

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4817633号
(P4817633)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/468 (2006.01) C O 4 B 35/46 D
C O 4 B 35/622 (2006.01) C O 4 B 35/00 D

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2004-282384 (P2004-282384)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成16年9月28日 (2004.9.28)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-96584 (P2006-96584A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成18年4月13日 (2006.4.13)	(72) 発明者	吉満 宏
審査請求日	平成19年8月20日 (2007.8.20)		鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	寺師 吉健
			鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		審査官	武石 卓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックスラリの調製方法およびセラミックスの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミック粉末としての $B a C O_3$ 粉末および $T i O_2$ 粉末と有機樹脂とを混合して得られるセラミックスラリの調製方法であって、前記セラミック粉末の平均粒径が 200 nm 以下、前記有機樹脂の分子量が 12000 以下で、かつ前記有機樹脂が直鎖状であるとともに、前記セラミック粉末の平均粒径を D 、前記有機樹脂の分子長を L としたときに、 $L / D = 0.05 \sim 0.4$ の関係を満足することを特徴とするセラミックスラリの調製方法。

【請求項2】

前記有機樹脂の親水性と疎水性の強さのバランスを示す $H L B$ 値が $12 \sim 20$ の範囲である請求項1記載のセラミックスラリの調整方法。

10

【請求項3】

前記セラミック粉末の顕微鏡電気泳動法による $p H 7 \sim 10$ のときのゼータ電位が $-10 \sim -60\text{ mV}$ である請求項1または2記載のセラミックスラリの調整方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のうちいずれか記載のセラミックスラリの調整方法により得られたセラミックスラリを用いて成形体を形成し、該成形体を焼成する工程を具備するセラミックスの製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、セラミックスラリの調製方法およびセラミックスの製法に関し、特に、積層セラミックコンデンサや積層型圧電素子のような積層セラミック電子部品の製造に使用される微細なセラミック粉末を含有するセラミックスラリの調製方法、並びに、そのセラミックスラリを用いて成形体を形成し、該成形体を焼成することにより得られるセラミックスの製法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化に伴い、積層セラミック電子部品の代表例である積層セラミックコンデンサについては、市場の小型大容量化への要求に応えるため、誘電体層の薄層化および多層化が一層進められているが、誘電体層の製造工程で用いられるセラミックグリーンシートは、膜厚を薄層化するために用いるセラミック粉末の微粒化が図られている。

10

【0003】

用いるセラミック粉末の粒径が小さくなってくると、セラミックグリーンシートの製造工程においてセラミックスラリを調製する場合に均一に分散することが困難となり、分散性に優れたセラミックスラリが得にくくなることが知られている。

【0004】

このような問題に対して、例えば、下記に示す特許文献1では、平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のセラミック粉末を用いる場合、セラミック粉末と有機樹脂と溶剤とを、玉石やビーズなどの分散媒体を用いて混合、解砕してセラミックスラリを得た後、このセラミックスラリを 10MPa 以上の圧力で高圧分散させて、分散性を高めるという方法が採られている。

20

【0005】

また、特許文献2では、微粒化したセラミック粉末を含むセラミックスラリを高分散させる方法として、平均粒径が $0.5 \sim 1.4 \mu\text{m}$ のセラミック粉末に対して、そのイオン性を考慮して有機樹脂とともにアニオン性の有機系分散剤を添加して混合する方法が開示されている。

【特許文献1】特開2001-163675号公報

【特許文献2】特開平7-118062号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に開示された製法では、均一分散したセラミックスラリを調製するための特殊な設備が必要となるばかりか、上記の機械的な分散方法では、一時的に高い分散状態が得られるものの、このように機械的に分散させただけのセラミックスラリでは長期間にわたって均一な分散安定性を保つことが困難であった。

【0007】

また、特許文献2に開示された製法では、アニオン性の分散剤により化学的に分散状態を維持できるものの、このような分散剤を用いたとしても、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ よりも小さいセラミック粉末については、均一な分散状態を形成できないという問題があった。

40

【0008】

従って本発明は、微粒のセラミック粉末であっても高い分散性を有するセラミックスラリの調製方法およびそのようなセラミックスラリを用いて成形体となし、該成形体を焼成することにより得られるセラミックスの製法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のセラミックスラリの調製方法は、(1) セラミック粉末としての BaCO_3 粉末および TiO_2 粉末と有機樹脂とを混合して得られるセラミックスラリの調製方法であって、前記セラミック粉末の平均粒径が 200nm 以下、前記有機樹脂の分子量が 12000 以下で、かつ前記有機樹脂が直鎖状であるとともに、前記セラミック粉末の平均粒径

50

をD、前記有機樹脂の分子長をLとしたときに、 $L/D = 0.05 \sim 0.4$ の関係を満足することを特徴とする。

【0010】

また本発明では、(2)有機樹脂の親水性と疎水性の強さのバランスを示すHLB値が12~20の範囲であること、(3)セラミック粉末の顕微鏡電気泳動法によるpH7~10のときのゼータ電位が-10~-60mVであること、が望ましい。

【0011】

そして、本発明のセラミックスの製法は、(4)上記のセラミックスラリの調整方法により得られたセラミックスラリーを用いて成形体を形成し、焼成する工程を具備することを特徴とするものである。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、セラミック粉末の平均粒径をD、有機樹脂の分子長をLとしたときに、 L/D 比を0.05~0.4の関係を満足するセラミック粉末と有機樹脂を用いることで、隣接するセラミック粒子の架橋を抑制できるために、微粒なセラミック粉末であって、その粉末間に容易に有機樹脂を侵入させることが可能となり、しかも有機樹脂がセラミック粉末の平均粒径よりも短いものであれば、有機樹脂がセラミック粉末表面に吸着しなくなり、こうしてセラミック粉末間に介在した有機樹脂による立体的障害効果による分散作用を高めることができる。

【0013】

この場合、セラミック粉末の平均粒径が200nm以下である場合、有機樹脂の分子長が1200以下でかつ直鎖状であることが、セラミック粉末間への侵入がしやすくなる。

20

【0014】

さらに本発明によれば、有機樹脂の親水性と疎水性の強さのバランスを示すHLB値が12~20の範囲で、セラミック粉末の顕微鏡電気泳動法によるpH7~10のときのゼータ電位が-10~-60mVである場合に、セラミック原料粉末の静電的反発力による分散作用も発生し、有機樹脂の立体的障害効果とセラミック粉末の静電的反発力による相互作用により、通常、分散性が極端に悪くなるような粒子の大きさとされるような微粉末のセラミック粉末であっても均一に分散することが可能となる。

30

【0015】

こうして上記の製法により得られるセラミックスラリーを用いることにより、上記した微粉末であっても成形体中のセラミック粉末の充填率を高めることができ、焼成後には高密度のセラミック焼結体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の製法について、チタン酸バリウム粉末を用いて積層セラミックコンデンサを製造する際の製法について詳細に説明する。

【0017】

本発明のセラミックスラリーの調製方法に用いるセラミック粉末は、例えば、素原料粉末である炭酸バリウムと酸化チタンの混合粉末、またはその粉末の各種添加剤を含ませた調製粉末が好適に用いられる。これらのセラミック粉末の平均粒径は積層セラミックコンデンサの誘電体層の薄層化を進める上で200nm以下、特に、150nmが好ましい。この場合、高い比誘電率が得られるという点で30nm以上が好ましい。ここで平均粒径とは粒度分布の累積度数が50%(D50)の点をいう。また、本発明にかかるセラミック粉末は、特に、顕微鏡電気泳動法によるpH7~10のときのゼータ電位が-10~-60mVであることが望ましい。

40

【0018】

有機樹脂は、例えば、アクリル樹脂系、ブチラール樹脂系およびセルロース樹脂系などから選ばれる少なくとも1種が好ましく、特に、少量でもスラリーの粘度を容易に調整でき

50

るという点でアクリル樹脂系が好ましい。具体的には、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ソーダ、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダなどの群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0019】

また本発明では、かかる有機樹脂の分子長をL、上記セラミック粉末の平均粒径をDとしたときに、 $L/D = 0.05 \sim 0.4$ の関係を満足することが重要であり、L/D比は、特に、 $0.05 \sim 0.3$ の範囲がより好ましい。L/Dが0.05より小さいと、有機樹脂のセラミック粉末の表面に対する立体的障害効果が低下する。一方、L/D比が0.4よりも大きいと隣接粉末間での架橋確立が大きくなり、却って分散性が低下することになる。

10

【0020】

そして、有機樹脂により隣接するセラミック粉末の架橋を抑制しつつ、有機樹脂のセラミック粉末への吸着量を高めるという点で、分子量が12000以下、特に、9000以下が好ましく、一方、セラミック粉末同士の分散状態を維持するという理由から分子量は1000以上が好ましい。また有機樹脂の形状としてはセラミック粉末間の立体障害を抑制するという点で直鎖状であることが望ましい。なお、本発明でいう直鎖状とは、高分子がほぼ直線状に並んだものをいい、多少のジグザク状も含まれる意である。また、有機樹脂の分子長とは、例えば、直鎖状の高分子の端部間の最長の間隔をいい、この場合、例えばジグザクした高分子の状態そのままの引き伸ばさない自然な状態の間隔である。有機樹脂のこのような分子長Lは多角度光散乱検出器(MALS)を用いて測定できる。

20

【0021】

さらに本発明にかかる有機樹脂は、親水性と疎水性の強さのバランスを示すHLB値が12~20の範囲であることが好ましい。HLB値とは有機樹脂の親水性、疎水性の程度を示す指標である。

【0022】

また、本発明の製法において用いる溶剤としては、トルエンやアルコールなどの有機溶剤やその混合溶媒、あるいは水などを用いることができるが、セラミック粉末のイオン性的な分散性の点で水が好ましい。

【0023】

次に、上記した本発明にかかるセラミックスラリを用い、例えば、ドクターブレード法によりシート状の成形体を形成する。この場合の厚みは積層セラミックコンデンサとして高容量化という点で1 μ m以下が好ましく、一方、シート内のピンホールの発生を抑制し高い絶縁性を維持するという点で0.1 μ m以上が好ましい。

30

【0024】

次に、得られたセラミックグリーンシートを焼成してセラミック焼結体を形成する。この場合、得られるセラミック焼結体の機械的強度や絶縁性を高く維持するという点で、相対密度は主成分の理論密度を基準として95%以上が好ましい。また、セラミックグリーンシートの一方表面に導体パターンを形成し、このシートを積層したものを焼成(同時焼成)すると、セラミック層と導体層とが積層されたものが得られ、薄層化したセラミック層が多層に積層された積層セラミックコンデンサを得ることができる。

40

【実施例】

【0025】

次に、本発明を明らかにした実施例を説明する。用いたセラミック粉末の組成、平均粒径(D50)、ゼータ電位およびpHを、また、有機樹脂の種類、分子量(重量平均分子量)、HLB値、分子長Lおよび分子形状を、それぞれ表1に示した。

【0026】

セラミックスラリは、上記した種々のセラミック粉末100質量部に対して、有機樹脂を1.5質量部、これに溶剤として純水を500質量部加えて、ジルコニアをボールとして用いたミルを用いて混合し調製した。

【0027】

50

次に、上記調製したセラミックスラリーについて沈降試験を行い、36時間経過後の沈降量を求め分散性を評価し、次いで、得られたセラミック焼結体について以下のようにして相対密度を求めた。なお、以下の実施例の各種物性は下記の方法により測定した。

【0028】

セラミック粉末の平均粒径(D50)は電子顕微鏡(SEM)径より求めた。ゼータ電位はセラミック粉末を蒸留水に懸濁した状態でのゼータ電位を、顕微鏡電気泳動法に基づく次の方法によって求めた。すなわち、ゼータ電位測定器として、PEN KEM社製LAZER ZEE METER MODEL 501を用い、セラミック粉末を蒸留水に懸濁させて濃度を150 ppm、pH 7.3~9.6、電極間距離10 cm、印加電圧100 V、温度24~30度で1サンプルにつき5回測定を実施し、その平均値を求めた。

有機樹脂の分子長Lは、多角度光散乱検出器(MALS)を用いて測定した。スラリー沈降量は、固形分濃度20 wt%、有機樹脂濃度1.5 wt%、溶媒は純水の条件にてボールミルにて24時間攪拌し、作製したスラリーを試験管(試験管20 ml)に移し、36時間放置後の沈降量を観測した。セラミック焼結体の相対密度は、各実施例で作製したスラリーを110℃にて24時間乾燥させたものを、乳鉢にて20分間処理した粉末3グラムを一軸プレス成型器にて直径20 mm、約厚さ2 mmのペレットを作製し、表1に示す温度で大気中にて焼成した。これをアルキメデス法により各サンプル毎に相対密度を求めた。ただし、BaCO₃についてはこの化合物の状態では焼結体になりにくいいため焼成しなかった。比較例として、L/D = 0.025(試料番号15)、0.04(試料番号17)、0.5(試料番号18)の場合のセラミックスラリーを上記と同様に評価した。表1に結果を示した。なお、試料No. 1~8、13、14、16は参考試料を示す。

【0029】

表1の結果から明らかなように、L/D = 0.05~0.4の条件を満たすセラミック粉末と有機樹脂を用いるとき、沈降量が2 cm³以下となり、セラミックスラリーが高い分散性を示すことがわかった。また、このような条件により得られたセラミックスラリーを用いて作製したセラミック焼結体の相対密度は95%以上となり、いずれも高密度の焼結体が得られた。

【0030】

特に、用いるセラミック粉末の平均粒径が120 nm以下で、pH = 7~9.1のときのゼータ電位が-12.5~-60 mVとし、有機樹脂の分子量が12000以下で、直鎖状であり、しかも親水性と疎水性の強さのバランスを表すHLB値が12~20のものを用いると、沈降量を0.3 cm³以下、相対密度を96%以上にできた。

【0031】

これに対して、L/Dを本発明外とした試料では、セラミックスラリーの沈降量が15 cm³以上となり、セラミック焼結体の相対密度も95%より低かった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-067504(JP,A)
特開平05-017133(JP,A)
特開2002-321980(JP,A)
特開平11-268959(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/622
C04B 35/468
H01G 4/12
H01G 4/30
JSTPlus/JST7580(JDreamII)