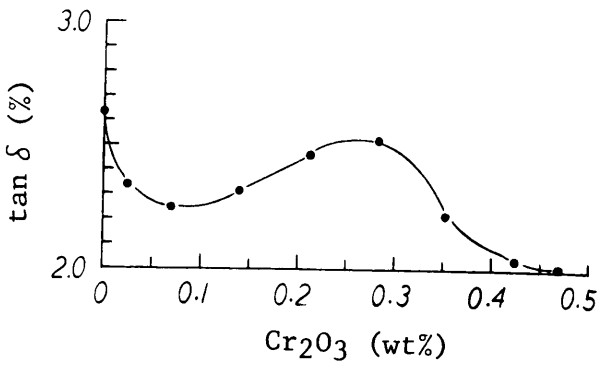


Fig. 8-2 tan δ vs. Cr₂O₃ content.

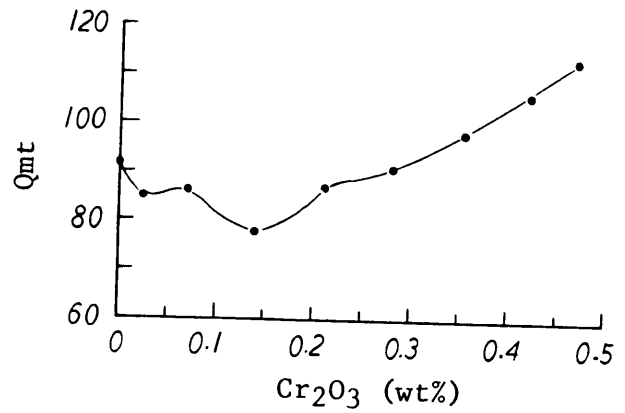


Fig. 8-5 Q_{mt} vs. Cr₂O₃ content.

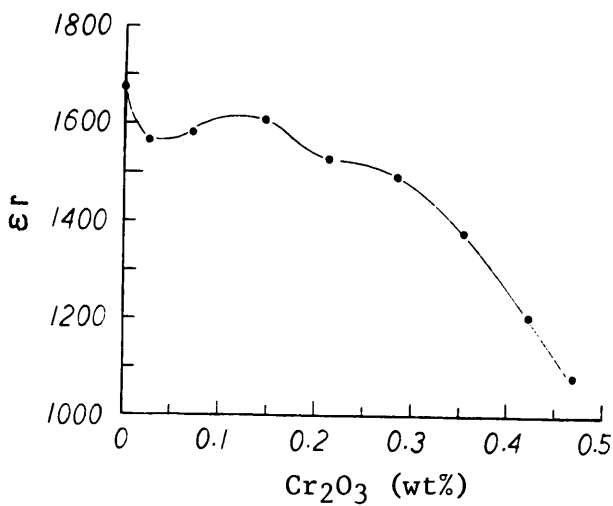


Fig. 8-3 ε_r vs. Cr₂O₃ content.

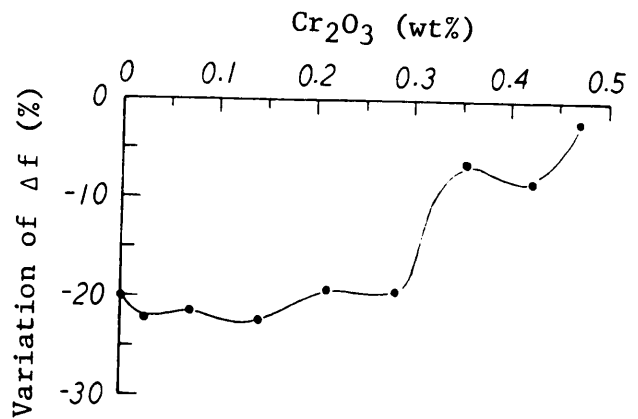


Fig. 8-6 Variation of Δf vs. Cr₂O₃ content.

ϵ_r (図 8-3) は添加量とともに単調に減少する。 Q_{mt} (図 8-5) は添加量 0.14 Wt %で極小値を示し、それ以上では増加傾向にある。このようにセラミック素子の R_1 がある一定値まで減少し、 Q_{mt} が約 100 まで増加してはじめて熱エージング特性の改善効果が現れる。

Pb (Ti, Zr) O₃ 系への Cr₂ O₃ 添加による熱エージング特性改善については、すでに幾つかの報告がある。^{8), 9)}ここで述べたように、Pb (Sn 1/2 Sb 1/2) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ 系への Cr₂ O₃ の添加は、添加量が 0.15 Wt %までは結晶粒子内への固溶が進むが、それ以上では、結晶粒界への析出がはじまる。Cr₂ O₃ の粒界への析出量がある一定以上になってはじめて、熱エージング特性改善効果が現れるものと考えられた。

8-2-2 ハード系材料

Mn 添加によりハード系材料化した Pb (Sn 1/2 Sb 1/2) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ 系については 4-2 で述べた。Mn O₂ 添加量がセラミックスの R_1 のピーク値をとる 0.12 Wt %を越え、 Q_{mt} が 200 以上になると、このセラミック素子を熱エージング試験 (150 °C 中で 1 時間保持) しても Δf あるいは K_t の変化は数パーセント以内であった。これは後述するように、セラミックス内で配向分極を安定化するように生じたスペースチャージによるものと考えられる。

弾性表面波フィルタ用組成はキュリー温度が 280 °C (図 5-2) であるので、この温度より約 100 °C 低い 170 °C で熱エージング試験を行なった。図 8-7 は保持時間に対するフィルタの挿入損失および中心周波数の変化を示したもので、60 分間で挿入損失は 0.6 dB (2.7 %) 増加し、周波数は 300 kHz (0.8 %) 低下するが、その後一定値となる。

また一度このような熱エージング処理したものは、

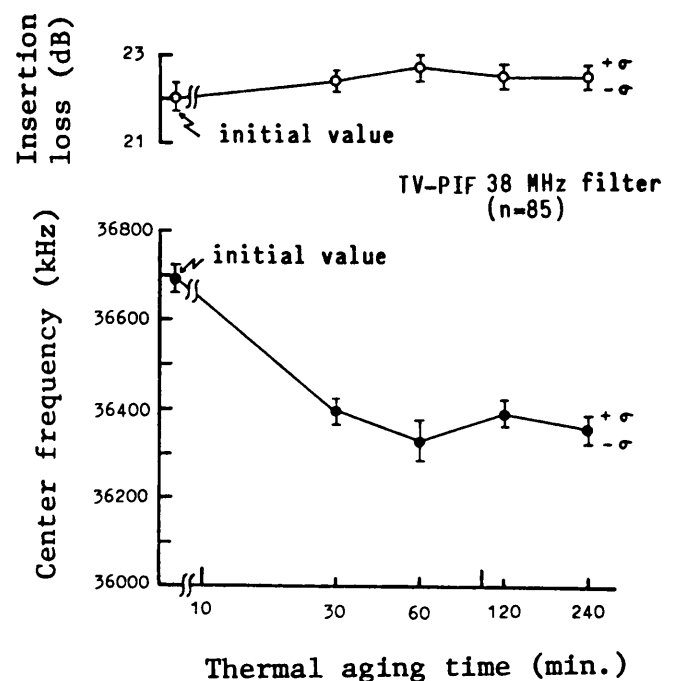


Fig.8-7 Dependence of insertion loss and center frequency of 38 MHz TV-PIF filter on thermal aging time (aging temperature; 170°C).

高温放置試験（ 125 °C、 1000 時間）での挿入損失、周波数変化はそれぞれ 0.5 dB（ 2.2 %）増加、 10 kHz（ 0.03 %）低下し、低温放置試験（ -55 °C、 400 時間）では 0.3 dB（ 1.3 %）増加、 10 kHz（ 0.03 %）上昇とその変化量が極めて小さいことが明らかとなった。

8-3 冷熱衝撃試験

8-3-1 ソフト系材料

熱エージング試験を行った試料と同じものについて冷熱衝撃試験（試験機：Tabai、Model TSC-10）を行なった。試験は低温側 -40 °C、高温側 100 °C間を数秒以内で移動した後、それぞれの温度で 15 分保持した。図 8-8 は本試験を 150 あるいは 200 サイクル（低温→高温→低温で1サイクル）行なった後の圧電性 Δf の変化率とセラミック素子の R_1 との関係を示した。¹⁰⁾

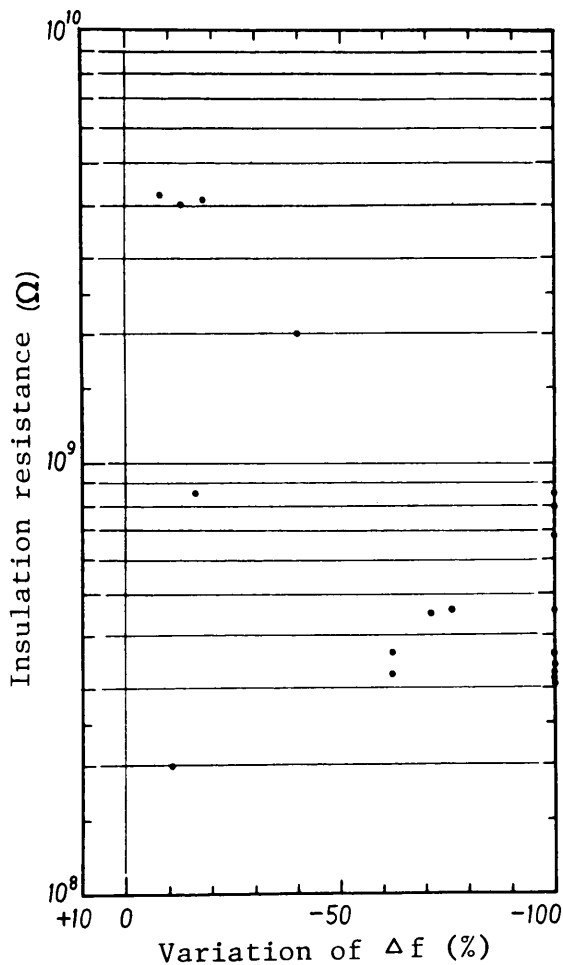


Fig.8-8 R_1 vs. variation of Δf after thermal shock test.

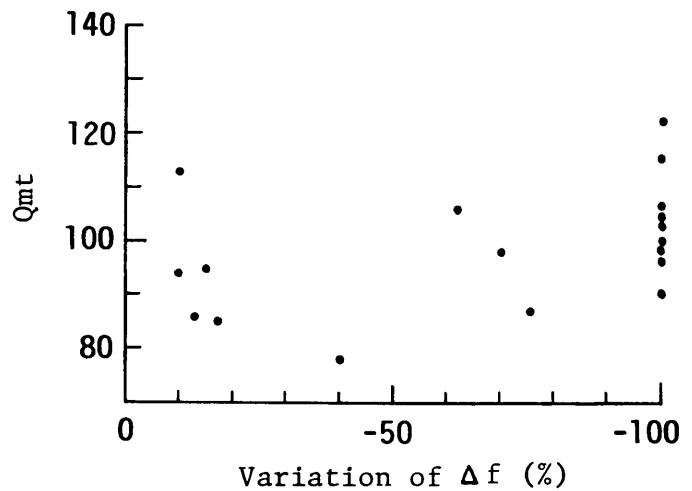


Fig.8-9 Q_{mt} vs. variation of Δf after thermal shock test.

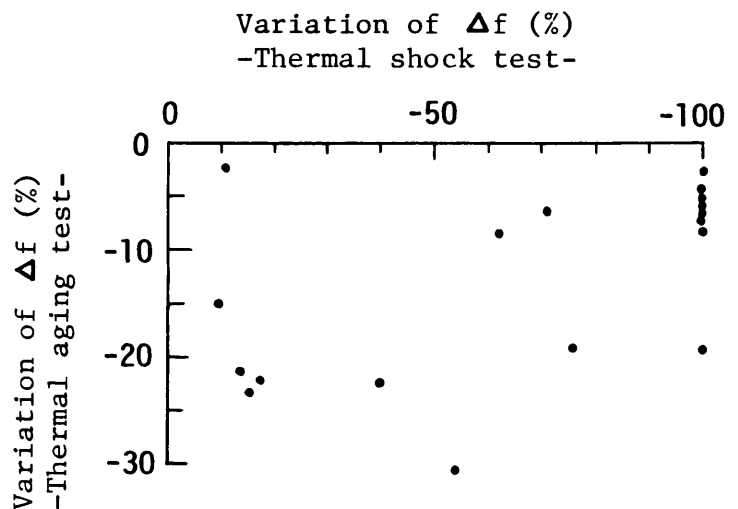


Fig.8-10 Relation of variations of Δf between thermal shock and thermal aging tests.

この材料系では4グループに分けることができた。第1グループは試験による Δf 変化率が $-10 \sim -20 \%$ で R_I の大きいもの。第2は変化率が -10% 前後で R_I の小さいもの。第3は R_I は前2グループの間であるが、試験によりほとんど圧電性が無くなってしまいうグループ。第4は変化率がこれら中間値をとるものである。図 8-9 は Δf の変化率と Q_{mp} の関係を示したもので、 R_I と同様この試験での変化率が小さいものは、 Q_{mp} の高いグループと低いグループに分けることができた。冷熱衝撃試験と熱エージング試験による圧電性劣化の関係を図 8-10 に示す。両試験で特性劣化の少ないものは、セラミック素子の R_I の低いものだけであることがわかる。

8-3-2 ハード系材料

Mn 添加等でハード系材料化したセラミックス ($Q_{mp} > 500$) により、3-5-3 で述べたエネルギーとじ込め型共振子を作成し、冷熱衝撃試験を行なった。低温側 $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ 、高温側 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 間を各温度で 30 分間保持し、連続 100 サイクル試験後、圧電性 Δf の変化率を求めた。図 8-11 はセラミック素子の R_I と Δf 変化率の関係を示したもので、 R_I が $5 \times 10^8 \Omega$ を境にこれより小さい値をもつセラミック素子は、特性劣化を起こさない。また Δf 変化率は誘電損失 $\tan \delta$ と同様の傾向があり、 $\tan \delta > 1 \%$ の範囲で特性劣化は起こらなかった (図 8-12)。

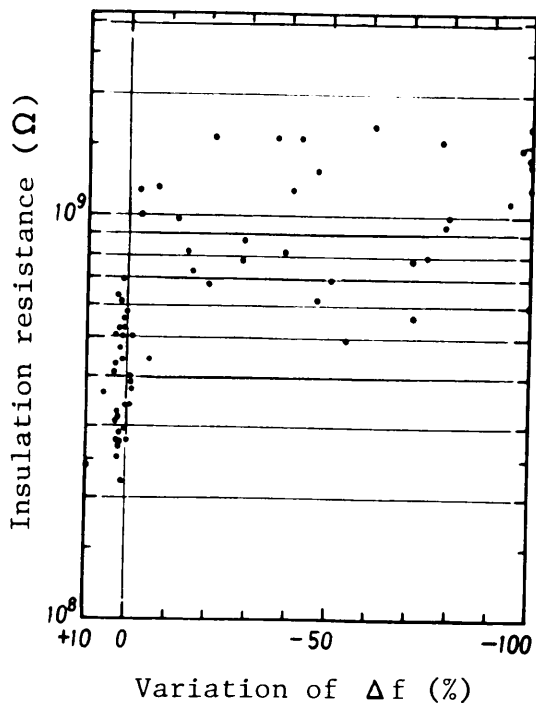


Fig.8-11 R_I vs. variation of Δf after thermal shock test.

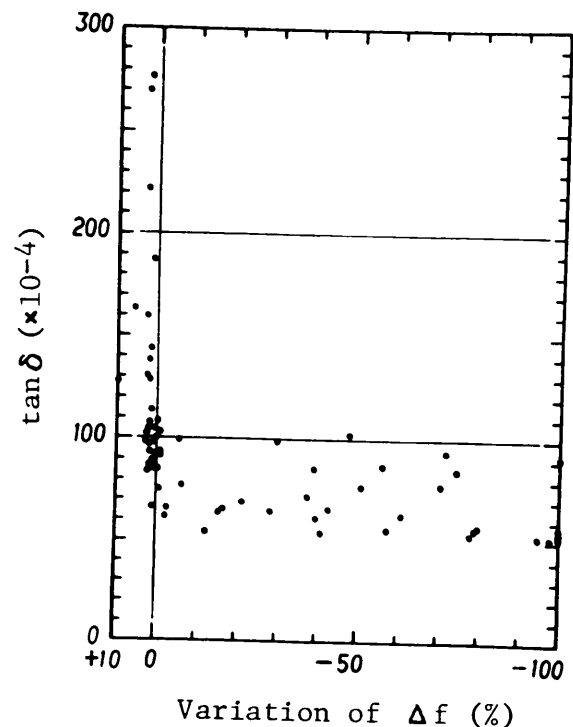


Fig.8-12 $\tan \delta$ vs. variation of Δf after thermal shock test.

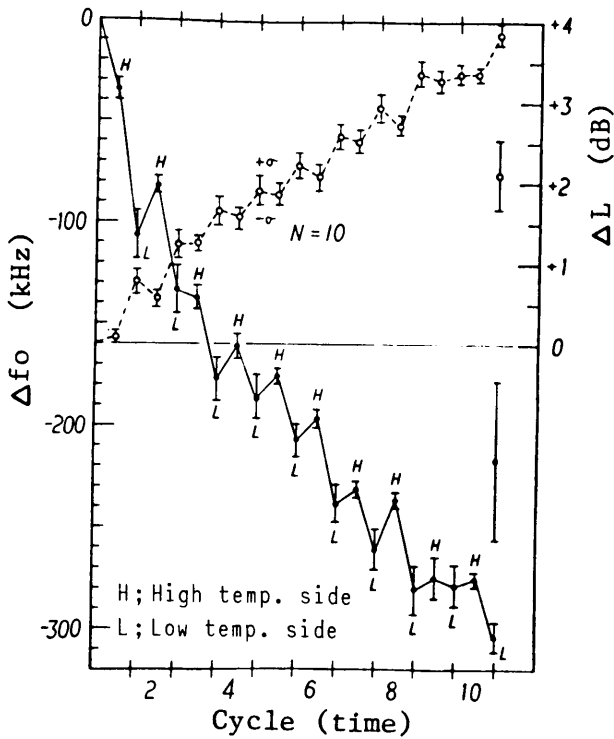


Fig.8-13 Variation of insertion loss and center frequency in thermal shock test.

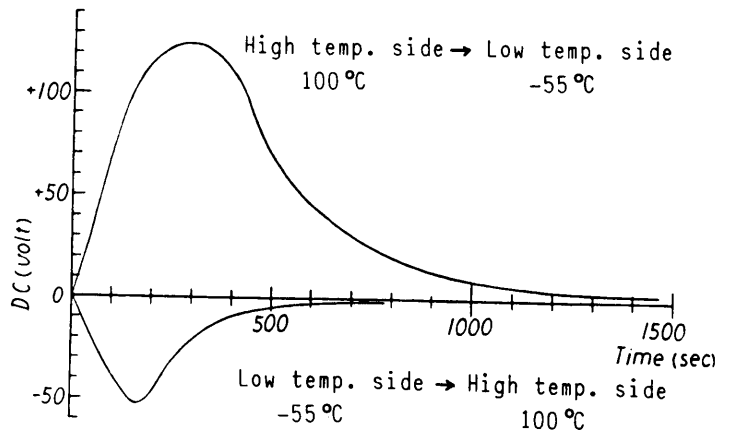


Fig.8-14 Dependence of DC voltage on time in thermal shock.

次に弾性表面波フィルタの冷熱衝撃試験による特性劣化について検討する。従来のハーメチックシールタイプの弾性表面波フィルタを（低温）→（高温）時、（高温）→（低温）時と半サイクルごとに分けて試験を行なった。そのときの挿入損失 L_{total} 、中心周波数 f_0 の変化量 ΔL 、 Δf_0 とサイクル数との関係を図 8-13 に示す。冷熱衝撃後、各温度に 30 分間保持したものを室内に取り出し、1 時間後に測定を行なった。 ΔL は（低温）→（高温）時に減少し、逆に Δf_0 は増加するが、（高温）→（低温）時では逆の傾向を示す。この材料系の分極度と各特性との関係から、 ΔL 減、 Δf_0 増はセラミック素子が分極される方向を、 ΔL 増、 Δf_0 減は減極される方向を示す。

図 8-14 は、未試験状態の素子の端子間に発生した電荷による直流電圧を図 8-15 の測定回路で測定した電圧出力波形の時間依存を冷熱衝撃直後から測定したものである。半サイクルごとに互いに逆向の電圧が発生しており、これにより発生電圧の緩和時間をピーク電圧を基準として求めると、低温側で 260 秒、高温側で 160 秒であった。一方、低、高温側での素子容量と抵抗値の

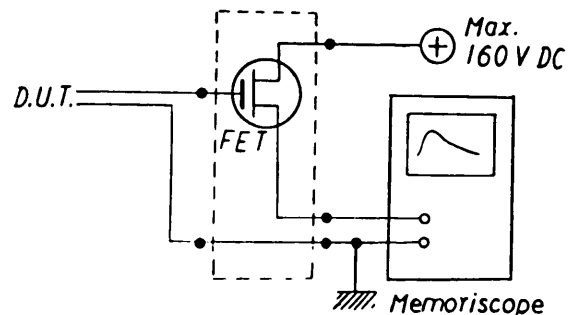


Fig.8-15 Measurement of DC voltage.

積CRを計算すると、それぞれCR（低温側）
 = 200 秒、CR（高温側）= 1.6 秒と
 なり、低温側では実測値とほぼ一致するが、
 高温側では大きな差があった。これは素子の
 温度変化に伴う電荷発生が比較的長く続き、
 同時に電荷が中和することによるものと
 考えられた。また発生電圧のピーク電圧は低、
 高温側でそれぞれ 125 V、53 Vであり、
 これは温度による素子容量の違いからきて
 いる。

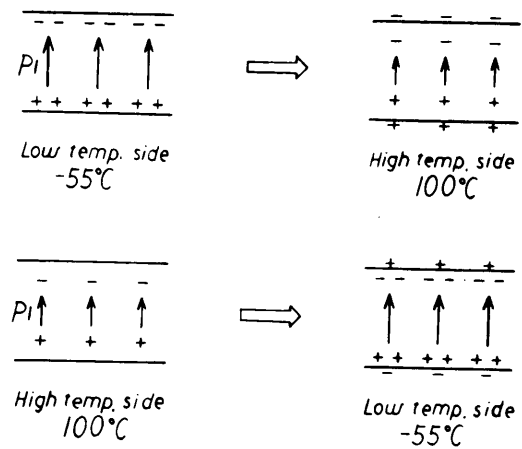


Fig.8-16 Relation between directions of orientation polarization and DC field in thermal shock.

冷熱衝撃試験ではこのように素子に交番す
 る直流電圧が分極方向と平行にかかり、分極時と順方向に印加されたときは分極が進み、
 逆方向の場合は減極される（図 8- 16 ）。従って、圧電特性劣化度はこれら変化量の
 総和の形で現われる。

8-4 D-Eヒステリシス曲線

8-4-1 スペースチャージによる電界

分極、熱エージング処理済のもののD-Eヒステリシス曲線を観察することは、配向分極の安定化に寄与するスペースチャージ量を知る上で重要である。図 8- 17 は弾性表面波フィルタ用圧電セラミックスの分極、熱エージング処理済のもののD-Eヒステリシス曲線を室温（25℃）、周波数 60 Hz で外部電界の強さ E_{ex} を変えながら観察した結果である。¹¹⁾ 図 8- 18 は E_{ex} の小さい状態でのヒステリシス曲線を拡大したものである。

図 8- 19 はこれを模式図的に示したもので、この曲線の非対称性はセラミックス内のスペースチャージにより説明できる。分極時の印加電界を E_p 、スペースチャージによる電界を E_{sp} 、ヒステリシス曲線で $D=0$ の E_{ex} をそれぞれ E_{c1} 、 E_{c2} としたとき、 $E_{ex} < E_{c2}$ ではD-E曲線は原点を通る直線となる。 $E_{c2} < E_{ex} < E_{c1}$ では図 8- 18、19 のように一部原点を通るヒステリシスを描く。 $E_{ex} > E_{c1}$ では図 8- 17 に示した曲線が得られる。

通常分極、熱エージング処理後のセラミックスは (a) のようにスペースチャージにより配向分極が安定化されている。 E_{ex} が E_{c1} よりも大きくなると (b) の状態となる。

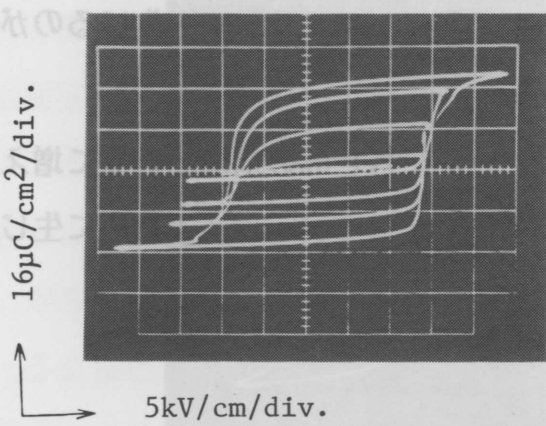


Fig.8-17 Ferroelectric hysteresis loop of Mn modified $\text{Pb}(\text{Sn}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics after poling and thermal aging (aging condition; 150°C , 1 hr).

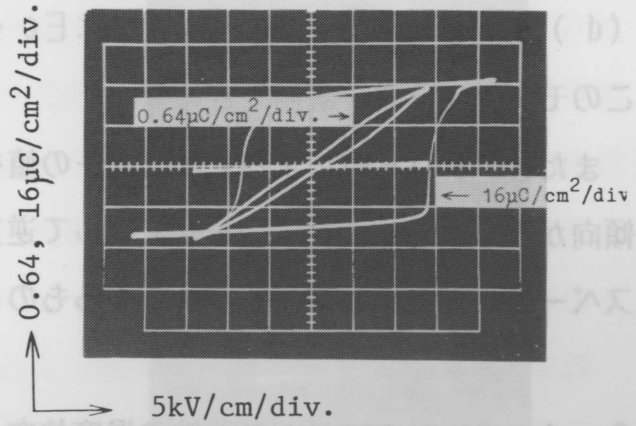


Fig.8-18 Ferroelectric hysteresis loop under a condition of low external field E_{ex} .

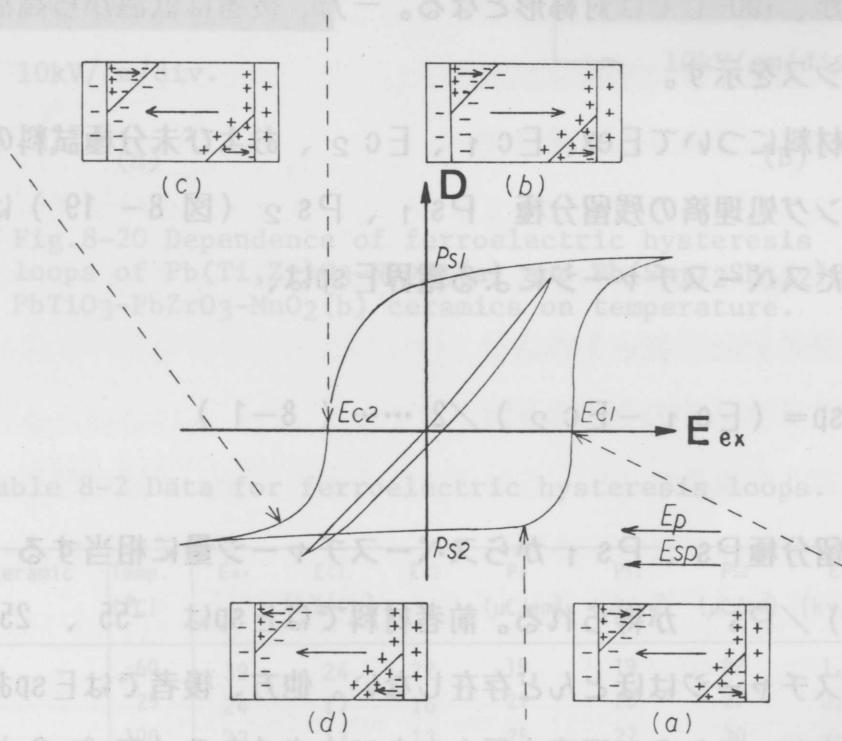


Fig.8-19 Schematic picture of ferroelectric hysteresis loop.

ここで、 $E_{c1} = E_c + E_{sp}$ (E_c はセラミックスの抗電界) である。(b) の配向分極は不安定なので、 $E_{ex} = -E_{c2}$ になると反転を起こし安定な方向に向く(c)。
 この場合 $E_{c2} = E_c - E_{sp}$ である。さらに E_{ex} が $-E_{c1}$ より大きくなると (d) 状態になる。 $E_{c2} < E_{ex} < E_{c1}$ の範囲で負側にヒステリシスを生じるのが、このモデルでうまく説明できる。

また E_{c1} は E_{ex} によらずほぼ同一の値をとるが、 E_{c2} は E_{ex} の増加とともに増える傾向がみられる。これは、 E_{sp} に対して逆方向にある配向分極を安定化するために生じたスペースチャージの不安定さからくるものと考えられる。

8-4-2 ヒステリシス曲線の温度依存

ソフト系材料の例として $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3 \wedge 1.0 \text{ wt\%} Nb_2O_5$ を添加した組成(表 3-1)と、本研究の弾性表面波用組成からなる圧電セラミックス(いずれも分極、熱エージング処理済)のヒステリシス曲線を図 8-20 に示す。測定温度は -55、25、100 °C で周波数 60 Hz で測定した。前者材料は -55、25 °C で若干の非対称を有するが、100 °C では対称形となる。一方、後者は低温から高温まで非対称 D-E ヒステリシスを示す。

これら2つの材料について E_{ex} 、 E_{c1} 、 E_{c2} 、および未分極試料の残留分極 P_s 、分極、熱エージング処理済の残留分極 P_{s1} 、 P_{s2} (図 8-19) は表 8-2 のようになる。またスペースチャージによる電界 E_{sp} は、

$$E_{sp} = (E_{c1} - E_{c2}) / 2 \dots\dots (8-1)$$

より求まる。残留分極 P_s 、 P_{s1} からスペースチャージ量に相当する

$(P_{s1} - P_s) / P_s$ が得られる。前者材料では E_{sp} は -55、25 °C で若干みられるが、スペースチャージはほとんど存在しない。他方、後者では E_{sp} およびスペースチャージが観察され、これらは温度上昇とともに小さくなる(表 8-2)。

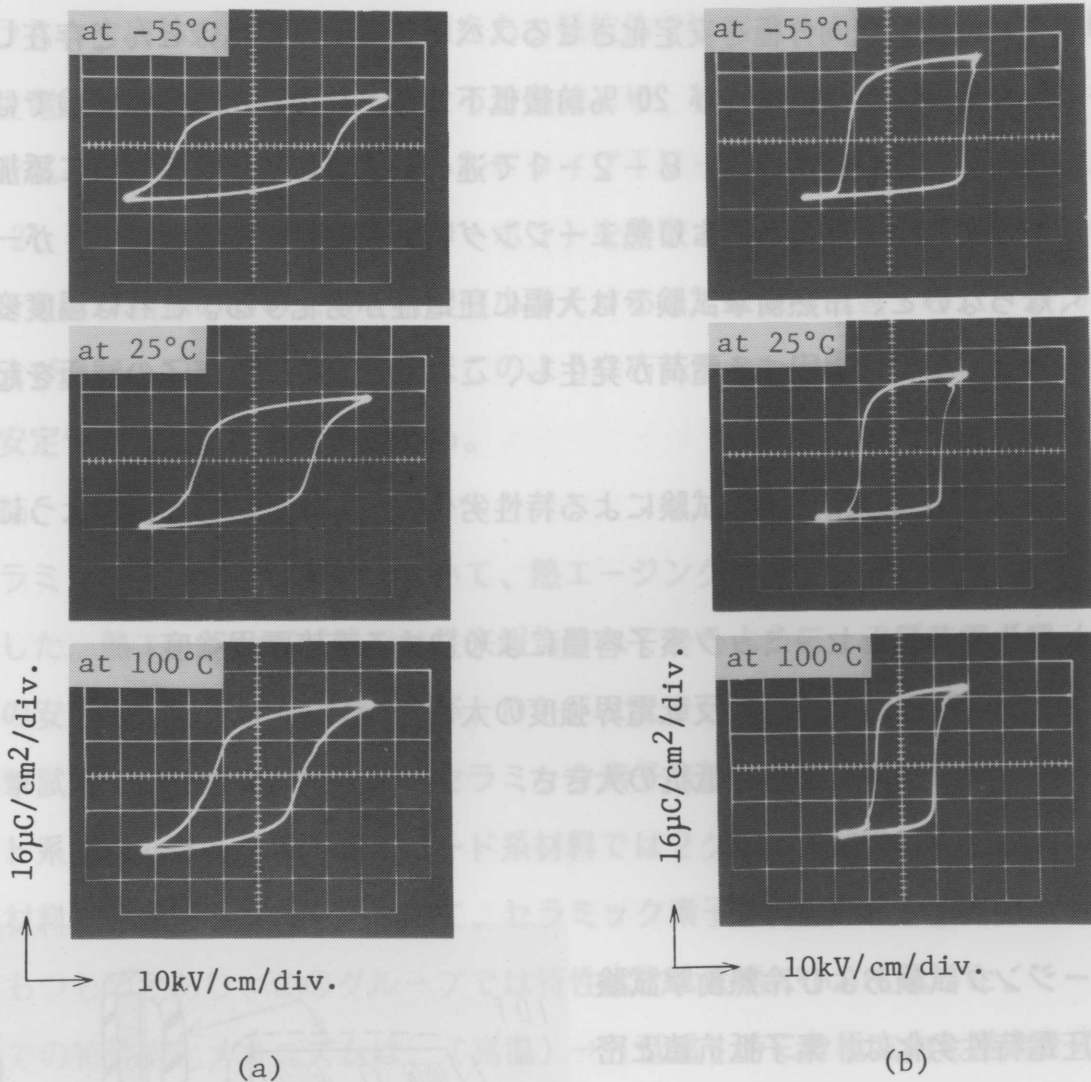


Fig.8-20 Dependence of ferroelectric hysteresis loops of Pb(Ti,Zr)O₃-Nb₂O₅(a) and Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃-MnO₂(b) ceramics on temperature.

Table 8-2 Data for ferroelectric hysteresis loops.

Piezoelectric ceramic Composition	Temp. (°C)	E _{ex}	E _{C1} (kV/cm)	E _{C2}	P _s (μC/cm ²)	P _{s1} (μC/cm ²)	P _{s2} (μC/cm ²)	E _{SP} * (kV/cm)	(P _{s1} -P _s)/P _s
Pb(Ti _{0.48} Zr _{0.52})O ₃ +1.0 ^{wt} %Nb ₂ O ₅	-60	39	24	22	19	19	22	1.0	----
	25	24	17	16	27	25	27	0.5	----
	100	23	13	13	25	27	30	---	----
0.05Pb(Sn _{1/2} Sb _{1/2})O ₃ -0.35PbTiO ₃ -0.60PbZrO ₃ +0.40 ^{wt} %MnO ₂	-60	18	22	12	30	35	25	5.0	0.17
	25	16	14	9.5	29	33	28	2.25	0.14
	100	13	10	7.5	32	33	30	1.25	0.03

* E_{SP} = (E_{C1} - E_{C2}) / 2

8-5 スペースチャージと温度安定性

ソフト系材料には配向分極を安定化させるスペースチャージはほとんど存在しないため、熱エージング処理により圧電性が 20 % 前後低下する。しかし冷熱衝撃試験ではその劣化が 10 ~ 20 % と比較的小さい。8-2-1 で述べたようにソフト系材料に添加物、例えば、 Cr_2O_3 を加えることにより熱エージング特性は改善できるが、 R_1 が一定値よりも小さくならないと、冷熱衝撃試験では大幅に圧電性が劣化する。これは温度変化によってスペースチャージに起因する電荷が発生し、これがセラミック素子の減極を起こさせるものと考えられた。

熱エージングおよび冷熱衝撃試験による特性劣化要因をまとめると次のようになる。

- (1) スペースチャージ量
- (2) 発生電荷量とセラミック素子容量により決まる直流電界強度
- (3) セラミック自体の分極反転電界強度の大きさ
- (4) セラミック素子の絶縁抵抗の大きさ

8-6 温度安定性の改善方法

熱エージング試験および冷熱衝撃試験による圧電特性劣化は、素子抵抗値と密接な関係があることは 8-5 で述べた。このことから温度安定性の改善方法として、セラミック材料組成や製造条件の変更により、セラミックスそのものの R_1 を下げる方法が考えられる。

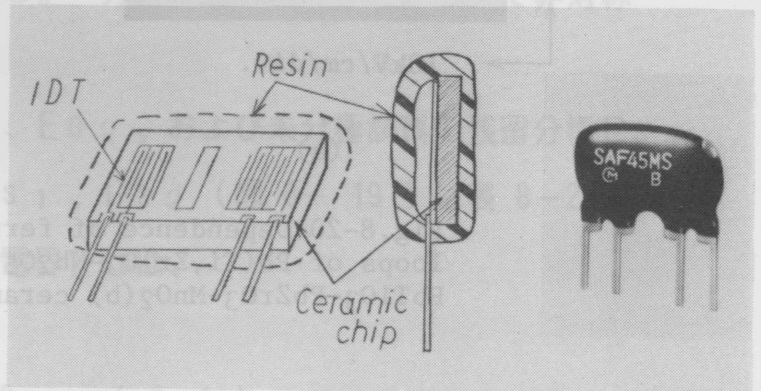


Fig.8-21 Improved TV-PIF SAW filter of resin coated type.

Table 8-3 Piezoelectric and SAW properties of 10.7 MHz resonator and 45 MHz TV-PIF SAW filter after improvement.

	10.7MHz resonator (N=10)			45MHz PIF SAW filter (N=5)			fo(1) (kHz)	fo(2) (kHz)	$\Delta f_o/f_o(1)$ (%)
	kt(1) (%)	kt(2) (%)	$\Delta kt/kt(1)$ (%)	Loss(1) (dB)	Loss(2) (dB)	$\Delta \text{Loss}/\text{Loss}(1)$ (%)			
\bar{x}	34.7	30.5	-12.1	20.7	25.2	+21.7	44093	43511	-1.32
*	R	2.7	2.3	0.4	8.0		130	406	
\bar{x}	35.4	34.7	-2.0	20.8	20.7	-0.5	44039	44058	+0.04
**	R	2.5	2.7	0.6	0.8		178	199	

* Before improvement ** After improvement
Resonator;100 cycles,SAW filter;50 cycles

(1) Before thermal shock (2) After thermal shock test.

しかしこのような方法では他の特性、例えば、電気機械結合係数の低下をまねく。素子外部をセラミック自体の R_i より低い値をもつ抵抗体で短絡することにより、外部回路を通して発生電荷を短時間で緩和してしまう方法により、材料組成や製造条件を変えずに特性改善を試みた。1例として樹脂モールドタイプTV-P I F用弾性表面波フィルタ（図8-21）では樹脂内に導電体（カーボン）を分散させ、IDT形成面と反対面間の R_i をセラミック自体のものより2桁程度小さくすることにより改善できた¹²⁾。表8-3は共振子およびTV-P I F用フィルタにこのような方法をとった場合の試験結果を示したが、温度安定性が大幅に改善できている。

8-7 結 言

圧電セラミックスの温度安定性について、熱エージング試験および冷熱衝撃試験法により評価した。熱エージング試験では従来報告されているように、スペースチャージが配向分極の安定化に寄与していることが、D-Eヒステリシス曲線から確認できた。

冷熱衝撃試験での圧電性の変化率とセラミック素子自体の絶縁抵抗の関係を調べたところ、ソフト系材料では4グループ、ハード系材料では2グループに分けることができた。これら両材料に共通するグループとして、セラミック素子の絶縁抵抗値がある一定値より低い値をもつものがあり、このグループでは特性劣化は大幅に小さくなった。

本試験での特性劣化メカニズムは、（高温）→（低温）時に分極方向と逆向きの直流電界が素子に印加され減極を、（低温）→（高温）時には同方向に印加され分極を起し、圧電特性劣化度はこれら変化量の総和の形で現われることが明らかとなった。

熱エージング試験での特性劣化が少ないもの、すなわち配向分極を安定化するためのスペースチャージをもつもので、セラミック素子の絶縁抵抗がある一定値より高い値をもつものは、冷熱衝撃試験で大幅に圧電性が劣化する。これは温度変化によってスペースチャージに起因する電荷が発生し、これがセラミック素子の減極を起こさせるものと考えられた。

両試験による圧電特性劣化の改善方法として、セラミック素子外部にセラミックスそれ自体の絶縁抵抗よりも低い値をもつ抵抗体で短絡し、発生電荷を短時間で緩和する方法を試みた。その結果、TV-P I F用弾性表面波フィルタやセラミック共振子で特性改善に大きな効果があった。

参考文献

- 1) 電子材料工業会編：「圧電セラミックスとその応用」，電波新聞社，147 (1974.4) .
- 2) 岡崎：「セラミック誘電体工学」，学献社，180 (1969) .
- 3) M. Takahashi : Japan. J. Appl. Phys., 9, 1236 (1970) .
- 4) R. B. Atkin et al. : J. Amer. Ceram. Soc. 54, 265 (1971) .
- 5) 小川，南井，脇野：粉体粉末冶金協会，昭和 56 年度秋季大会講演概要集，154.
- 6) T. Ikeda et al. : Japan. J. Appl. Phys., 3, 581 (1964)
- 7) R. Gerson et al. : J. Phys. Chem. Solids, 24, 979 (1963) .
- 8) N. Uchida et al. : Japan. J. Appl. Phys., 6, 1292 (1967) .
- 9) M. Takahashi : ibid., 10, 643 (1971) .
- 10) 小川，脇野：チタバリ研究会資料，XXXII - 171-1077 (1983) .
- 11) 小川，南井，脇野：日本学術振興会 弾性表面波エレクトロニクス小委員会 第 12 回研究会資料，273 (1982-01) .
- 12) T. Ogawa and K. Wakino : USP 4,381,469.

第9章 結 論

チタン酸鉛-ジルコニウム酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$) 系圧電セラミックスをFMおよびTV-PIF用弾性表面波フィルタに適用するため、組成並びにセラミックスの製造方法について検討した。またこのセラミックスで100 MHz以上の高周波弾性表面波フィルタを試作し、セラミックスの微細構造と表面波の関係について明らかにした。さらにフィルタの信頼性面から温度安定性とセラミックスの電気特性の関係を調べ、特性劣化改善方法を見出した。

以上の結果から、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系セラミックスによるFMおよびTV-PIF用フィルタの圧電基板の製造を量産化ベースに載せることができた。これら一連の研究により得られた成果を以下に総括して述べる。

まず弾性表面波フィルタ用組成に関する種々の実験および考察から、次の成果が得られた。

- (1) $\text{Pb}(\text{Sn} \frac{1}{2} \text{Sb} \frac{1}{2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系セラミックスは機械的品質係数 Q_m の低いソフト系材料でありながら、従来材料に比べ温度および機械的応力に対して極めて安定である。
- (2) 上記のセラミックスがファイングレインになるのは、その生成過程において反応中間相としてパイロクロア相が生成し、これがセラミックスの粒成長を抑制することからきている。
- (3) X線回折による結晶構造解析の結果、反応中間相は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表わせる立方晶パイロクロア型化合物で、酸素位置に欠陥をもつ $\text{PbSn}_{2\alpha}\text{Sb}_{2-2\alpha}\text{O}_{7-\alpha}$ で表わせた。
- (4) 弾性表面波デバイス用 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系組成として低い比誘電率をもち、弾性表面波励振の電気機械結合係数が大きく、弾性表面波速度の温度係数の小さい組成を見出した。
- (5) この組成は $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系の相図中、強誘電性菱面体晶系内低温安定相と高温安定相間の相転移を含むもので、この相転移により温度特性が改善されることが明らかとなった。

またこのセラミック組成でポアフリーセラミックスの製造方法に関する実験および考察から次の成果が得られた。

- (6) 酸素欠陥をもつパイロクロア相を利用した新しい酸素雰囲気焼成法により、ポアフリーセラミックスが得られた。この方法はPb Oの液相を制御するSnowの方法とは本質的に異なることを明らかにした。
- (7) ポアフリー化はセラミックス中に閉空孔ができる前に、空気中の窒素を酸素で置換すれば達成できる。この過程では閉空孔内の酸素が、結晶粒界に存在する酸素欠陥をもつパイロクロア相を通して、短時間に焼成体外へ排出されることによるものと考えられた。
- (8) この酸素雰囲気焼成では焼成前の粉末粒子の特性が重要であり、均一かつ密に充填された成形体の均一な収縮からなる焼結が不可欠である。
- (9) 中心周波数 36 MHz の弾性表面波フィルタを作成し、その弾性表面波速度パラッキ $\sigma/\bar{\alpha}$ を評価したところ、セラミック基板内で 0.10 %以下と単結晶並の特性であった。またその焼成ロット内の $\sigma/\bar{\alpha}$ は 0.15 %以下と量産化ベースに十分合うことが確認できた。

またこのセラミックスで 100 MHz 以上の高周波弾性表面波フィルタを試作したところ次の成果が得られた。

- (10) IDT電極により励振されるバルク波スプリアスの極めて少ないフィルタが実現できた。これはバルク波が 200 MHz 以上の周波数領域で急激に減衰することが原因と考えられた。
弾性表面波の伝搬距離を短く設計すれば、Pb (Ti, Zr) O₃ 系圧電セラミックスを用いて 100 ~ 200 MHz の周波数帯で、低挿入損失のフィルタが実現できる。
- (11) 弾性表面波の伝搬損失は 200 MHz までは周波数の2乗に比例するセラミックスの内部摩擦による散乱損失が主で、200 MHz より大きくなると周波数の4乗に比例する結晶粒子によるRayleigh 散乱の寄与が大きくなることがわかった。

さらにこの弾性表面波フィルタを信頼性面から検討した結果、セラミックスの温度安定性と圧電特性に関する種々の実験および考察から次の成果が得られた。

- (12) 環境試験の一つである冷熱衝撃試験での圧電性の変化率とセラミック素子自体の絶縁抵抗の関係を調べたところ、ソフト系材料では4グループ、ハード系材料では2グループに分けることができた。特性劣化のメカニズムは、分極方向に逆向きの直流電界が素子に印加され、これにより減極することが原因であった。
- (13) ソフト系、ハード系材料を問わず熱エージング特性の良いものは、セラミック素子の絶縁抵抗がある一定値よりも小さくならないと、冷熱衝撃試験では大幅に圧電性が劣化する。これは温度変化によってスペースチャージに起因する電荷が発生し、これがセラミック素子の減極を起こさせるものと考えられた。
- (14) 温度安定性を改善するため、セラミック素子外部にセラミックスそれ自体の絶縁抵抗よりも低い値をもつ抵抗体で短絡し、温度変化によって発生した電荷を短時間で緩和する方法を試みた。その結果、TV-P I F用弾性表面波フィルタやセラミック共振子で特性改善に大きな効果があることを示した。

謝 辞

本研究は株式会社村田製作所において行われたものである。

本研究を遂行するにあたり、終始懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました、静岡大学工学部井本文夫教授に深甚なる謝意を表します。また本論文をまとめるにあたり、御親切なる御討論、御教示を賜りました、静岡大学電子工学研究所萩野 實教授、山田祥二教授、工学部宇野正美教授、小林純一教授に心から感謝致します。

また本研究に関して、深い御理解と種々の御高配を賜りました株式会社村田製作所村田 昭社長に深く感謝致します。

さらに、高周波弾性表面波フィルタの伝搬損失の測定について御指導と御助言を賜りました京都大学工学部川端 昭教授、塩崎 忠助教授に心から感謝致します。

おわりに、本研究を進めるにあたり、また本論文をまとめるにあたり、終始並々ならぬ御指導、御教授と御鞭撻を賜りました当社脇野喜久男専務取締役深く感謝致します。また本研究を進めるにあたり、終始御指導、御教授と御鞭撻を賜りました当社藤島 啓専務取締役に深く感謝致します。本研究の全過程にわたり終始御指導、御討論をいただいた当社八日市事業所セラミック技術部南井喜一部長、また試料加工に直接御協力をいただいた当社第6開発部佐藤友春社員、測定に関して種々の御助言をいただいた家木英治、門田道雄、第1開発部井上 純社員に心から感謝すると共に厚く御礼申し上げます。

- 1) “Pb (Sn $\frac{1}{2}$ Sb $\frac{1}{2}$) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ 系圧電性磁器
の周波数定数温度特性”
粉体および粉末冶金, 24, 123- 127 (1977) .
- 2) “Pb (Sn _{α} Sb_{1- α}) O₃ セラミックスの結晶構造とその電気的性質”
粉体および粉末冶金, 25, 287- 291 (1978) .
- 3) “チタン酸ジルコン酸鉛系磁器の焦電特性”
電気学会論文誌A, 97, 547- 554 (1977) .
- 4) “Formation processes and piezoelectric properties of
Pb (Sn _{α} Sb_{1- α}) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃ solid
solution ceramics”
Proceedings of the 1st Meeting on Ferroelectric
Materials and Their Applications, 345- 350 (1977) .
- 5) “Developments of pore-free piezoelectric ceramics of
Mn modified Pb (Sn $\frac{1}{2}$ Sb $\frac{1}{2}$) O₃ - Pb Ti O₃ - Pb Zr O₃
for high frequency surface acoustic wave filters ”
窯業協会誌に掲載決定 (1984. 9 月号) .

- 1) “圧電性磁器の周波数定数測定”
昭和 50 年度粉体粉末冶金協会春季大会, 2- 34 昭和 50 年 5月
- 2) “圧電性磁器の周波数定数測定 (その 2) -- $\text{Pb} (\text{Sb} \frac{1}{2} \text{Sn} \frac{1}{2}) \text{O}_3$ -
 Pb Ti O_3 - Pb Zr O_3 系圧電セラミックスの表面波特性 --”
昭和 51 年度粉体粉末冶金協会春季大会, 2- 31 昭和 51 年 5月
- 3) “PZT系磁器の焦電特性”
昭和 51 年度電気関係学会関西支部連合大会, S 1- 4 昭和 51 年 11 月
- 4) “弾性表面波素子用 $\text{Pb} (\text{Sn} \frac{1}{2} \text{Sb} \frac{1}{2}) \text{O}_3$ - Pb Ti O_3 - Pb Zr O_3
3成分系の圧電特性”
昭和 51 年度粉体粉末冶金協会秋季大会, 2- 19 昭和 51 年 11 月
- 5) “弾性表面波素子用材料について: $\text{Pb} (\text{Sn} \frac{1}{2} \text{Sb} \frac{1}{2}) \text{O}_3$ - Pb Ti O_3 -
 Pb Zr O_3 系圧電セラミックスの表面波特性”
電子通信学会電子部品・材料研究会, CPM 76 - 129 昭和 52 年 2月
- 6) “Pyroelectric characteristics of $\text{Pb} (\text{Ti}, \text{Zr}) \text{O}_3$ family
ceramics for infrared detector”
5 th International Conference on Thermal Analysis, (Kyoto)
昭和 52 年 8月
- 7) “ $\text{Pb} (\text{Sn} \alpha \text{Sb}_{1-\alpha}) \text{O}_3$ - Pb Ti O_3 - Pb Zr O_3
3成分系の圧電特性”
第 1 回強誘電体応用会議, 10 - F - 15 昭和 52 年 11 月

- 8) “Pb (Sn α Sb $_{1-\alpha}$) O $_3$ セラミックスの結晶構造とその電氣的性質”
 昭和 53 年度粉体粉末冶金協会春季大会, 2- 9 昭和 53 年 5月
- 9) “ポアフリー圧電セラミックスについて——高周波(～ 90 MHz)
 弾性表面波フィルタへの応用——”
 昭和 53 年度粉体粉末冶金協会秋季大会, 2- 23 昭和 53 年 11 月
- 10) “ポアフリー圧電セラミックスの高周波(120・150 MHz)
 弾性表面波フィルタへの応用(2)”
 昭和54年度粉体粉末冶金協会春季大会, 2- 21 昭和 54 年 5月
- 11) “ポアフリー圧電セラミックスの高周波表面波フィルタへの応用”
 日本学術振興会薄膜第131 委員会
 弾性表面波エレクトロニクス小委員会第 4 回研究会 昭和 55 年 1月
- 12) “圧電セラミックスデバイスの温度変化による特性劣化の改善”
 昭和 56 年度粉体粉末冶金協会秋季大会, 2- 33 昭和 56 年 11 月
- 13) “圧電セラミック弾性表面波デバイスの温度安定性”
 日本学術振興会薄膜第131 委員会
 弾性表面波エレクトロニクス小委員会第 12 回研究会 昭和 57 年 1月
- 14) “高品質圧電セラミックスとその応用”
 第 11 回EMシンポジウム 昭和 57 年 3月
- 15) “圧電セラミックスの温度安定性”
 第173 回チタバリ研究会 XXX I I - 173-1077
 昭和 58 年 7月

16) "Pore - free, fine grained piezoelectric ceramics
for high frequency, surface acoustic wave filters "

86 th Annual Meeting of the American Ceramic Society,

昭和 59 年 4 月

関連特許一覧表

発明者	発明の名称	特許, 公告, 公開 番号	対応外国特許番号	関係する 章, 節
小川, 南井他	強誘電性磁器組成物	特許第 995,376	USP 3,970,572 DE 2,458,627	第 3 章
小川, 南井他	強誘電性磁器組成物	特許第 1,077,867	GB 1,456,616	
小川, 南井他	強誘電性磁器組成物	特許第 1,028,188		第 4 章
小川	弾性表面波素子用圧電 磁器	特許第 1,113,911	GB 1,551,159 FR 76/35,600	第 5-6節
小川	弾性表面波素子用圧電 磁器	特許第 1,128,128		
小川	圧電性磁器の製造方法	公告昭 57-56,787	USP 4,230,589 USP 4,255,272	第 6 章 第 2 章
小川	圧電性磁器用焼成炉	公告昭 58-13,829		第 6 章
小川, 脇野	弾性表面波装置	公開昭 56-16,312	USP 4,381,469	第 8-6節
小川, 脇野	弾性表面波装置	公開昭 56-37,723		
小川, 脇野	弾性表面波装置 (実新)	公告昭 56-48,820		