

3. 各種誘電特性と測定方法

3.1 誘電特性の測定方法

高誘電率系積層セラミックコンデンサの静電容量を測定した時に公称値通りの値が得られないことがしばしばある。これは、高誘電率系材料の誘電特性が測定条件によって変化するためであり、従って、測定条件を指定された条件に合わせなければならない。高誘電率系の場合には自発分極を有しており、これが測定条件、即ち、測定電圧、周波数及び温度等に対して敏感に変化するためである。

図 2-21 にコンデンサのインピーダンス等価回路を示す。静電容量が小さい場合には、リアクタンスが大きくインピーダンスが高いため、直列抵抗 R_s よりも並列抵抗 R_p の影響が著しく大きくなり、測定回路は並列等価回路モードになる。一方、静電容量が大きい場合には、これとは逆で、 R_p が無視でき、直列等価回路モードになる。LCR メーターの内部抵抗の関係で、コンデンサのインピーダンス値が 10Ω より高い時には C_p 、 10Ω よりも低い時には C_s 、と測定回路モードが変わる。

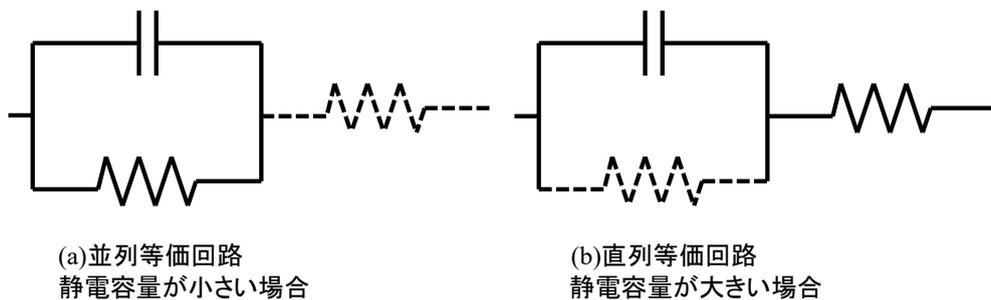


図 2-21 コンデンサの測定回路モード

静電容量の測定条件は表 2-6 に示すように定められている。Class I の積層セラミックコンデンサは常誘電体を使用しているために誘電率が低く、静電容量も Class II のそれよりも小さい。従って、Class II よりも高い周波数で測定される。Class II の積層セラミックコンデンサは、もともとは 1kHz 、 $1V_{\text{rms}}$ で測定されてきたが、誘電体層の薄層化多層化により容量が拡大し続け、タンタル電解コンデンサの領域にまで容量範囲が拡大してきた。そこで、静電容量が $10\mu\text{F}$ を超える場合には、タンタル電解コンデンサの測定条件が適用されるようになった。静電容量が大きなコンデンサの場合、 0.5 あるいは $1V_{\text{rms}}$ のいずれの測定電圧であれ、設定値の電圧が印加されず、正しい測定ができていないことも起こり得るので測定器の設定には十分な注意が必要である。

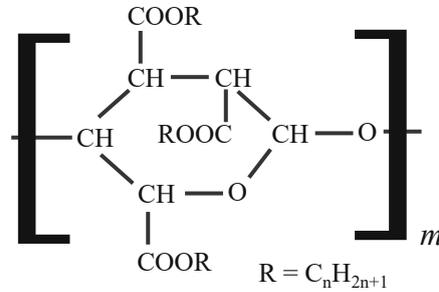


図 3-10 エチルセルロース樹脂

3. グリーンシートの設計

3.1 シートに要求される性質

セラミックグリーンシートは、均一な厚みで適切な柔軟性と引張強度と接着性を有して形状安定性があることが必要である。これはスラリー粘度物性すなわち粉体の粒度分布とバインダー樹脂、可塑剤、溶剤等及び混合方法とその条件の選択の結果である。セラミックスラリーとしては、工法にもよるが数百ないし数万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の粘度が必要であると同時に適切なチクソトロピックな性質が必要とされる。MLCCの薄層化多層化に対応した高性能、高信頼性なセラミックグリーンシートが具備すべき特性を表 3-6 に示す。近年の超薄層化はグリーンシートに対する要求をより厳しいものにしていく。グリーンシートの不具合は MLCC の様々な不良の原因になることから、高品位なシートが求められる。グリーンシートの表面粗さ、クレーター、ピンホール等のミクロンレベルの欠陥はショート不良や容量ばらつき、信頼性等に大きな影響を与える。特に、ピンホールやクラック等はショートの原因となることから、あってはならない欠陥と言える。これらの欠陥は製造工程内の品質チェックで完全に除去されれば単なる歩留まり低下を招くに留まる。また、表面粗さは thin spot の原因の一つとなり得る。これは使用時に電界の集中を招くため、長時間の使用により絶縁抵抗の低下を招き重大な事故の原因となり得る。初期不良にならずに信頼性を低下させる原因となるので、むしろ厄介である。シート厚みの均一性と表面の平滑性は薄層シートになるほど必要とされる。グリーンシートの欠陥は粉塵等の付着、塗布コーターヘッドの構造、シート成形条件、及びセラミックスラリー調整条件等に影響される。ドクターブレード法で作製されたグリーンシートの各種欠陥を図 3-11 に示す。セラミックスラリーの分散が不十分な場合や、溶剤の過多やバインダー樹脂の過不足の場合には柚子肌やクラックが発生し易い。コーターヘッド部に異物あるいは凝集物等が付着するとスジが発生し易くなる。空気中の細かい塵や埃は大敵であり、塗布環境のクリーン度が強く要求される。気泡あるいはベースフィルムの

3.3 分散とシート物性

誘電体スラリーにおいては誘電体粒子の分散が最も重要な要求事項の一つである。MLCCの薄層化多層化の動向に従ってセラミック誘電体粒子の微細化が進んできたが、分散が不十分であれば微粒子化の効果が発揮されなくなってしまう。一方、セラミック粉体粒子は微細化するほど凝集し易くなり、より分散が難しくなる傾向がある。分散が不十分な場合には凝集が起こりグリーンシートの充填密度が高くなり、表面の平滑性が低下してしまいMLCCのthin spotの原因となり得る。セラミック誘電体粒子は現在の薄層化多層化の動向の中で、約 $0.2\mu\text{m}$ 前後まで微細化が進んできた。このような微粒子をバインダー液にきちんと分散させるためには単に分散剤を使うだけでなく、凝集粒子に対して強い機械的外力を加える必要がある。このための設備としては、ボールミル、ビーズミル、湿式ジェットミル等が用いられる。セラミック誘電体粒子の大きさが $1\mu\text{m}$ くらいの時にはボールミルでも構わないが、 $0.15\sim 0.4\mu\text{m}$ のような微粒子の場合には、ボールミルよりも強い剪断応力が発生するビーズミルを用いるのが一般的である。ボールミルの場合にはボールの落下による力で分散を行うため、剪断応力が小さく分散力が大きくない。このため、サブミクロンサイズの粉体粒子の微細化や分散には限界がある。また、ボールからのコンタミネーションにも注意が必要である。ビーズミルの場合には、強い剪断応力を発生させることから微粒子の分散に適しており、現在の主流となっている。ボール(ビーズ)と粉砕物を含むスラリーを機械的に強引に攪拌する機構となっており、ボールとボールで凝集粒子をすり潰すイメージである。このため、ボールとボールの接点が多いほど分散の確率が高まることから、ビーズ径の小径化が進んでいる。現在では $50\mu\text{m}$ 以下のビーズも開発され、使用されている。ビーズにはY安定化 ZrO_2 が使われており、ビーズ表面は非常に硬くて削れにくい。しかしながら、一定時間以上使用すると急速にビーズからのコンタミネーションが増えてしまうので、ビーズの管理がコンタミネーションの最小化のために必要である。湿式ジェットミルはスラリー同士あるいはスラリーを衝突板に高速で衝突させて粉砕や分散を行う方式である。微粒子化には限界があり、ケーシングへの付着や分散効率の問題もあり、スラリーの予備処理には用いられるが分散処理の仕上げ向きではない。この他にもスターバーストのように微粉砕力は小さくても分散性の良好な方式もある。高誘電率系誘電体の場合には BaTiO_3 系材料が用いられる。 BaTiO_3 の場合には粒子径によって誘電特性が大きく変化してしまう。従って、分散工程では誘電体粒子を粉砕せずに分散を高めることが理想であるが、機械的外力で強引に分散させる場合には粒子の粉砕もある程度進行してしまうので、そのことを考慮した材料設計も重要である。

$0.3\mu\text{m}$ の BaTiO_3 を主成分とする誘電体材料をビーズミル処理より様々な分散の程度に仕上げた場合のグリーンシートの物性を図3-17～図3-19に示す。分散の目安としてレーザー散乱式粒度分布測定器で測定した時の D_{90} を指標としている。分散処理の強化によりシートの光沢度は

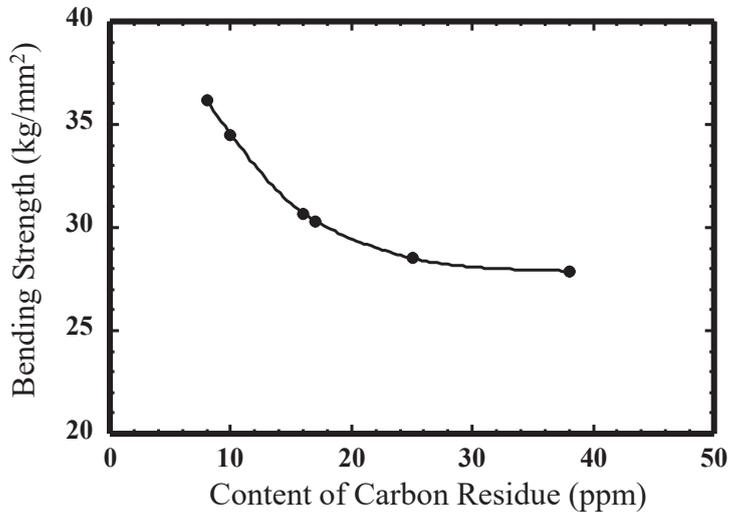


図 3-39 残留炭素量が MLCC の抗折強度に及ぼす影響

MLCC の量産のための焼成炉としては、プッシャー式トンネル炉、ローラーハース式トンネル炉、バッチ炉などが用いられる。焼成雰囲気制御という点では細かい雰囲気制御の可能なバッチ炉が有利であるが、大量焼成という点では連続運転可能なトンネル炉が有利である。プッシャー式トンネル炉の場合には、重い台板の上にセッターを乗せ、その上にグリーンチップを乗せる。台板をプッシャーと呼ばれる機構で炉の中に定期的に押し込む方式で、台板を台板で押し出す機構になっている。相当の重量の台板が炉床を埋め尽くしている。従って、熱効率が非常に悪く、急速昇温、急速降温はできないが、連続大量焼成が可能である。ローラーハース式トンネル炉の場合には、グリーンチップを乗せたセッターをローラーで連続的に送り込む方式である。重い台板を用いないのでローラーの速度を変えることで急速昇温、急速降温が可能である。

5.3 焼結挙動と焼成条件

焼成においては上記のように雰囲気中の酸素分圧を制御すること以外にも昇降温速度が重要な因子となる。MLCC のように異材質が複合化されたものを焼成すると、Ni の焼結温度と BaTiO₃ の焼結温度が異なることによって生じる問題がある。

内部電極 Ni とセラミック誘電体の焼結挙動の代表例を図 3-40 に示す [3-9]。Ni の方が誘電体よりも圧倒的に低温で焼結が進行してしまうことが分かる。薄層化のための Ni 微粒子化はこの傾向を更に顕著にしてしまう。勿論、Ni の焼結抑制のための表面処理や共材の混合などの工夫は施されているものの、誘電体よりも低温で焼結が進行することに変わりはない。Ni の焼結が進行する温度においては誘電体の焼結は全く進行しない。せいぜい表面拡散により粒子同士に

2. 構造欠陥の分類

積層セラミックコンデンサのこの一連のプロセスは、信頼性を確保する上でいずれも最適に管理されなければならない。裏返して言うと、信頼性を損なうにはいずれか一つの工程を不適切な条件にすれば良い。即ち、数多くの因子を全て適切に制御しなければ高い信頼性は得られない。

信頼性に悪影響を及ぼす因子は多々あるが、extrinsicな要因とintrinsicな要因に分けることができる。extrinsicな要因としてはデラミネーション、クラック、ポイド等のいわゆる構造欠陥が挙げられる。intrinsicな要因としてはセラミックスを構成する結晶粒の内部のナノレベルの格子欠陥や粒界の化学的性質などが挙げられる。デラミネーション及びクラックの要因を表4-1に示す。物理的性質の異なるセラミックスと電極の積層構造であることに由来する本質的な要因が多いものの、プロセス要因も多い。このような構造欠陥を抑制するためのポイントは以下の通りである。まず、誘電体とバインダー溶液の混合において、誘電体材料粉末を十分な混合状態に分散させることが重要であり、適切な分散剤の選択が求められる。また、バインダー溶液中に未溶解の樹脂成分が残らないようにすることも焼成後のポイド抑制上必要である。スラリーをダイコーターやドクターブレードによってシート成形する際にも、スラリー粘度や塗布スピード等を適正にしなければ、気泡の巻き込みや塗布厚みのばらつき増大の原因となる。塗布後の乾燥条件や誘電体シートへの電極ペースト印刷後の乾燥状態も重要な因子である。電極ペースト中の溶剤が誘電体シート中のバインダーを溶解する場合、乾燥が不十分だと、成形密度の不均一をもたらすし、デラミネーションの原因となることがある。ベースフィルムと誘電体シートの濡れ性の制御も薄層の場合には特に重要になる。塗布後にベースフィルムがスラリーを弾くとピンホールが発生し易い。逆に濡れ性や接着性が良すぎると、ベースフィルムを剥離する際に誘電体シートにピンホールを発生させてしまう。熱圧着工程も勿論非常に重要である。ここで加熱あるいは圧力が不十分な場合には、シートの接着が不十分となり、その後の工程においてデラミネーションが発生することがある。特に多層積層においては電極印刷部とマージン部の段差のために接着不十分になり易い。この問題を解決するために、誘電体ペーストを段差の部分に電極厚みと同じ厚みだけ印刷する方法もある。積層体をチップに切断する際にも、切断刃の切れが悪い場合にはチップ側面に層間剥離を引き起こし易い。以上のように、どの工程においても構造欠陥を引き起こす要因は沢山あるため、各工程の条件をそれぞれ最適に設定しなければならない。

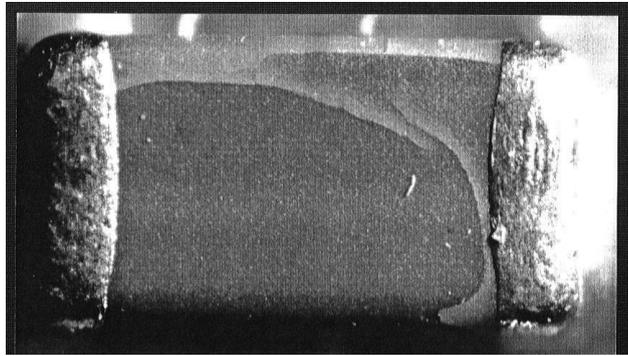


図 4-24 サーマルクラックの例

微視的な視点でサーマルクラックを考えると、端子電極と内部電極の接点付近の構造と化学的組成が非常に重要である。MLCCの端子電極部分の微細構造の代表的な例を図4-25に示す。端子電極は金属成分とガラス成分からなる。金属成分は内部電極と半田との導通を確保するためのもので主成分である。ガラス成分は端子電極を誘電体セラミックスと接着させるための成分である。端子電極の金属成分は、Pd-MLCCの場合にはAgまたはAgPd、Ni-MLCCの場合にはCuまたはNiである。ガラス成分は誘電体と反応するだけでなく、組成によっては端子電極金属(AgやCu)の焼結を促進する場合もあり、端子電極と内部電極あるいはセラミックスの界面の構造に大きな影響を及ぼす。この界面における反応と構造はサーマルクラックの一番の要因となる。(a)は端子電極焼き付け温度が高すぎない場合である。(b)のように端子電極とセラミックスの間に大きな空隙を生じるのは焼き付け温度が高すぎる場合やガラス中のPb成分が多い場合に起こり易い。空隙が生じるのは基本的にはAgとPdあるいはCuとNiの拡散速度の差に起因するものである。この場合には、セラミックスに対する端子電極の接着が不十分なために、端子電極の剥離強度が不十分になり易い。(c)は端子電極近傍のセラミックスにマイクロクラックが生じているケースである。Ni-MLCCであれPd-MLCCであれ、(a)(b)(c)いずれの構造も条件次第であり得る。

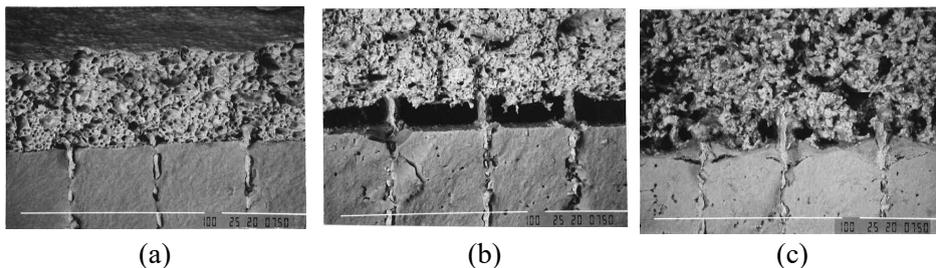


図 4-25 MLCCの端子電極部分の構造

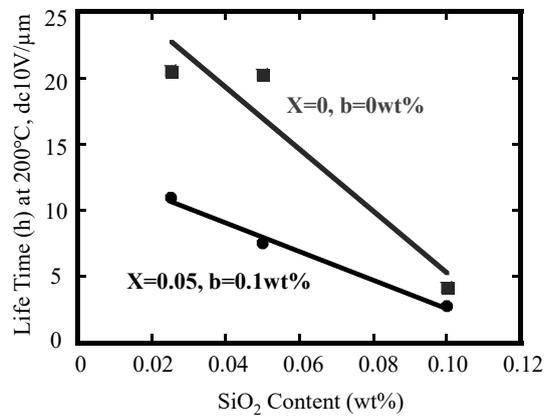


図 5-8 SiO₂含有量が高温加速寿命に及ぼす影響

2. エージング

2.1 エージング現象

チタン酸バリウムセラミックスは強誘電性を示すことから、Ni 電極積層セラミックコンデンサだけでなく、古くから高誘電率系コンデンサの材料として広く用いられてきた。一方、チタン酸バリウム系材料の誘電率が時間と共に減少する現象、即ちエージング(誘電率あるいは静電容量の経時変化)についても多くの研究がなされて来た。エージング現象は絶縁劣化現象と違って、電子機器の発火等の重大な故障には結びつかないものの、機器の性能の低下あるいは機能不全の原因となり得るので、極力小さいことが望まれる。自発分極を持つ強誘電体にとって、エージング現象は本質的な不可避のものであることが知られている。Marks[5-32]は、多結晶チタン酸バリウムコンデンサの経時容量減少を最初に観察した。彼が誘電率是对数時間に対して直線的に減少することを報告して以来、多くの研究者が Marks の対数時間則を支持し、その原因について調べてきた。Ni 内部電極 MLCC の場合には還元雰囲気中で焼成されることから、エージングに関しては空気中で焼成されるコンデンサよりもより過酷である。

エージングは強誘電性チタン酸バリウムで観察されるが、常誘電状態からの転移後の幾つかの物理的性質の時間依存の不安定性として定義される。この現象は強誘電状態でのみ起こり、外部電界の有無にかかわらず進行する。それは薄膜でもセラミックでも、単結晶でも観察される。すなわち、常誘電状態では結晶はシングルであるが、強誘電領域では複数の双晶に転移する。また、キュリー温度より高い温度での熱処理により何度でも若返りすること、即ちエージング前の状態に戻ることが可能である。経時変化であっても化学的な変化を伴うものではない。誘電率の減少だけでなく、損失係数、弾性及び圧電定数[5-33]、共鳴周波数、電気機械的結合定数、機械的損失係数[5-34]、及びヒステリシス曲線の形[5-35]の変化等が報告されてきた。独特の二重ヒス