

氏 名	さ べ ゆき お 坂 部 行 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3707 号
学位授与の日付	平 成 15 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Calcium-Doped Barium Titanate Ceramics for Nickel Electrode Multilayer Capacitors. (ニッケル電極積層コンデンサ用カルシウム添加チタン酸バリウムセラミックス) (主 査)
論文調査委員	教 授 小 久 保 正 教 授 平 尾 一 之 教 授 横 尾 俊 信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ニッケル電極積層コンデンサの誘電体セラミックスを設計する指針を明らかにするために、各種成分を添加したチタン酸バリウムセラミックスの電気的性質と、その原料微粉末を調製する条件を追究し、耐還元性と誘電特性に優れたセラミックスを得る条件を研究した結果をまとめたものであって、序論、本論7章ならびに総括からなっている。

序論では、従来用いられてきた貴金属に代えてニッケルを積層セラミックコンデンサの内部電極に用いるためには、ニッケルが酸化しない低酸素雰囲気中でコンデンサを焼成する必要があるが、通常のチタン酸バリウムは低酸素雰囲気下では還元されやすいこと、このため二酸化マンガンを添加した材料が開発されたが、これは、高温で絶縁抵抗を低下させる欠点を有すること、従って新しいセラミックスが開発されねばならないことを述べている。

第1章では、種々のアルカリ土類酸化物を添加し、低酸素雰囲気下で焼成したチタン酸バリウムセラミックスの絶縁抵抗の測定結果を述べている。酸化カルシウムを添加し、 $(\text{Ba}+\text{Ca})\text{O} / \text{TiO}_2$ モル比を1.003から1.030の範囲に調整すると、耐還元性に優れた高誘電率セラミックスが得られることを明らかにしている。

第2章では、カルシウム添加チタン酸バリウムセラミックスについて、電気伝導の組成依存性、高温電気伝導度の酸素分圧依存性、酸素イオンの輸率、ゼーベック係数、結晶構造などを調べた結果を述べている。カルシウム添加チタン酸バリウムの優れた耐還元性は、Ti位置に入るCaによるアクセプター効果と酸化反応凍結温度の低下、及びBa位置に入るCaによる還元反応エンタルピー増大の3要因により説明できることを明らかにしている。

第3章では、種々の希土類酸化物を添加したチタン酸バリウムセラミックスについて、誘電特性や印加電圧—電流—時間特性を調べた結果を述べている。誘電特性ならびに寿命特性は、希土類イオンの半径に依存し、中程度のイオン半径をもつジスプロシウムはニッケル電極積層コンデンサの寿命を向上させるのに最も有効であることを明らかにしている。

第4章では、コバルト、マグネシウム、マンガンなどのアクセプターイオンをジスプロシウムイオンを添加したチタン酸バリウムセラミックスについて調べた結果を述べている。ジスプロシウムイオンをアクセプターイオンと共に添加すると、電荷補償されたコアーシェル構造の結晶粒子が形成され、優れた誘電特性と寿命特性を示すセラミックスが得られることを明らかにしている。

第5章では、高い正方晶軸比(c/a)を示すチタン酸バリウムの微粒子を得る条件を調べた結果を述べている。加水分解法により20 nmの大きさの微粉末を合成し、これを仮焼により200 nmの大きさまで成長させると、軸比 c/a が1.009以上の結晶性の高いチタン酸バリウム原料微粉末が得られることを明らかにしている。

第6章では、薄い誘電体層からなるコンデンサを作るのに適した微粒子からなるチタン酸バリウムセラミックスを得る条件を調べた結果を述べている。チタン酸バリウム微粒子にケイ酸リチウムガラス粉末を添加し焼成すると、1 nm厚の粒界層が形成され、これが粒成長を抑制し、チタン酸バリウム粒子に不均質歪を与えるので、誘電率が高く、その温度依存性の小さいセラミックスが得られることを明らかにしている。

第7章では、耐還元性と、信頼性に優れたセラミックスとニッケル電極を組み合わせ、ニッケル電極積層セラミックコ

ンデンサを試作した結果を述べている。試作品はアルミ電解コンデンサに勝る周波数特性を示し、タンタルコンデンサに匹敵する高い容量容積比を有し、従来の貴金属電極品に劣らない信頼性をも示すことを明らかにしている。

総括では、本研究の結果の概要を述べ、酸化カルシウムを添加し、 $(\text{BaO}+\text{CaO})/\text{TiO}_2$ モル比を1.003から1.030に調整し、さらに酸化ジスプロシウムを添加した組成のチタン酸バリウムセラミックスを、加水分解法により合成し、仮焼により粒成長させた微粒子を焼成する方法により調製すると、優れた誘電特性を有するニッケル電極積層コンデンサー用セラミックスが得られると結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ニッケル電極積層コンデンサの誘電体セラミックスを設計する指針を明らかにするために、各種成分を添加したチタン酸バリウムセラミックスの電気的性質と、原料微粉末の調製法を調べ、耐還元性と誘電特性に優れたセラミックスを得る条件を研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. チタン酸バリウムに酸化カルシウムを添加し、 $(\text{BaO}+\text{CaO})/\text{TiO}_2$ モル比を1.003から1.030に調整すると、低酸素雰囲気中で焼成しても還元されないセラミックスが得られることを明らかにした。
2. この耐還元性は、Ti 位置に入る Ca によるアクセプター効果と酸化反応凍結温度低下、及び Ba 位置に入る Ca による還元反応エンタルピー増大により説明できることを明らかにした。
3. チタン酸バリウムにアクセプターイオンと共に、ジスプロシウムイオンを添加すると負荷寿命特性に優れ、誘電率の温度依存性の小さいセラミックスが得られることを明らかにした。
4. 加水分解法によりチタン酸バリウム微粒子を合成し、仮焼である程度粒成長させると、正方晶軸比の大きな微粉末が得られること、これにケイ酸リチウムガラス粉末を添加して焼成すると、粒界相が粒成長を抑制し、チタン酸バリウム粒子に不均質歪を与えるので、誘電率が高く、その温度依存性の小さいセラミックスが得られることを明らかにした。
5. カルシウム添加チタン酸バリウムセラミックスとニッケル電極を組み合わせると、信頼性の高い大容量コンデンサが得られ、同コンデンサはアルミニウムやタンタル電解コンデンサに優る電気特性と容量容積比を有し、従来の積層コンデンサに劣らない信頼性を示すことを明らかにした。

以上、要するに本論文は、種々の成分を添加したチタン酸バリウムセラミックスの誘電特性と微粒子からなるセラミックスを調製する条件を研究することにより、ニッケルを内部電極とする積層コンデンサの誘電体セラミックスを設計する指針を明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成14年12月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。