

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3751146号
(P3751146)

(45) 発行日 平成18年3月1日(2006.3.1)

(24) 登録日 平成17年12月16日(2005.12.16)

(51) Int. Cl. F I
CO4B 35/46 (2006.01) CO4B 35/46 B
HO1G 4/12 (2006.01) HO1G 4/12 358
 HO1G 4/12 364

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-59408	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成10年3月11日(1998.3.11)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-255560		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成11年9月21日(1999.9.21)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成11年3月11日(1999.3.11)		弁理士 岩橋 文雄
審査番号	不服2000-1582(P2000-1582/J1)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成12年2月10日(2000.2.10)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	長井 淳夫
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	倉光 秀紀
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 BaTiO₃を主成分とする組成物の製造方法と積層セラミックコンデンサの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

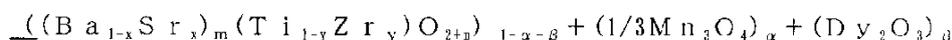
【請求項1】

主成分 BaTiO₃ に副成分を添加して湿式混合し、乾燥後、仮焼、粉碎し仮焼粉末を得る第1工程と、次に前記仮焼粉末を用いて成形体を作製する第2工程と、次いでこの成形体を還元雰囲気中で焼成する第3工程とを備え、前記副成分は、その比表面積が主成分 BaTiO₃ よりも大きいものを用いることを特徴とする BaTiO₃ を主成分とする組成物の製造方法。

【請求項2】

BaTiO₃ を主成分とする組成物は(化1)とする請求項1に記載の BaTiO₃ を主成分とする組成物の製造方法。

【化1】



ただし、 $1.00 \leq m \leq 1.02$

$0 \leq x \leq 0.2$

$0.05 \leq y \leq 0.2$

$0.001 \leq \alpha \leq 0.05$

$0.001 \leq \beta \leq 0.02$

【請求項3】

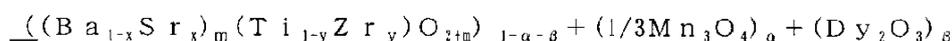
BaTiO₃ を主成分に副成分を添加して湿式混合し、乾燥後、仮焼、粉碎し仮焼粉末

を得る第1工程と、次にこの仮焼粉末を用いてグリーンシートを作製し、内部電極と交互に積層して積層体を作製する第2工程と、次いでこの積層体を前記内部電極の融点よりも低温かつ還元雰囲気中で焼成する第3工程と、その後前記積層体の端面に外部電極を形成する第4工程とを備え、前記副成分は、その比表面積がBaTiO₃の比表面積よりも大きいものを用いることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項4】

グリーンシートは焼成後(化2)に示す組成となる請求項3に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【化2】



10

ただし、 $1.00 \leq m \leq 1.02$

$0 \leq x \leq 0.2$

$0.05 \leq y \leq 0.2$

$0.001 \leq \alpha \leq 0.05$

$0.001 \leq \beta \leq 0.02$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、BaTiO₃を主成分とする組成物の製造方法と積層セラミックコンデンサの製造方法に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

例えばBaTiO₃を主成分とする誘電体磁器組成物は、BaTiO₃に各種副成分を添加、混合した後、焼成したものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

現在、BaTiO₃を主成分とする誘電体層を有する積層セラミックコンデンサは、誘電体層を薄層化し、小型大容量化が検討されている。例えば、誘電体層を従来の10μmから5μmに半減することで2倍の静電容量が達成されるが、高温負荷試験中において絶縁抵抗が劣化し易いといった問題点を有している。

30

【0004】

そこで本発明は、例えば高温中負荷試験での絶縁抵抗が劣化しない積層セラミックコンデンサを得ることができるBaTiO₃を主成分とする組成物の製造方法と積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために、本発明は、主成分BaTiO₃に副成分を添加して湿式混合し、乾燥後、仮焼、粉碎し仮焼粉末を得る第1工程と、次に前記仮焼粉末を用いて成形体を作製する第2工程と、次いでこの成形体を還元雰囲気中で焼成する第3工程とを備え、前記副成分は、その比表面積が主成分BaTiO₃よりも大きいものを用いることを特徴とするBaTiO₃を主成分とする組成物の製造方法であり、主成分BaTiO₃粒子の周囲に副成分を均一に固溶させることができるので、例えば誘電体磁器組成物の場合、絶縁性が向上し上記目的を達成することができる。

40

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の請求項1に記載の発明は、主成分BaTiO₃に副成分を添加して湿式混合し、乾燥後、仮焼、粉碎し仮焼粉末を得る第1工程と、次に前記仮焼粉末を用いて成形体を作製する第2工程と、次いでこの成形体を還元雰囲気中で焼成する第3工程とを備え、前記副成分は、その比表面積が主成分BaTiO₃よりも大きいものを用いることを特徴と

50

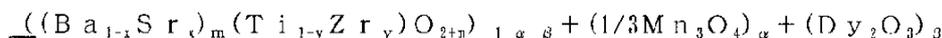
するBaTiO₃を主成分とする組成物の製造方法であり、主成分BaTiO₃粒子の周囲に副成分を均一に固溶させることができるので、例えば誘電体磁気組成物の場合、絶縁性が向上するなど、優れた電気特性を有する組成物を得ることができる。

【0007】

請求項2に記載の発明は、BaTiO₃を主成分とする組成物は、(化3)とする請求項1に記載のBaTiO₃を主成分とする組成物の製造方法であり、特にMn₃O₄とDy₂O₃の比表面積をBaTiO₃よりも大きくすることにより、Mn₃O₄やDy₂O₃がBaTiO₃に均一に固溶し、還元雰囲気中で焼成した場合、BaTiO₃の半導体化を抑制し、絶縁性に優れた誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0008】

【化3】



ただし、 $1.00 \leq m \leq 1.02$

$0 \leq x \leq 0.2$

$0.05 \leq y \leq 0.2$

$0.001 \leq \alpha \leq 0.05$

$0.001 \leq \beta \leq 0.02$

【0009】

請求項3に記載の発明は、BaTiO₃を主成分に副成分を添加して湿式混合し、乾燥後、仮焼、粉碎し仮焼粉末を得る第1工程と、次にこの仮焼粉末を用いてグリーンシートを作製し、内部電極と交互に積層して積層体を作製する第2工程と、次いでこの積層体を前記内部電極の融点よりも低温かつ還元雰囲気中で焼成する第3工程と、その後前記積層体の端面に外部電極を形成する第4工程とを備え、前記副成分は、その比表面積がBaTiO₃の比表面積よりも大きいものを用いることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法であり、高温中での電圧負荷試験による絶縁抵抗の劣化が小さく、高信頼性を有する積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0010】

請求項4に記載の発明は、第2の工程後、(化4)に示す組成となるグリーンシートを用いる請求項3に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法であり、BaTiO₃よりも比表面積の大きいMn₃O₄とDy₂O₃を副成分として添加することにより、誘電体層の局所的な半導体化部分を激減させることができる。特に誘電体層の厚みが焼結後6μm以下の積層セラミックコンデンサについては、有効層間に誘電体セラミック粒子が1~3個となる。本発明の場合大多数の誘電体セラミック粒子に絶縁性が付与されるために有効層厚みが6μm以下でも十分な絶縁性を有するので、誘電体層を薄層化し、小型大容量かつ、高温中での電圧負荷試験による絶縁抵抗の劣化の小さい、高信頼性を有する積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0011】

【化4】



ただし、 $1.00 \leq m \leq 1.02$

$0 \leq x \leq 0.2$

$0.05 \leq y \leq 0.2$

$0.001 \leq \alpha \leq 0.05$

$0.001 \leq \beta \leq 0.02$

【0012】

以下本発明の一実施の形態について説明する。

出発原料には化学的に高純度のBaTiO₃、BaZrO₃、SrO、Mn₃O₄、Dy₂O₃を用い、(化5)に示すような本発明範囲内の一組成比になるように秤量した。

10

20

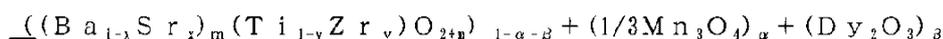
30

40

50

【0013】

【化5】



ただし、
 $m = 1.01$
 $x = 0.01$
 $y = 0.15$
 $\alpha = 0.01$
 $\beta = 0.01$

【0014】

ここで主成分となるBaTiO₃は共沈法で作製されたもので、比表面積は5 m²/gであった。また副成分となる他の添加物については種々の比表面積を有する市販のBaZrO₃, SrO, Mn₃O₄, Dy₂O₃を用いて行った。

10

【0015】

秤量後、まず出発原料をジルコニアボールを備えたボールミルに純水とともに入れ、湿式混合後、脱水乾燥し、混合粉末を得た後、高純度のアルミナルツポに入れ、900~1200の範囲で、2時間仮焼した。

【0016】

その後この仮焼粉末をジルコニアボールを備えたボールミルに純水とともに入れ、湿式粉碎後、脱水乾燥した。この時粉碎粉の平均粒径が1.5 μm以下になるようにした。次に混合粉末および粉碎粉末のそれぞれに有機バインダとしてポリビニルブチラル樹脂、可塑剤としてBBP(ベンジルブチルフタレート)、溶剤としてn-酢酸ブチルを加えて、ジルコニアを備えたボールミルにて混合し、スラリーを調整した。次にこのスラリーを真空脱泡の後、ドクターブレード法により、フィルム状に造膜し、グリーンシートを作製した。この時、乾燥後のグリーンシートの厚みが約10 μmとなるようにした。次に、このグリーンシート上に平均粒径約1.0 μmのニッケル粉末を含有した電極ペーストを用い、所望の内部電極パターンとなるようにスクリーン印刷を行った。次いで内部電極パターン形成済みのグリーンシートを内部電極パターンがグリーンシートを介して対向するように100枚重ね合わせ、加熱、加圧して一体化した後、横3.8 mm、縦1.8 mmの寸法に切断して、未焼結積層体を準備した。次にこの未焼結積層体をジルコニア粉末を敷いたジルコニア質サヤに入れ、ニッケルが過度に酸化しないように最高温度400で空气中で加熱し、未焼結積層体中の有機バインダを燃焼させて除去した。

20

30

【0017】

次いで図1を用いて焼成工程について説明する。温度については、まず昇温速度200/時間で最高温度(T1)が1250になるまで昇温し、最高温度で2時間保持した後、850(T3)まで降温速度200/時間で降温し、850で2時間保持し、誘電体層の再酸化を行った後、降温速度200/時間で降温する温度管理を行った。雰囲気については、昇温からT2まではN₂+H₂ガスに対してCO₂ガス、H₂Oガスなどを用いて、本実施の形態においては、PO₂=10⁻⁷atm以下を保持し、T2以降はH₂ガスの送り込みを止めて、T2までよりも酸素分圧を高くして、PO₂=10⁻⁵atmで誘電体層の再酸化を行った。ここでT2以降、再酸化を行うのは絶縁抵抗が劣化するのを防止するためである。

40

【0018】

その後得られた焼結体の内部電極の露出した端面に外部電極として市販の900室素雰囲気焼成用Cuペーストを塗布し、メッシュ型の連続ベルトによって焼付け、積層セラミックコンデンサを得た。

【0019】

なお、焼成後の誘電体層の厚みは約6 μm、内部電極層の厚みは約2~2.5 μmであった。

【0020】

50

次に得られた積層セラミックコンデンサの静電容量を20 の恒温槽中で周波数1 kHz、入力信号レベル1.0 V rmsにて測定し、(数1)を用いて比誘電率を算出した。

【0021】

【数1】

$$E_s = (C \cdot d) / (E_0 \cdot S \cdot n)$$

E_0 : 真空の誘電率 (F/m)

E_s : 誘電体材料の比誘電率

C : 静電容量 (F)

S : 電極面積 (m²)

d : 一層当たりの誘電体の厚さ (m)

10

【0022】

その後、直流16 Vを1分間印加し、その時の絶縁抵抗を測定した。一方で、任意に50個の積層セラミックコンデンサを抽出し、85 の高温中で各々に対して32 Vを負荷し、1000時間後の絶縁抵抗の劣化数を評価した。以上の測定結果を(表1)に合わせて示した。

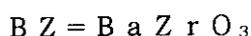
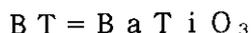
【0023】

【表1】

20

サンプルNo.	出発原料の比表面積 (m ² /g)					ε	絶縁抵抗 (Ω)	絶縁抵抗 劣化数
	BT	BZ	Mn ₃ O ₄	Dy ₂ O ₃	SrO			
No.001	5.0	10	6.0	7.0	7.0	13800	10 ⁹ 以上	0/50
No.002	5.0	5.5	6.0	7.0	7.0	13800	10 ⁹ 以上	0/50
No.003	5.0	14.0	6.0	7.0	7.0	13400	10 ⁹ 以上	0/50
No.004	5.0	5.5	7.0	7.0	7.0	13800	10 ⁹ 以上	0/50
No.005	5.0	5.5	8.0	7.0	7.0	13600	10 ⁹ 以上	0/50
No.006	5.0	5.5	6.0	6.0	7.0	13900	10 ⁹ 以上	0/50
No.007	5.0	5.5	6.0	10.0	7.0	13700	10 ⁹ 以上	0/50
No.008	5.0	5.5	6.0	12.0	7.0	13500	10 ⁹ 以上	0/50
No.009	5.0	5.5	6.0	7.0	6.0	14000	10 ⁹ 以上	0/50
No.010	5.0	5.5	6.0	7.0	8.0	13600	10 ⁹ 以上	0/50
No.011	5.0	10	6.0	7.0	4.6	13800	10 ⁹ 以上	1/50
No.012	5.0	10	6.0	2.5	7.0	13100	10 ⁹ 以上	4/50
No.013	5.0	10	3.0	7.0	7.0	14200	10 ⁹ 以上	9/50
No.014	5.0	10	3.0	2.5	7.0	14000	10 ⁹ 以上	13/50
No.015	5.0	4.2	6.0	7.0	7.0	13900	10 ⁹ 以上	1/50

*絶縁抵抗の劣化数とは、10⁹未満の個数を示す。



【0024】

(表1)から明らかのように、副成分BaZrO₃、Mn₃O₄、Dy₂O₃およびSrOの比表面積がBaTiO₃よりも大きい場合(サンプルNo.001~No.010)には、高温負荷試験での絶縁抵抗の劣化が見られないのに対して、BaTiO₃の比表面積よりも小さい場合(サンプルNo.011~No.015)には、絶縁抵抗の劣化が見られる。特にMn₃O₄とDy₂O₃の両方がBaTiO₃の比表面積よりも小さい場合には劣化が激しいことが分かる。これらの劣化箇所を観察した結果、ポイドなどの構造欠陥ではなく、セラミック粒子自身の劣化であった。

【0025】

つまり還元雰囲気中で焼成すると容易に還元され、半導体化してしまうBaTiO₃に、予め各種副成分を添加することによって還元雰囲気中で焼成しても、絶縁性を確保できる。しかしながら、各種副成分粉末の比表面積がBaTiO₃の比表面積よりも小さい場合には、副成分が均一にBaTiO₃に固溶せず、副成分が固溶した箇所は絶縁性が確保できるが、副成分が添加物が十分に固溶しなかった部分は、半導体化してしまうからである。

【0026】

以上のことから、BaTiO₃粉末よりも比表面積が大きい副成分粉末を添加することで、副成分粒子が均一にBaTiO₃粒子と反応し、局所的な半導体化を抑制することができ、誘電体層の絶縁性が向上し、高信頼性を有する磁器誘電体組成物および積層セラミッ

10

20

30

40

50

クコンデンサを得ることができる。

【0027】

以下、本発明において重要なことを記載する。

(1) 上記実施の形態では、(化5)に示される本発明範囲内の一組成比についてのみ示したが、(化4)に示す組成範囲内の誘電体磁器組成物はもちろんのこと、BaTiO₃を主成分とし、各種副成分を添加して形成する組成物においても、本発明の方法により主成分BaTiO₃に対して副成分を均一に固溶させることができ、電気特性の優れた組成物を得ることができる。

【0028】

(2) 内部電極としてNiを用いたが、Cu, Ni-Cuなどの酸化されやすい卑金属だけでなく貴金属を主成分とする場合においても同様の効果が得られる。

10

【0029】

(3) 脱バインダ工程は、使用する有機バインダが除去できるように、その燃焼温度に応じて熱処理温度を最適に選択すればよい。

【0030】

(4) 焼成工程は、昇温速度100~400 /時間で昇温し、最高温度(T1)1225~1325 で2~4時間保持し、誘電体層の再酸化を行うために降温過程において、700~1150 (T3)で2~6時間保持することが望ましい。また降温速度は50~400 /時間とすることが望ましい。

【0031】

20

(5) 昇温過程と最高温度保持過程まで(T1まで)の焼成雰囲気は、焼成の最初から内部電極となる金属の平衡酸素分圧より低い酸素分圧とするか、あるいは最初内部電極となる金属の平衡酸素分圧以上で焼成し誘電体層中に残留しているカーボンを除去した後、この雰囲気で焼成することにより金属酸化物となった内部電極が誘電体層中に拡散してしまう前に金属酸化物を金属に還元するために酸素分圧を内部電極となる金属の平衡酸素分圧より低い酸素分圧にする。

【0032】

また降温過程以降(T2以降)は、誘電体層の再酸化を行うために、T1までよりも酸素分圧を高くすることが望ましい。しかしながら降温過程において、誘電体層の再酸化を行う際、焼成後内部電極としての機能を果たせるように内部電極が過度に酸化されない雰囲気

30

【0033】

T2の温度は、T1以降T3までの温度範囲内にあればよい。

また酸素分圧が上述したように制御できれば、N₂+H₂ガスだけに限らず他の方法で酸素分圧を制御しても構わない。

【0034】

(6) 外部電極は、内部電極と同じ金属かまた内部電極となる金属と合金を形成する金属を用いて形成すれば電氣的接続が十分に確保でき、インピーダンスが小さく、安定した静電容量を有する積層セラミックコンデンサとなる。

【0035】

40

(7) 出発原料として用いるBaTiO₃粉末は、固相法で作製されたものより、アルコキシド法やシュウ酸塩法などの共沈法で作製されたものの方が低温で副成分との反応は進行しやすい。

【0036】

(8) (化4)の誘電体磁器組成物においては、BaをSrで置換することにより比誘電率を高め、誘電損失を小さくすることができる。またDyは耐還元性を向上させることができるとともに他の希土類元素と比較すると比誘電率を向上させることができる。さらにMnは、耐還元性を向上させることができる。そしてMn₃O₄は他のMn化合物と比較すると、原料混合時の分散性に優れているので、他のMn化合物を用いるよりも少量の添加で絶縁抵抗の低下を抑制することができる。またMn成分を添加することにより比誘電率

50

が低下する傾向にあるが、 Mn_3O_4 は他のMn化合物を用いた場合と比較すると、その傾向が小さい。従ってMn成分の添加は、 Mn_3O_4 を用いて行うことが好ましい。

【0037】

また副成分の中でも特に Mn_3O_4 、 Dy_2O_3 は、 $BaTiO_3$ より比表面積の大きいものを用いることが重要である。 Mn_3O_4 や Dy_2O_3 は $BaTiO_3$ に固溶し、還元雰囲気中での $BaTiO_3$ の半導体化を抑制する成分である。 $BaTiO_3$ の比表面積が $2 \sim 6 \text{ m}^2 / \text{g}$ に対して、それ以上の比表面積を有する Mn_3O_4 や Dy_2O_3 を添加することによって誘電体層の絶縁性が向上する。 Mn_3O_4 は他のMn化合物と比較して比表面積が $6 \sim 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ と大きく、混合時の分散性についても優れている。一方 Dy_2O_3 は $6 \sim 12 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものを用いることにより、絶縁性が向上する。また他の希土類と比較すると比誘電率を高める役割を果たす。Sr成分やZr成分についても、 $BaTiO_3$ よりも比表面積の大きな粉体を用いることによって絶縁性を向上させる効果を有しているが、Mn成分やDy成分と比較すると顕著ではない。

10

【0038】

$BaTiO_3$ は $5.5 \sim 14 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 SrO は $6 \sim 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積のものを用いることが好ましい。

【0039】

$BaTiO_3$ に対して、添加量の少ない副成分ほど比表面積の大きな原料を用いて反応性を向上させることが望ましい。

【0040】

(9) 誘電体層の副成分の出発原料として炭酸塩を用いた場合、湿式混合時に水酸化物となるためにスラリーの粘度が上昇し、各添加物の分散状態が悪くなる。

20

【0041】

(化4)の組成物においては、比誘電率が低くなる。またMn成分やDy成分の極度に分散状態が悪い場合には、絶縁抵抗の劣化を招くこともある。

【0042】

従って、出発原料はできるだけ炭酸塩を用いないことが好ましい。

(10) 上記実施の形態においては、積層セラミックコンデンサを作製し、誘電体磁器組成物の特性を評価したが、本発明の誘電体磁器組成物は、単板型のセラミックコンデンサにも使用できることは言うまでもない。

30

【0043】

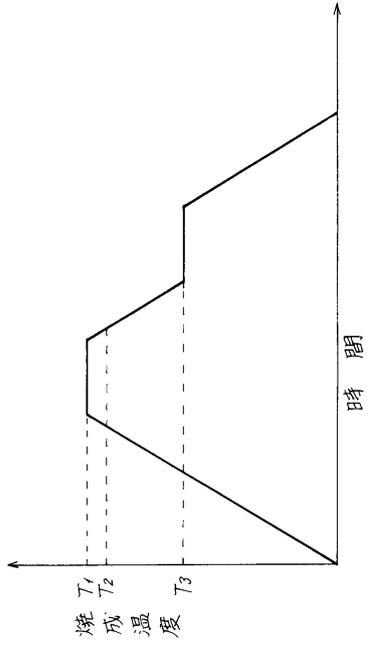
【発明の効果】

以上本発明によると、 $BaTiO_3$ 粒子の周囲に副成分を均一に固溶させることができるので、例えば誘電体磁器組成物の場合、絶縁性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の焼成工程を説明する図

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 小松 和博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 西村 勉
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 菊池 立郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

合議体

審判長 多喜 鉄雄

審判官 大黒 浩之

審判官 野田 直人

- (56)参考文献 特開平5 - 124857 (JP, A)
特開平8 - 225366 (JP, A)
特開平10 - 29855 (JP, A)
特開平9 - 315854 (JP, A)
特開平9 - 157005 (JP, A)