

## 論 文

## 積層コンデンサの電気的特性に与える添加物の影響

小笠原 正,\* 条 寿,\*  
相 馬 出,\* 田 中 均\*

The Influence of The Additives on The Electrical  
Properties of Multilayer Ceramic Capacitor

by

Tadashi OGASAWARA<sup>†</sup>, Hisashi KUME<sup>†</sup>, Izuru SOMA<sup>†</sup> and Hitoshi TANAKA<sup>†</sup>

The effect of the some additions on the electrical properties of the BaTiO<sub>3</sub>-based dielectrics have been investigated. The addition of every additives decreased the dielectric constant. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO improved the temperature dependence of dielectric constant. But, the addition of NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO didn't improved the temperature dependence.

Dielectric constant of MgO added sample is 2600, but that of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added sample is 2400. We thought this difference is caused the formation of hexagonal BaTiO<sub>3</sub>. The Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added sample contained hexagonal BaTiO<sub>3</sub>, though MgO added sample contained only tetragonal BaTiO<sub>3</sub>.

**Key Words** : Multilayer Ceramic Capacitor, BaTiO<sub>3</sub>, Dielectric Constant, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Hexagonal BaTiO<sub>3</sub>

## 1. はじめに

積層チップコンデンサは、チタン酸バリウム系の誘電体に Pd の内部電極、Ag の端子電極を用いたもの<sup>1-3)</sup>と、鉛複合ペロブスカイト系の誘電体に Ag-Pd の内部電極、Ag の端子電極を用いたもの<sup>4-6)</sup>とが主であった。しかし、低価格の厳しい要求に応えるため、内部電極に安価な卑金属の Ni を用いた積層セラミックコンデンサが開発されてきた<sup>7,8)</sup>。

コンデンサの静電容量 (C) は次式で表わせる。

$$C = \epsilon_s \epsilon_0 A / t$$

ここで、C はコンデンサの静電容量、 $\epsilon_s$  は誘電体の比誘電率、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、A は電極面積、t は誘電体の厚さをそれぞれ表わしている。コンデンサの静電容量は、誘電体の比誘電率と電極面積に比例し、誘電体層の厚みに反比例する。つまり、積層チップコンデンサの小形化、大容量化のニーズに応えるために、極力誘電体層を薄層化し、多層積み重ねて Fig. 1 に示すような構造にして大容量化をはかってきている。

このような薄層・多層の積層チップコンデンサを製造する場合、トータルコストに占める内部電極のコストの割合は大きくなる。Table-1<sup>8)</sup>に電極材料として使用可能な金属の1998年4月現在の価格を示す。Ag

平成10年5月25日受付

\* TDK(株) 電子デバイス事業本部

〒018-0402 秋田県由利郡仁賀保町平沢字立沢 200

† TDK Corp. Electronic Device Business Group,  
200, Tachisawa, Hirasawa, Nikahomachi, Yuri-gun,  
Akita-ken, 018-0402 Japan

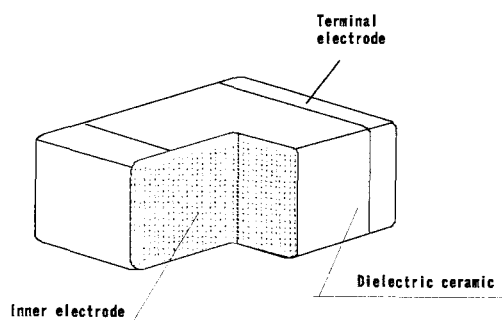


Fig. 1 Multilayer chip capacitor

Table-1 Characteristics and price of metals

	Melting point (°C)	Specific resistivity (Ω·cm)	Price (¥/g)
Pb	327	19.20	0.1
Cu	1083	1.55	0.3
Co	1495	5.57	3.0
Ni	1455	6.14	0.8
Fe	1539	8.80	0.1
Ag	961	1.49	30.0
Ag70/Pd30	1220	15.00	290.0
Pd	1554	9.77	1600.0
Pt	1772	9.81	3000.0

を1とするとPdは50, Niは0.02であり, 圧倒的に卑金属であるNiは低価格である。したがって, 内部電極に卑金属のNiを使用することは低価格化に非常に有効な手段である。

しかし, Niを内部電極に使用する場合, 通常の空气中焼成では, Niは簡単に酸化してしまい, 電極にならない。そこでN<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>を使用した酸素分圧が10<sup>-7</sup> atm以下の強い還元雰囲気中で焼成を行わなければならない。しかし, 一般にチタン酸バリウムを主成分として用いた誘電体材料は, このような焼成条件下では容易に還元されてしまい半導体化する<sup>10-11)</sup>。したがって, 還元焼成に耐えうる耐還元性の誘電体材料を使用することが, Ni電極チップコンデンサの必須条件となっている。

チタン酸バリウムを主成分とした誘電体材料で, このような還元雰囲気下でも半導体化しないものを得るために, ペロブスカイト結晶格子のAサイトとBサイトの比を1以上にする, すなわちAサイトリッチにして耐還元性を向上させる手法がとられている<sup>7)</sup>。特に,

Table-2 JIS Standard about temperature characteristic of capacitance for ceramic capacitor

Symbol	Capacitance change (%)
A	+5 ~ -5
B	+10 ~ -10
D	+20 ~ -30
E	+20 ~ -55
F	+30 ~ -80

\*1 Temperature range : -25~+85°C

\*2 Standard temperature : 20°C

Aサイト成分として, アルカリ土類金属酸化物の中でもCa, Mgの効果が大きいことが報告されている<sup>7)</sup>。

一方, コンデンサの特性を調整するために, いろいろな添加物が加えられている。チタン酸バリウムをセラミックコンデンサの誘電体として使用する場合には, 常温での比誘電率を大きくするためにシフターと呼ばれる添加物が, また比誘電率の温度変化率を小さくするためにデプレッサーと呼ばれる添加物が使用されている。通常シフターとしてはBaSnO<sub>3</sub>やBaZrO<sub>3</sub>が<sup>12)</sup>, デプレッサーとしてはCaTiO<sub>3</sub>やBaSiO<sub>3</sub>が<sup>13)</sup>使用されている。

コンデンサの静電容量の温度変化率についてはTable-2にあるように, JIS<sup>14)</sup>で規格が定められており, 温度変化率が小さいB特性の使用量が最も多い。したがって, 常温での比誘電率が大きくて, なおかつ温度変化率がB特性を満足するような誘電体を開発することは重要な課題である。

そこで本研究は, Ni内部電極用誘電体材料として, 比誘電率が大きくて温度変化率がB特性を満足するような誘電体材料を開発することを目的として行ったものである。研究方法としては, BaTiO<sub>3</sub>を主成分とする誘電体材料に各種添加物を添加し, 諸特性を検討した。

## 2. 実験および測定方法

本研究に使用した原料は以下の通りである。BaTiO<sub>3</sub>には蓚酸チタニルバリウムを熱分解して得た高純度で

平均粒径が小さいものを使用した。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  はそれぞれ所定の高純度原料を使用した。検討した組成を Table-3 に示す。実験方法と測定方法は Fig. 2 に示す。

基本組成は  $\text{BaTiO}_3$  に  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  を添加した組成であり、これにいろいろな添加物を添加して、その影響を検討した。この組成は静電容量の温度特性が良好な  $\text{BaTiO}_3$  を主成分とする Ni 内部電極用誘電体材料である。なお、添加物のうち  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  についてはあらかじめ所定の組成になるように秤量、混合した混合物を  $1150^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した後に粉砕したものを使用した。

これは、添加する  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  が炭酸塩の状態であるため、あらかじめ炭酸ガスを除去するための操作である。

Table-3 の組成になるように各原料を秤量し、バインダーとしてポリビニールブチラルを、溶媒としてトルエン、アセトン、また調整剤としてエチレングリコールを使用し、不純物の混入を避けるため樹脂製のボールミルで 20 時間混合した。混合用のメディアとしては  $3\text{mm}\Phi$  のジルコニアボールを使用して、粘度が  $2\text{Pa}\cdot\text{s}$  程度のスラリーを作成した。このスラリー

をドクターブレード法によって厚みが  $16\mu\text{m}$  のシートを作製した。このシートの上にスクリーン印刷法で Ni 内部電極を印刷した。電極を印刷したシートとし

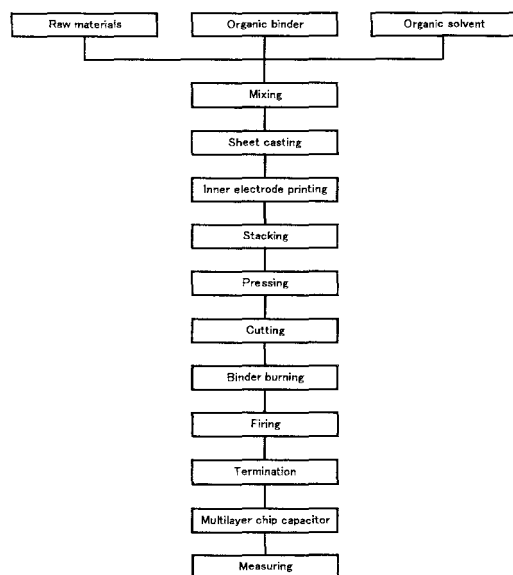


Fig. 2 Experimental process of multilayer chip capacitor

Table-3 Composition of experimental dielectric materials

Sample name	$\text{BaTiO}_3$	$(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{SiO}_3$	Y	Cr	Ni	Co	Mn	Mg
	(mol%)		(atm%)					
Ref	100.0	6.0	0.20					
Cr-1	100.0	6.0	0.20	0.10				
Cr-2	100.0	6.0	0.20	0.25				
Cr-3	100.0	6.0	0.20	0.40				
Cr-4	100.0	6.0	0.20	0.60				
Ni-1	100.0	6.0	0.20		0.25			
Ni-2	100.0	6.0	0.20		0.40			
Co-1	100.0	6.0	0.20			0.25		
Co-2	100.0	6.0	0.20			0.40		
Mn-1	100.0	6.0	0.20				0.25	
Mn-2	100.0	6.0	0.20				0.40	
Mg-1	100.0	6.0	0.20					0.40
Mg-2	100.0	6.0	0.20					2.00
Mg-3	100.0	6.0	0.20					3.00

ないシートを所定のサイズに切断した。次に電極を印刷しないシートを20枚積み重ねた後に電極を印刷したシートを10枚重ねた。その後電極を印刷しないシートを21枚積み重ねた。次にこの積層体を70℃に加熱し、1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧スタックした。この積層体を長さ37mmで幅が19mmになるように切断した。280℃10時間で脱バインダーした後にN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>の雰囲気中で1320℃で2時間焼成した。なお昇温スピードと降温スピードは200℃/hrとした。焼成体のままでは絶縁抵抗が低いため、窒素100%雰囲気中で1100℃で2時間焼鈍した。

試料表面の観察にはSEM (JEOL JSM-T330)を用いた。試料結晶構造の決定のためにはX線回折装置 (SHIMADZU XD-01) を使用した。

また得られた試料の端部にIn-Ga合金を塗布して電極とし、電気的特性を測定した。静電容量と誘電体損失、およびそれらの温度特性は恒温槽中に試料を入れHP-4192A LF Impedance Analyzerを用い、周波数1kHz、電圧1Vで測定した。

### 3. 実験結果

#### 3-1 Ni 内部電極用誘電体への添加物の影響

##### 3-1-1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の影響

Crの添加量を0.1atm%から0.6atm%まで変化させた時の比誘電率をFig. 3に示す。添加量が増えるにつれて比誘電率は単調に減少していき、0.4atm%添加で2500である。0.6atm%の添加では比誘電率が2400程度まで低下する。Fig. 4 (a)にCr添加量と比誘電率の温度特性を示す。いずれの温度においてもCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が増加するにしたがって、比誘電率は低下している。Fig. 4 (b)は20℃の比誘電率を基準にした

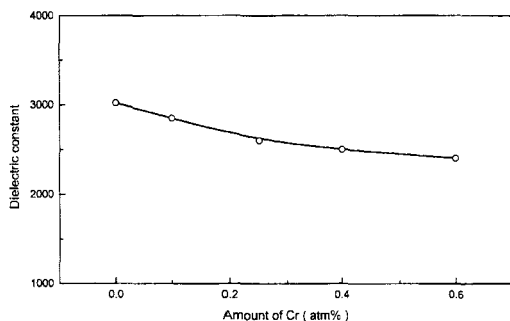


Fig. 3 Influence of Cr on Dielectric constant

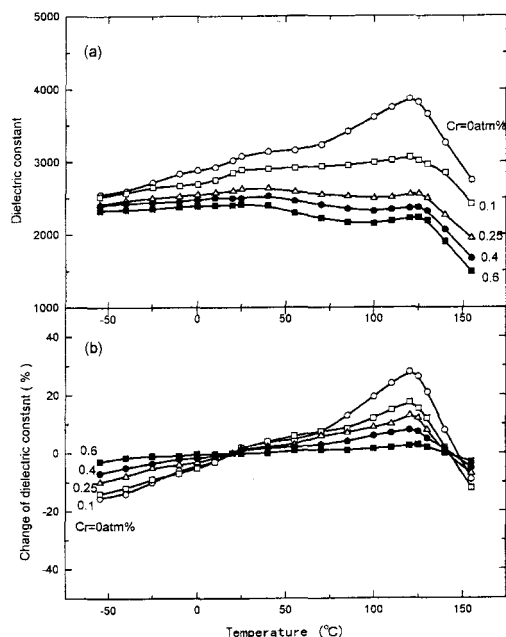


Fig. 4 Influence of Cr on dielectric constant

時の変化率を示したものである。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加しない場合は120℃近傍のチタン酸バリウムのキュリー一点に起因する比誘電率の山がみられ、これが結果的に温度特性を悪化させている。しかし、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が増加するにしたがってこの山が小さくなっていき、温度特性が改善されていく。また、低温側の変化率も小さくなり、全体的に温度変化率が小さくなっている。0.4atm%の添加で、比誘電率が2500で、JISのB特性を満足するようになる。BaTiO<sub>3</sub>系Ni内部電極用誘電体材料へのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の影響は、比誘電率を低下させることと、温度特性の改善であることが分った。

##### 3-1-2 NiOの影響

Fig. 5にNiOを添加した時の比誘電率の温度特性を示す。先ほどと同様に、Fig. 5 (a)は比誘電率をFig. 5 (b)は変化率を示している。添加量を増やしていくと、比誘電率は低下し、0.4atm%の添加で2250である。しかし、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加と異なり、添加量を増やしていても、120℃の比誘電率の変化率が大きく、20%以上ある。また-25℃での変化率も-10%以上であり、コンデンサ材料として実用的ではない。

##### 3-1-3 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の影響

Fig. 6にCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を添加した時の比誘電率の温度特

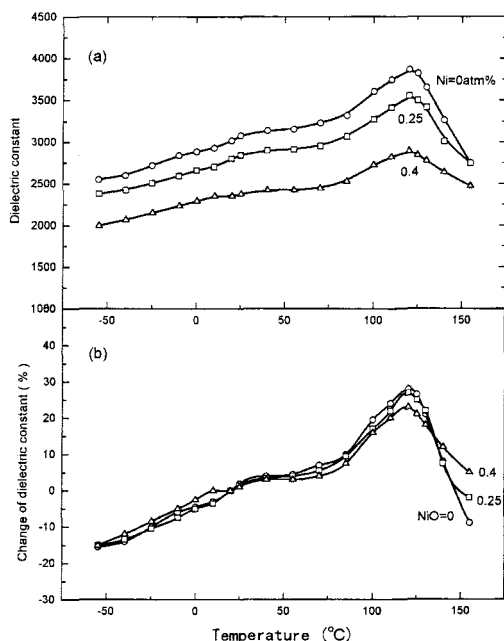


Fig. 5 Influence of Ni on dielectric Constant

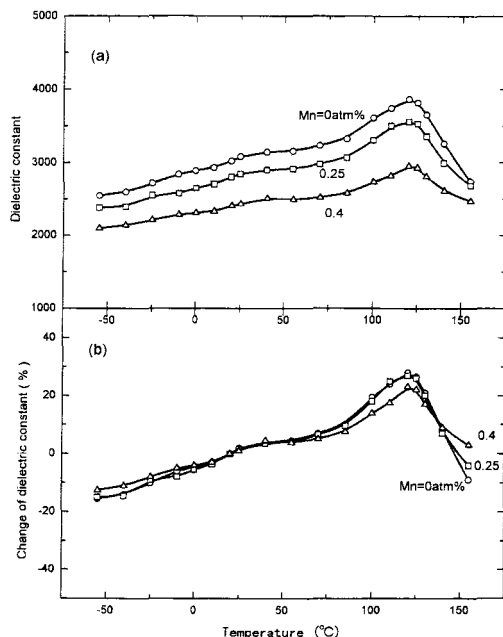


Fig. 7 Influence of Mn on dielectric Constant

性を示す。先ほどと同様に, Fig. 6 (a) は比誘電率を Fig. 6 (b) は変化率を示している。NiO の添加の時と同様に0.4atm%まで添加量を増やすと, 比誘電率は2200程度であり, 120°Cの比誘電率の変化率が大きく, 20%以上ある。また-25°Cでの変化率も-10%であり, コンデンサ材料として実用的ではない。

### 3-1-4 MnO の影響

Fig. 7 に MnO を添加した時の比誘電率の温度特性を示す。先ほどと同様に, Fig. 7 (a) は比誘電率を Fig. 7 (b) は変化率を示している。NiO や  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の添加の時と同様に0.4atm%まで添加量を増やすと比誘電率は2200程度であり, 120°Cの比誘電率の変化率が大きく, 20%以上ある。また-25°Cでの変化率も-10%であり, コンデンサ材料として実用は無理である。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  に代わる添加物として NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , MnO を検討したが, いずれの添加物も, 比誘電率の温度特性を改善できなかった。

### 3-1-5 MgO の影響

Fig. 8 にMgO を添加した時の比誘電率の温度特性を示す。先ほどと同様に, Fig. 8 (a) は比誘電率を Fig. 8 (b) は変化率を示している。MgO の添加量が増えるにしたがって, 比誘電率は低下し, 2.0atm%

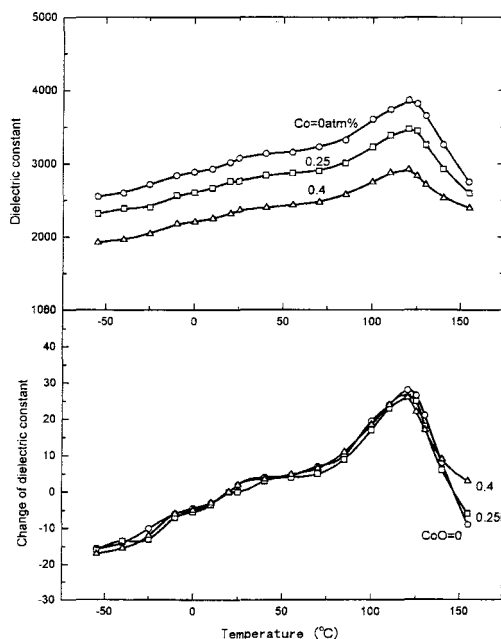


Fig. 6 Influence of Co dielectric Constant

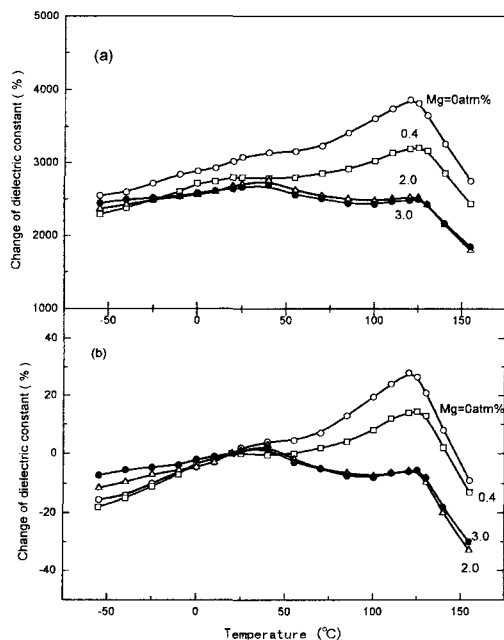


Fig. 8 Influence of Mg on dielectric Constant

の添加で、比誘電率は2500程度である。また、他の添加物と異なり、120°Cの比誘電率が低下しており、温度特性の改善につながっている。特に2.0atm%、3.0atm%添加では比誘電率の温度特性が非常にフラットであり、JISのB特性を満足しており、コンデンサ用誘電体材料として使用できる。

### 3-2 MgOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比較

今までの添加物の検討の中から比誘電率の温度変化率に効果のある添加物として、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgOを見出した。そこで次に、MgO添加とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の誘電体の諸特性を比較してみる。

#### ①比誘電率

Fig. 9に添加量と比誘電率の関係を示す。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加では、少ない添加量でも比誘電率の低下が大きい。一方MgOの添加では、比誘電率の低下が小さい。

#### ②比誘電率の温度変化率

Fig. 10にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が0.4atm%とMgOの添加量が2.0atm%の時の比誘電率の温度変化を示す。両者ともに比誘電率の温度変化はほぼ同じであるが、常温での比誘電率はMgOを添加した試料では2700、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した試料では2500であり、MgO

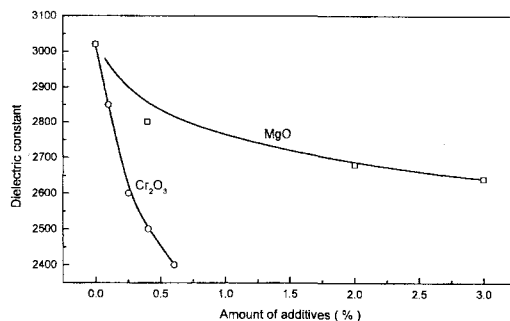


Fig. 9 Influence of additives on dielectric Constant

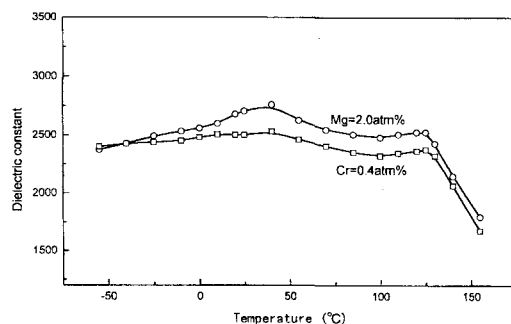


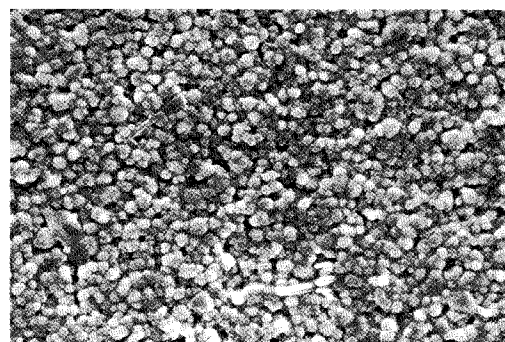
Fig. 10 Influence of additives on dielectric Constant

添加のほうが大きく、誘電体材料として有望である。

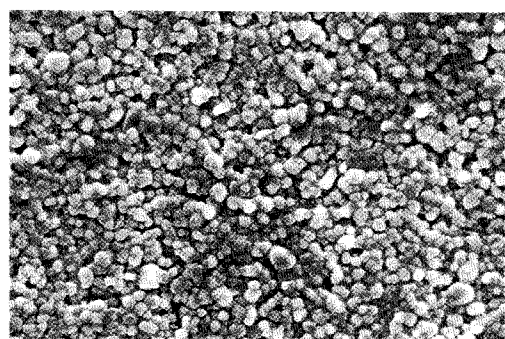
## 4. 考察

前節の②項で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加よりもMgOを添加した試料のほうが比誘電率が大きく、誘電体材料として有望であることを述べたが、その原因について検討するため微細構造を確認した。Fig. 11にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した試料とMgOを添加した試料の表面のSEM観察写真を示す。いずれの試料もほぼ同様の結晶構造であり、結晶粒径も1μm程度で均一な状態を示しており、大きな差は認められない。

そこで、次に結晶構造を調査するため、X線回折を行った。その結果をFig. 12とFig. 13に示す。Fig. 12(a)はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が0.10atm%の試料、Fig. 12(b)はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が0.60atm%の試料のX線回折パターンを示している。またFig. 13(a)はMgOの添加量が0.40atm%の試料、Fig. 13(b)はMgOの添加量が3.00atm%の試料のX線回折パターンを示し



Cr=0.4atm%



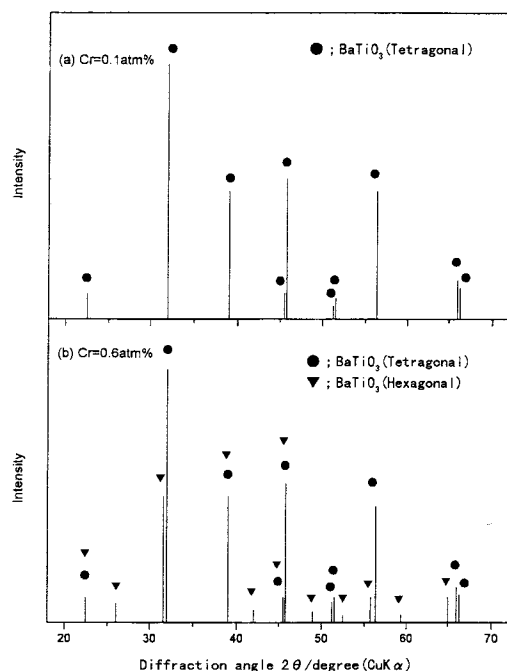
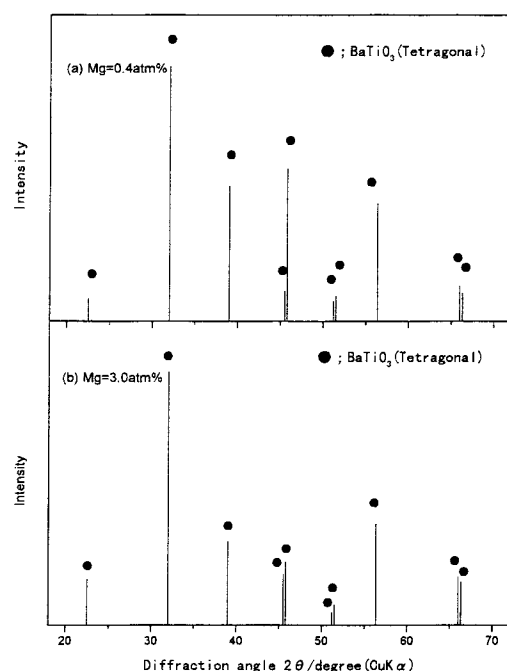
Mg=2.0atm%

5  $\mu$ m

Fig.11 SEM photograph of Cr and Mg added samples

ている。これより、次のことが分かる。つまり、いずれの添加物でも添加量が少ない場合には、正方晶の  $\text{BaTiO}_3$  のピークのみが認められる。しかし添加量が多くなると、 $\text{MgO}$  を添加した試料では正方晶の  $\text{BaTiO}_3$  のピークのみ認められるのに対して、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加した試料では、正方晶の  $\text{BaTiO}_3$  のピークと共存して六方晶の  $\text{BaTiO}_3$  のピークが認められる。つまり、比誘電率の小さい六方晶の  $\text{BaTiO}_3$ <sup>15)</sup> が共存することによって、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加した試料の方が  $\text{MgO}$  を添加した試料よりも比誘電率が低くなったものと考えられる。したがって、六方晶の  $\text{BaTiO}_3$  が共存しない、比誘電率の低下の少ない  $\text{MgO}$  を添加した試料のほうが  $\text{Ni}$  内部電極用誘電体材料として優れている。

本研究は、常温での比誘電率が大きくて、温度変化率の小さい  $\text{Ni}$  内部電極用誘電体材料を開発すること

Fig. 12 X-Ray diffraction pattern of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  added samplesFig. 13 X-Ray diffraction pattern of  $\text{MgO}$  added samples

を目的として行ったものであるが、添加物を検討することで、比誘電率が大きく温度変化率の小さい誘電体材料を見出すことに成功した。

## 5. 結論

比誘電率が大きくて、温度変化率の小さいチタン酸バリウム系 Ni 内部電極用誘電体材料を開発するために、添加物を検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の添加によって、比誘電率は低下し、比誘電率の温度変化率は小さくなる。その結果、JIS の B 特性を満足し、コンデンサ用の誘電体材料として有用である。
- (2)  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}$  の添加を検討したが、これらの添加物の効果としては、比誘電率は低下させるが、比誘電率の温度変化率は小さくならなかった。
- (3)  $\text{MgO}$  の添加を検討したところ、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と同じように比誘電率が低下し、比誘電率の温度変化率が小さくなることが分った。
- (4)  $\text{MgO}$  を添加した誘電体は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加した誘電体よりも、比誘電率が大きくコンデンサ用の誘電体材料として更に有用である。
- (5) 結晶構造を検討した結果、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を添加した場合には正方晶のチタン酸バリウム以外に六方晶のチタン酸バリウムも認められる。この六方晶のチタン酸バリウムが比誘電率を低下させていると考えられる。
- (6)  $\text{MgO}$  を添加した場合には、六方晶は認められず、正方晶のみであり、そのため比誘電率が高かったものとする。

## References

- 1) 岡崎清：エレクトロニク・セラミクス, **11** (1980), 31-36.
- 2) 山名法明, 坂部行雄：エレクトロニク・セラミクス, **11** (1980), 9-15.
- 3) G. Maher : Electronics & Power, (1985), 567-569.
- 4) 米沢正智：エレクトロニク・セラミクス, **11** (1980), 16-18.
- 5) K. Furukawa, S. Fujiwara, and T. Ogawara : Proceedings of the Us-Japan Special Seminar on Piezoelectric and Dielectric Ceramics, (1982), T 4.
- 6) 小笠原正, 佐藤純：エレクトロニク・セラミクス, **9** (1987), 10-16.
- 7) K. Wakino, K. Minai, and Y. Sakabe : Proceedings of the Us-Japan Special Seminar on Piezoelectric and Dielectric Ceramics (1982), W 1.
- 8) 坂部行雄：セラミクス, **22** (1987), 866-872.
- 9) 角田修一, 山岡信立：エレクトロニク・セラミクス, **18** (1987), 33-36.
- 10) I. Burn, and G. H. Maher : J. Mater. Sci., **10** (1975), 633-640.
- 11) S. B. Desu, and E. C. Subbarao : J. Mat. Sci., **15** (1980), 2113-2115.
- 12) 岡崎清：セラミック誘電体工学, (1983), 282.
- 13) 岡崎清：セラミック誘電体工学, (1983), 284.
- 14) JIS C 5130 (1995).
- 15) A. Recnik, and D. Kolar : J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996), 1015-1018.