

## スラリー特性制御によるセラミックスの構造制御と高機能化

### The Effect of Slurry Control on Structure and Characteristic of Electronic Ceramics

中村 一郎

Ichiro NAKAMURA

(株)村田製作所 材料開発統括部  
Murata Manufacturing Co.,Ltd.

#### 1. はじめに

積層コンデンサ、積層インダクタやセラミック基板などの電子部品は、テープ成形にて製造されるグリーンシートと呼ばれる紙状あるいは板状の成形体を加工したものが用いられている。電子部品の小型化や積層化が進む中で、グリーンシートの品質は、近年益々重要なものとなっている。またその品質は、用いるバインダーのみならず、スラリーの品質に大きく依存するものである。

これら粉末分散系に関するコロイド科学および界面科学の基礎理論と実際の粉末分散プロセス技術との間には、まだかなりのギャップがある。しかし、古典的なDLVO理論が提唱された1940年時代からすれば、湿潤（ぬれ）理論や凝集における粒子間相互作用力等の基礎理論の有効性が確かめられつつある。

我々は、非水溶媒中でのBaTiO<sub>3</sub>の分散においてこれらの基礎理論の有効性を確認してきた。セラミックスラリーを作製するには、少なくとも粉末と溶媒と樹脂を混合する必要がある。これらを混合後、スラリーとなるには、少なくとも三つの過程、すなわち、ぬれ→解砕→分散安定化を経ることになり、その結果として分散性の善し悪しが決定される。これらの過程は、分散の三要素と言われているが、取り扱う粒子が粗粒であっても微粒であってもこれは不変である。従って、それぞれの要素に分解して分散を考慮することが、分散系の設計には重要である。

発表においては、誘電体セラミック粉体を用いたスラリー特性、特に分散特性の制御方法について述べるとともに、その特性が積層コンデンサのセラミック

スの構造と高機能化に及ぼす影響について報告する。

#### 2. テープ成形のプロセス

図1に、セラミック原料粉末を用いたテープ成形の一般的な工程フローを示す。まず、セラミック原料粉末と分散媒と分散剤などを混合し、次いでバインダを混合し、スラリーを調製する。ドクターブレード法やダイコート法などの手法によりスラリーをキャリアフィルムなどの支持体上に所定の厚みに塗工し、乾燥させてグリーンシートを作製する。グリーンシートの厚みは、厚いものでは数百μmから数mmであり、薄いものでは数μmである。グリーンシートは支持体から剥離された後、所定の寸法に打ち抜かれる。積層型のセラミックスに加工する場合、グリーンシートに電極ペーストを印刷、穴あけ加工、積層、圧着、切断などのグリーンシート加工を行う。その後、脱脂および焼成を行い焼結体を得る。

#### 3. テープ成形に用いるバインダ<sup>1,2)</sup>

スラリーを調整する工程で溶媒として有機溶媒を使用するか、水を使用するかによって、分散剤、可塑剤、バインダが異なり、グリーンシートの品質上これらの選定が重要である。電子部品用セラミックスは、他のセラミックス部品と異なり電気特性を得るという目的がある。そのため電子部品用セラミックスに用いるバインダには、「成形加工ができること」の他に、「電気特性に影響を与えないこと」という条件が必須であり、材料として要求される要件とプロセス加工面

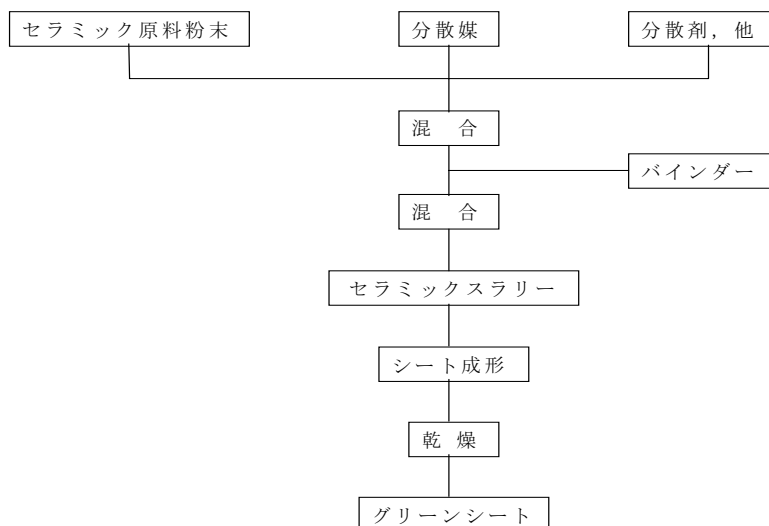


図1 テープ成形の工程フロー

から要求される要件がある。まず、バインダ材料として、要求される要件を以下に示す。

- 1) 少量の添加で効果がある。
  - 2) セラミック原料粉末や他の添加剤と反応しない。
  - 3) 溶媒に対して溶解する、あるいは分散する。
  - 4) 分解揮発した後に残留灰分がない、特にアルカリ金属や重金属が残らない。
  - 5) 熱分解時に毒性、腐食性のガスが発生しない。
- 次に、プロセス加工面から要求される要件を以下に示す。

- 1) 巻き取りや支持体からの剥離、シートから外形の打ち抜きや小さな穴（スルーホール）の打ち抜きが可能となる適度な機械的強度や柔軟性を有する。
- 2) 温度、湿度などに対し寸法変化が少ない。
- 3) 回路パターンなどをスクリーン印刷する際に、電極ペーストにより膨潤、溶解しない。

- 4) プレスまたは熱プレスにより接着が可能である。
- 5) 約400℃以下の低温で完全に分解する。

積層型のセラミックスでは、さらに積層時の接着性（グリーンシート/グリーンシート間、グリーンシート/電極間）も要求される。接着が不十分であると、焼成後にデラミネーションと呼ばれる不具合が発生する。これらの特性を得るため、バインダと可塑剤の混合物を用いることが多い。テープ成形に用いられる一般的なバインダと可塑剤を、表1に示す。

バインダや可塑剤の種類、それらの混合比率および添加量は、グリーンシートの強度や柔軟性、積層時の接着性や脱脂性、焼結体の欠陥の有無などの評価を行って決定する。グリーンシートに柔軟性や接着性を付与するためバインダの添加量は比較的多く、一般的にセラミック粉末原料の重量に対し8～14%を添加する。

表1 テープ成形に用いられる溶媒、バインダ、可塑剤

	溶 媒	バインダ	可塑剤
有機溶媒系	ブタノール エタノール プロパノール メチルイソブチルケトン トルエン キシレン	セルロース系 アクリル系 ポリビニルアルコール系 ポリビニルブチラール系	フタル酸エステル系 脂肪酸エステル系 グリコール誘導体
水系	水	アクリル系 セルロース系 ポリビニルアルコール系 ポリビニルアセタール系 ウレタン系 酢酸ビニル系	フタル酸エステル系 脂肪酸エステル系 グリコール誘導体

#### 4. ドクターブレードを用いたテープ成形機の構造<sup>3,4)</sup>

ドクターブレードを用いたテープ成形機の構成を、図2に示す。一般にテープ成形は、キャリアフィルム巻出装置、キャストヘッド、スラリー供給装置、乾燥装置、シート巻取装置から構成される。キャリアフィルム巻出装置は、セラミックスラリーを塗工するロール状になっているフィルムを送り出す。キャストヘッドは、セラミックスラリーを塗工し、グリーンシート厚みを決定する。スラリー供給装置は、グリーンシートを安定かつ連続的に作製するために、キャストヘッド部にスラリーを定量供給する目的で使用される。また乾燥装置は、塗工されたスラリー中の溶媒を蒸発乾燥させシート化する。巻取装置はグリーンシートを支持するフィルムとシート成形後のシートを巻取りとして使用される。シート成形の流れは、次のようになる。

キャリアフィルム巻出装置より、支持体となるキャリアフィルムが一定速度で送り出される。次に、キャストヘッド部で所定の厚みになるようにキャストされたスラリーは、乾燥装置を通過することによってグリーンシートとなる。せっかく均一なウェット状の塗工膜が出来ても、乾燥条件が不適当であれば、表面粗さが大きくなったりヒビ割れを起し、良質のシートに仕上がらない場合が多くある。特に、グリーンシートの厚みが厚くなるほど、また、セラミックスの粒子が細くなる程、それらの不具合が顕著になる。乾燥の温度プロファイルは、それらを考慮してスラリーの乾燥速度、キャリアフィルムの搬送速度によって最適となるように調整する必要がある。グリー

ンシートは、薄いものは、グリーンシートとキャリアフィルムを同時に巻取る。厚いものは、乾燥機出口で冷却してその後グリーンシートとキャリアフィルムを剥がして別々に巻き取る。

シート成形に使用されるキャリアフィルムは、主にPET（ポリエチレンテレフタレート）が用いられている。更にグリーンシートの剥離性を向上させるために、シリコン系の剥離剤を塗工したものを用いる場合が多い。キャリアフィルムの代わりにスチールベルト式のものもあるが、グリーンシートとベルトの剥離の点で特定のバインダしか使用できない等の問題がある。

#### 5. スラリーとグリーンシート特性の関係

グリーンシートの特性として、一般的に表面粗さやシート密度などが重要である。これらのシート特性は、セラミック原料の平均粒径、スラリーの分散性が大きく影響する。図3に、誘電体セラミック材料として最も一般的なチタン酸バリウムの原料粉末を用いたときの原料の平均粒子径とシートの表面粗さを示す。また、図4に、スラリー中のチタン酸バリウムの凝集粒子を含む平均粒径とシートの表面粗さを示す。これらの図より、セラミック原料の平均粒子径が小さく、またセラミック原料の分散性がよいスラリーを用いた方が、グリーンシートの表面粗さを小さく、平滑にできることが分る。図5に、ボールミルによるスラリーの分散時間とシートの表面粗さの関係を示す。原料粒径が同一であれば、スラリーの分散性を上げるために分散時間を長くすることが一つの方法であることが分る。

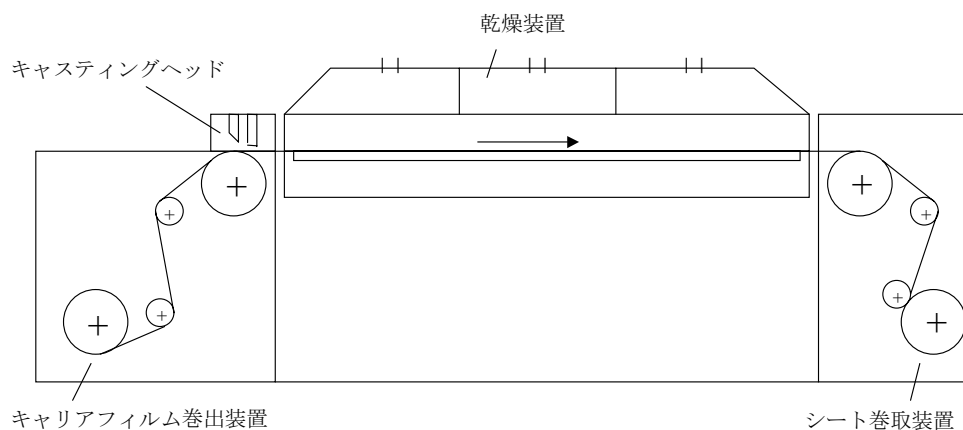


図2 ドクターブレードを用いたテープ成形の概略図

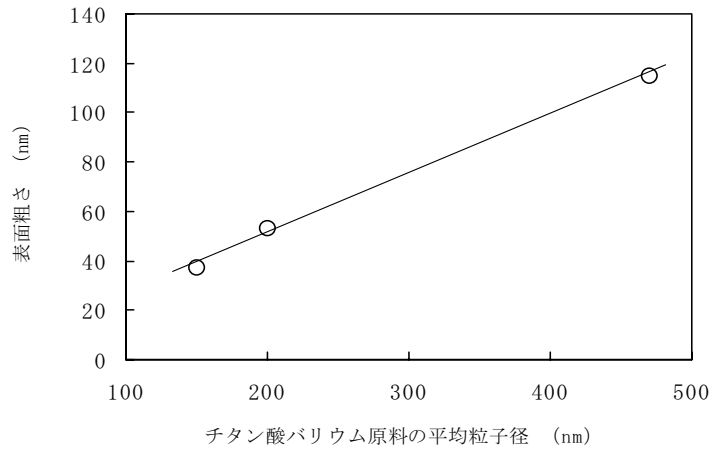


図3 チタン酸バリウムの原料粉末を用いてシート成形したときの原料平均粒子径とシート表面粗さの関係

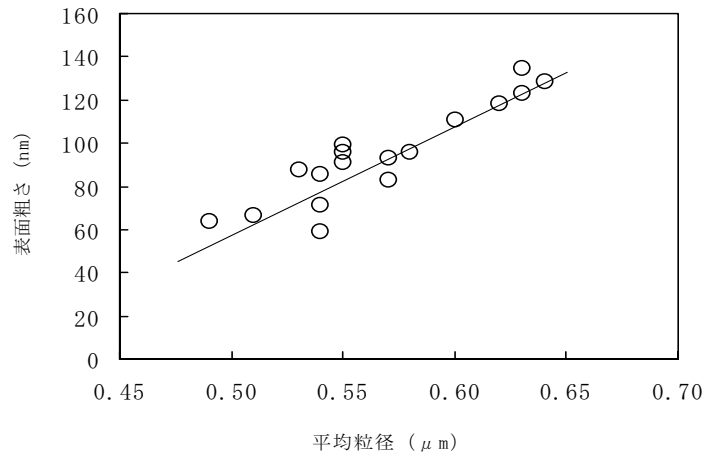


図4 スラリー中のチタン酸バリウムの凝集粒子を含む平均粒径とグリーンシートの表面粗さの関係

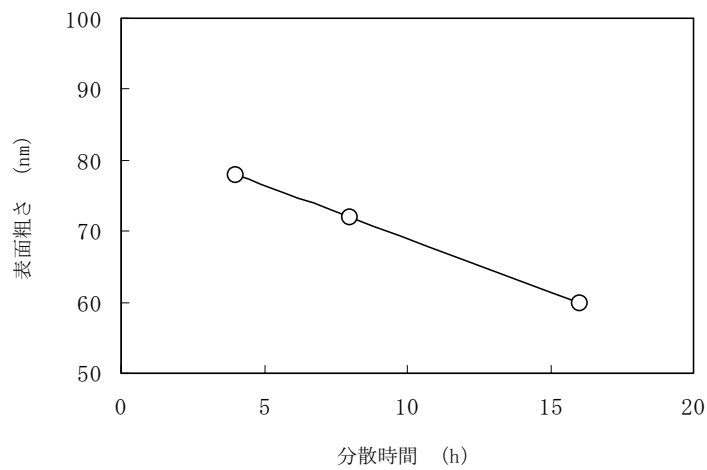


図5 スラリーの分散時間とグリーンシートの表面粗さの関係

シートの表面粗さに影響する因子として、上記以外に、スラリーの乾燥条件やスラリーの固形分濃度、レオロジー特性などもあるため、注意が必要である。

## 6. スラリーの分散性と電気特性の関係

図6に、スラリーの分散性の違いによる積層セラミックコンデンサのHALT(Highly accelerated life test: 超加速寿命試験)結果のワイブル分布を示す。分散性が向上することにより、傾き(m値)が増大していることが分る。これは分散性が向上することにより焼成後の誘電体層の構造欠陥が減少したため考える。

### 参考文献

- 1) 佐々木理順, 第7回粉末成形セミナーテキスト 1998, 粉体粉末冶金協会, p.20 (1998).
- 2) 斎藤勝義, セラミックス, 18, p.98 (1983).
- 3) 野村武史, 佐藤茂樹, ニューセラミックス, 11, No. 7 (1998).
- 4) “セラミックスを覗く”, 日本電子材料工業会, p.86 (2000).

### Captions

- Fig. 1 The conventional process flow of tape casting used ceramic powders
- Fig. 2 Schematic diagram of the doctor blade tape casting equipment
- Fig. 3 The relationship between the average particle diameter of barium titanate and the surface roughness of green sheets
- Fig. 4 The relationship between the average particle diameter including aggregated particles of barium titanate in slurries and the surface roughness of green sheets
- Fig. 5 The relationship between the time of ball milling and the surface roughness of green sheets
- Fig. 6 Weibull plot of highly accelerated life test of Multilayer ceramic capacitor
- Table 1 Several solvents, binders and plasticizers for tape casting

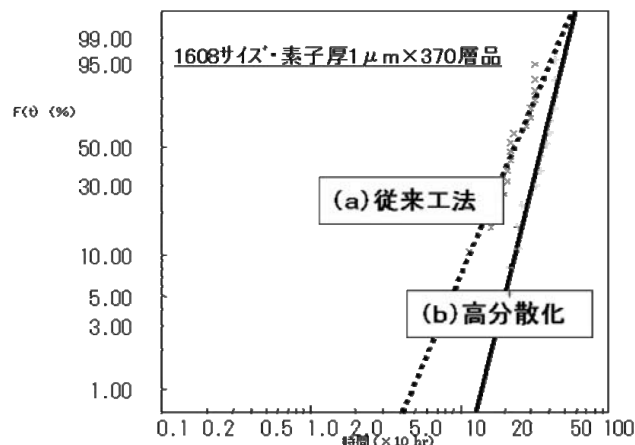


図6 スラリーの分散性の違いによる加速寿命のワイブル分布