

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3760364号

(P3760364)

(45) 発行日 平成18年3月29日(2006.3.29)

(24) 登録日 平成18年1月20日(2006.1.20)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 B 3/12 (2006.01)	HO 1 B 3/12 3 O 3
CO 4 B 35/46 (2006.01)	CO 4 B 35/46 D
HO 1 G 4/12 (2006.01)	HO 1 G 4/12 3 5 8

請求項の数 8 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平11-206292	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成11年7月21日(1999.7.21)		T D K株式会社
(65) 公開番号	特開2001-31467(P2001-31467A)		東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(43) 公開日	平成13年2月6日(2001.2.6)	(74) 代理人	100097180
審査請求日	平成13年10月24日(2001.10.24)		弁理士 前田 均
審査番号	不服2002-16928(P2002-16928/J1)	(74) 代理人	100099900
審査請求日	平成14年9月4日(2002.9.4)		弁理士 西出 眞吾
		(74) 代理人	100111419
			弁理士 大倉 宏一郎
		(72) 発明者	藤川 佳則
			東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ
			ィーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	寺田 佳弘
			東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ
			ィーディーケイ株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物および電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主成分である $B a T i O_3$ と、
 $M g O$, $C a O$, $B a O$, $S r O$ および $C r_2 O_3$ から選択される少なくとも1種から成る第1副成分と、

$(B a , C a)_x S i O_2 + x$ (ただし、 $x = 0.8 \sim 1.2$) で表される第2副成分と、

$V_2 O_5$, $M o O_3$ および $W O_3$ から選択される少なくとも1種から成る第3副成分と、

R1の酸化物(ただし、R1はSc, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種)から成る第4副成分と、

R2の酸化物(ただし、R2はY, Dy, Ho, Tb, GdおよびEuから選択される少なくとも1種)から成る第5副成分と、を少なくとも有する誘電体磁器組成物であって、

主成分である $B a T i O_3$ 100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.01～0.5モル、

第4副成分：0.5～7モル(ただし、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である)、

第5副成分：2～9モル（ただし、第5副成分のモル数は、R2単独での比率である）、であり、

BaTiO₃ を主成分とする誘電体素地相と、
前記誘電体素地相の内部に混在してある板状または針状の析出相とを有する
 誘電体磁器組成物。

【請求項2】

第6副成分として、MnOをさらに有し、前記第6副成分の含有量が、主成分であるBaTiO₃ 100モルに対し0.5モル以下である請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】

前記第4副成分および第5副成分の合計の含有量が、主成分であるBaTiO₃ 100モルに対し13モル以下（ただし、第4副成分および第5副成分のモル数は、R1およびR2単独での比率である）である請求項1または2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】

誘電体層を有する電子部品であって、
 前記誘電体層が、
 主成分であるBaTiO₃ と、
 MgO, CaO, BaO, SrOおよびCr₂O₃ から選択される少なくとも1種から成る第1副成分と、

(Ba, Ca)_x SiO_{2+x} （ただし、x = 0.8～1.2）で表される第2副成分と、

V₂O₅, MoO₃ およびWO₃ から選択される少なくとも1種から成る第3副成分と、

R1の酸化物（ただし、R1はSc, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種）から成る第4副成分と、

R2の酸化物（ただし、R2はY, Dy, Ho, Tb, GdおよびEuから選択される少なくとも1種）から成る第5副成分と、を少なくとも有する誘電体磁器組成物であって、

主成分であるBaTiO₃ 100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.01～0.5モル、

第4副成分：0.5～7モル（ただし、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である）、

第5副成分：2～9モル（ただし、第5副成分のモル数は、R2単独での比率である）、であり、

前記誘電体層が、
BaTiO₃ を主成分とする誘電体素地相と、
前記誘電体素地相の内部に混在してある板状または針状の析出相とを有する
 電子部品。

【請求項5】

前記誘電体層が、第6副成分として、MnOをさらに有し、前記第6副成分の含有量が、主成分であるBaTiO₃ 100モルに対し0.5モル以下である請求項4に記載の電子部品。

【請求項6】

前記第4副成分および第5副成分の合計の含有量が、主成分であるBaTiO₃ 100モルに対し13モル以下（ただし、第4副成分および第5副成分のモル数は、R1およびR2単独での比率である）である請求項4または5に記載の電子部品。

【請求項7】

前記誘電体層と共に内部電極層とが交互に積層してあるコンデンサ素子本体を有する請

10

20

30

40

50

求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の電子部品。

【請求項 8】

前記内部電極層に含まれる導電材が Ni または Ni 合金である請求項 7 に記載の電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐還元性を有する誘電体磁器組成物と、これを用いた積層セラミックコンデンサなどの電子部品とに係り、さらに詳しくは、容量温度特性が E I A 規格の X 8 R 特性 (- 5 5 ~ 1 5 0 、 $C = \pm 1 5 \%$ 以内) を満足し、かつ電子部品の機械的強度の向上を図ることができる誘電体磁器の組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

電子部品としての積層セラミックコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型・高性能化にともない、積層セラミックコンデンサに対する更なる小型化、大容量化、低価格化、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

【0003】

積層セラミックコンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、積層体中の内部電極層と誘電体層とを同時に焼成して製造される。

20

【0004】

内部電極層の導電材としては、一般に Pd や Pd 合金が用いられているが、Pd は高価であるため、比較的安価な Ni や Ni 合金等の卑金属が使用されるようになってきている。内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層が酸化してしまうため、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中で行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体材料が開発されている。

【0005】

また、コンデンサには、温度特性が良好であることも要求され、特に、用途によっては、厳しい条件下で温度特性が平坦であることが求められる。近年、自動車のエンジンルーム内に搭載するエンジン電子制御ユニット (E C U) 、クランク角センサ、アンチロックブレーキシステム (A B S) モジュールなどの各種電子装置に積層セラミックコンデンサが使用されるようになってきている。これらの電子装置は、エンジン制御、駆動制御およびブレーキ制御を安定して行うためのものなので、回路の温度安定性が良好であることが要求される。

30

【0006】

これらの電子装置が使用される環境は、寒冷地の冬季には - 2 0 程度以下まで温度が下がり、また、エンジン始動後には、夏季では + 1 3 0 程度以上まで温度が上がることを予想される。最近では電子装置とその制御対象機器とをつなぐワイヤハーネスを削減する傾向にあり、電子装置が車外に設置されることもあるので、電子装置にとっての環境はますます厳しくなっている。したがって、これらの電子装置に用いられるコンデンサは、広い温度範囲において温度特性が平坦である必要がある。

40

【0007】

温度特性に優れた温度補償用コンデンサ材料としては、(Sr , Ca) (Ti , Zr) O₃ 系、Ca (Ti , Zr) O₃ 系、Nd₂ O₃ - 2 Ti O₂ 系、La₂ O₃ - 2 Ti O₂ 系等が一般に知られているが、これらの組成物は比誘電率が非常に低い (一般には 1 0 0 以下) のので、容量の大きいコンデンサを作製することが実質的に不可能である。

【0008】

50

誘電率が高く、平坦な容量温度特性を有する誘電体磁器組成物として、 $BaTiO_3$ を主成分とし、 $Nb_2O_5 - Co_3O_4$ 、 $MgO - Y$ 、希土類元素 (Dy , Ho 等)、 $Bi_2O_3 - TiO_2$ などを添加した組成が知られている。これら $BaTiO_3$ を主成分とする誘電体磁器組成物の温度特性は、 $BaTiO_3$ のキュリー温度が約 130 付近にあるため、それ以上の高温領域で容量温度特性の R 特性 ($C = \pm 15\%$ 以内) を満足することが非常に難しい。このため、 $BaTiO_3$ 系の高誘電率材料は、EIA 規格の X7R 特性 ($-55 \sim 125$ 、 $C = \pm 15\%$ 以内) を満足することしかできなかった。X7R 特性を満足するだけでは、上記した厳しい環境で使用される自動車の電子装置には対応できない。上記電子装置には、EIA 規格の X8R 特性 ($-55 \sim 150$ 、 $C = \pm 15\%$ 以内) を満足する誘電体磁器組成物が必要とされる。

10

【0009】

$BaTiO_3$ を主成分とする誘電体磁器組成物において X8R 特性を満足させるために、 $BaTiO_3$ 中の Ba を Bi , Pb など で置換することにより、キュリー温度を高温側にシフトさせることが提案されている (特開平 10 - 25157 号公報、同 9 - 40465 号公報)。また、 $BaTiO_3 + CaZrO_3 + ZnO + Nb_2O_5$ 系の組成を選択することにより X8R 特性を満足させることも提案されている (特開平 4 - 295048 号公報、同 4 - 292458 号公報、同 4 - 292459 号公報、同 5 - 109319 号公報、同 6 - 243721 号公報)。しかし、これらのいずれの組成系においても、蒸発飛散しやすい Pb , Bi , Zn を使用するため、空気中等の酸化性雰囲気での焼成が前提となる。このため、コンデンサの内部電極に安価な Ni 等の卑金属を使用することができず、 Pd , Au , Ag 等の高価な貴金属を使用しなければならないという問題がある。

20

【0010】

さらに、従来の誘電体セラミック組成物では、低温から高温までの繰り返し熱衝撃には対応できないなど問題があり、機械的強度の向上が求められている。

【0011】

一方、セラミック積層体の積層方向での両端部にある外表面域に、針状結晶を形成することにより、強度を高める手法が報告されている (特開平 9 - 312234 号公報)。この公報に示す手法では、 TiO_2 を主成分とする酸化物ペーストをセラミック積層体の表面に塗布し、乾燥させた後に熱処理することで、セラミックの外表面域に針状結晶を形成している。針状結晶は、 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 、 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 等の析出物であると考えられる。

30

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公報記載の手法では、セラミック積層体を還元性雰囲気中で焼成した場合、セラミック素地を還元させてしまうため、セラミック積層体の内部、またはその付近まで、針状結晶を形成することはできない。したがって、針状結晶の形成は、セラミック積層体の外表面付近のみに限定され、機械的強度の向上が十分ではない。このため、セラミック積層体を保護するためのコンデンサ蓋の厚みが十分にとれない場合などには、実際に耐え得る程度の十分な強度を有する電子部品を得ることができない。

40

【0013】

本発明の目的は、比誘電率が高く、容量温度特性が EIA 規格の X8R 特性 ($-55 \sim 150$ 、 $C = \pm 15\%$ 以内) を満足し、かつ、還元性雰囲気中での焼成が可能であり、機械的強度に優れた誘電体磁器組成物を提供することであり、また、この誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の第 1 の観点に係る誘電体磁器組成物は、主成分である $BaTiO_3$ と、 MgO , CaO , BaO , SrO および Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種

50

から成る第1副成分と、

$(Ba, Ca)_x SiO_2 + x$ (ただし、 $x = 0.8 \sim 1.2$) で表される第2副成分と、

V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも1種から成る第3副成分と、

R1の酸化物(ただし、R1はSc, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種)から成る第4副成分と、

R2の酸化物(ただし、R2はY, Dy, Ho, Tb, GdおよびEuから選択される少なくとも1種)から成る第5副成分と、を少なくとも有する誘電体磁器組成物であって

、

主成分である $BaTiO_3$ 100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.01～0.5モル、

第4副成分：0.5～7モル(ただし、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である)、

第5副成分：2～9モル(ただし、第5副成分のモル数は、R2単独での比率である)、であり、

$BaTiO_3$ を主成分とする誘電体素地相と、

前記誘電体素地相の内部に混在してある板状または針状の析出相とを有することを特徴とする。

なお、前記第2副成分において、BaとCaとの比率は任意であり、一方だけを含有するものであってもよい。

【0015】

好ましくは、本発明に係る誘電体磁器組成物は、第6副成分として、 MnO をさらに有し、前記第6副成分の含有量が、主成分である $BaTiO_3$ 100モルに対し0.5モル以下である。

【0016】

好ましくは、前記第4副成分および第5副成分の合計の含有量が、主成分である $BaTiO_3$ 100モルに対し13モル以下(ただし、第4副成分および第5副成分のモル数は、R1およびR2単独での比率である)である。

【0017】

本発明に係る誘電体磁器組成物において、析出相の材質は、特に限定されないが、たとえばY、YbおよびTiの複合酸化物などで構成される。

【0018】

本発明に係る電子部品は、誘電体層を有する電子部品であれば、特に限定されず、たとえば誘電体層と共に内部電極層とが交互に積層してあるコンデンサ素子本体を有する積層セラミックコンデンサ素子である。本発明では、前記誘電体層が、上記いずれかの誘電体組成物で構成してある。内部電極層に含まれる導電材としては、特に限定されないが、たとえばNiまたはNi合金である。

【0019】

【作用】

本発明によれば、 $X8R(-55 \sim 150$ 、 $C = \pm 15\%$ 以内)温度特性を満足し、耐還元性に優れ、且つ機械的強度に優れた誘電体磁器の組成物が得られる。

【0020】

本発明において、 $BaTiO_3$ 100モルに対するR2の比率が2モル以上で、R1と複合添加することで、機械的強度が十分に向上する。このような新たな知見は、本発明者等により初めて見出された。

【0021】

なお、R1の比率が0.5モルを下回ると、X8R特性を得ることが困難になる傾向にあ

10

20

30

40

50

り、また R 2 が 9 モルを越える、または R 1 の酸化物が 7 モルを越えて組成物中に添加した場合、焼結性が悪くなり、良好な電気特性が得られないと同時に、十分な機械的強度がとれなくなる傾向にある。

【 0 0 2 2 】

また、本発明では、誘電体素地相の内部に、板状もしくは針状の析出相が検出される誘電体磁器組成物では、これらの析出相が検出されない誘電体磁器組成物に比べて、機械的強度の向上が観察される。

【 0 0 2 3 】

また、本発明に係る誘電体磁器組成物は、還元雰囲気中で焼成可能であり、Ni および Ni 合金等の卑金属からなる内部電極を有する積層チップコンデンサ用材料に用いることが可能である。

10

【 0 0 2 4 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図 1 は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図、

図 2 (A) は本発明の一実施例に係る誘電体磁器組成物の SEM 写真 (反射電子像)、

図 2 (B) は本発明の一比較例に係る誘電体磁器組成物の SEM 写真 (反射電子像)、

図 3 (A) は本発明の他の実施例に係る誘電体磁器組成物の SEM 写真 (反射電子像)、

図 3 (B) は本発明の他の比較例に係る誘電体磁器組成物の SEM 写真 (反射電子像)、

図 4 (A) および (B) は本発明の他の実施例に係る誘電体磁器組成物の SEM 写真 (二次電子像) である。

20

【 0 0 2 5 】

積層セラミックコンデンサ

図 1 に示されるように、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 1 は、誘電体層 2 と内部電極層 3 とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体 10 を有する。このコンデンサ素子本体 10 の両端部には、素子本体 10 の内部で交互に配置された内部電極層 3 と各々導通する一対の外部電極 4 が形成してある。コンデンサ素子本体 10 の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、(0 . 6 ~ 5 . 6 mm) × (0 . 3 ~ 5 . 0 mm) × (0 . 3 ~ 1 . 9 mm) 程度である。

30

【 0 0 2 6 】

内部電極層 3 は、各端面がコンデンサ素子本体 10 の対向する 2 端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極 4 は、コンデンサ素子本体 10 の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層 3 の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【 0 0 2 7 】

誘電体層 2

誘電体層 2 は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。

本発明の誘電体磁器組成物は、

主成分である BaTiO₃ と、

MgO, CaO, BaO, SrO および Cr₂O₃ から選択される少なくとも 1 種を含む第 1 副成分と、

40

(Ba, Ca)_x SiO_{2 + x} (ただし、x = 0 . 8 ~ 1 . 2) で表される第 2 副成分と、

V₂O₅, MoO₃ および WO₃ から選択される少なくとも 1 種を含む第 3 副成分と、

R 1 の酸化物 (ただし、R 1 は Sc, Er, Tm, Yb および Lu から選択される少なくとも 1 種) を含む第 4 副成分と、

R 2 の酸化物 (ただし、R 2 は Y, Dy, Ho, Tb, Gd および Eu から選択される少なくとも 1 種) を含む第 5 副成分と、少なくとも有する誘電体磁器組成物で構成してある

50

。

【0028】

主成分である $BaTiO_3$ に対する上記各副成分の比率は、 $BaTiO_3$ 100モルに対し、

第1副成分：0.1～3モル、
 第2副成分：2～10モル、
 第3副成分：0.01～0.5モル、
 第4副成分：0.5～7モル、
 第5副成分：2～9モル

であり、好ましくは、

第1副成分：0.5～2.5モル、
 第2副成分：2.0～5.0モル、
 第3副成分：0.1～0.4モル、
 第4副成分：0.5～5.0モル、
 第5副成分：2～8モル

である。なお、第4副成分および第5副成分の上記比率は、R1の酸化物およびR2の酸化物のモル比ではなく、R1単独のモル比およびR2単独のモル比である。すなわち、例えば第4副成分として Yb_2O_3 の酸化物を用いた場合、第4副成分の比率が1モルであることは、 Yb_2O_3 の比率が1モルなのではなく、Ybの比率が1モルであることを意味する。

【0029】

本明細書では、主成分および各副成分を構成する各酸化物を化学量論組成で表しているが、各酸化物の酸化状態は、化学量論組成から外れるものであってもよい。ただし、各副成分の上記比率は、各副成分を構成する酸化物に含有される金属量から上記化学量論組成の酸化物に換算して求める。

【0030】

上記各副成分の含有量の限定理由は以下のとおりである。

第1副成分 (MgO , CaO , BaO , SrO および Cr_2O_3) の含有量が少なすぎると、容量温度変化率が大きくなってしまふ。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化する。なお、第1副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0031】

第2副成分 [$(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$] 中の BaO および CaO は第1副成分にも含まれるが、複合酸化物である $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ は融点が低いため主成分に対する反応性が良好なので、本発明では BaO および / または CaO を上記複合酸化物としても添加する。第2副成分の含有量が少なすぎると、容量温度特性が悪くなり、また、IR (絶縁抵抗) が低下する。一方、含有量が多すぎると、誘電率の急激な低下が生じてしまふ。 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ における x は、好ましくは0.8～1.2であり、より好ましくは0.9～1.1である。 x が小さすぎると、すなわち SiO_2 が多すぎると、主成分の $BaTiO_3$ と反応して誘電体特性を悪化させてしまふ。一方、 x が大きすぎると、融点が高くなって焼結性を悪化させるため、好ましくない。なお、第2副成分において Ba と Ca との比率は任意であり、一方だけを含有するものであってもよい。

【0032】

第3副成分 (V_2O_5 , MoO_3 および WO_3) は、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化する効果を示す。第3副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となる。一方、含有量が多すぎると、IRが著しく低下する。なお、第3副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0033】

第4副成分 (R1の酸化物) は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化する効果とを示す。第4副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が

10

20

30

40

50

不十分となり、容量温度特性が悪くなってしまう。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。第4副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Yb酸化物が好ましい。

【0034】

第5副成分(R2の酸化物)は、第4副成分(R1の酸化物)と共に添加することで、得られる誘電体磁器組成物の機械的強度が十分に向上する。また、第5副成分は、IRを改善する効果を示し、容量温度特性への悪影響も少ない。ただし、R2の酸化物の含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。第5副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Y酸化物が好ましい。

【0035】

第4副成分および第5副成分の合計の含有量は、主成分であるBaTiO₃ 100モルに対し、好ましくは13モル以下(ただし、第4副成分および第5副成分のモル数は、R1およびR2単独での比率である)である。焼結性を良好に保つためである。

【0036】

また、本発明の誘電体磁器組成物には、第6副成分として、さらにMnOが含有されていてもよい。この第6副成分は、焼結を促進する効果と、IRを高くする効果とを示す。このような効果を十分に得るためには、BaTiO₃ 100モルに対する第6副成分の比率が0.01モル以上であることが好ましい。ただし、第6副成分の含有量が多すぎると容量温度特性に悪影響を与えるので、好ましくは0.5モル以下とする。

【0037】

また、本発明の誘電体磁器組成物中には、上記各酸化物のほか、Al₂O₃が含まれていてもよい。Al₂O₃は容量温度特性にあまり影響を与えず、焼結性、IRを改善する効果を示す。ただし、Al₂O₃の含有量が多すぎると焼結性が悪化してIRが低くなるため、Al₂O₃は、好ましくは、BaTiO₃ 100モルに対して1モル以下、さらに好ましくは、誘電体磁器組成物全体の1モル以下である。

【0038】

なお、Sr、ZrおよびSnの少なくとも1種が、ペロブスカイト構造を構成する主成分中のBaまたはTiを置換している場合、キュリー温度が低温側にシフトするため、125以上での容量温度特性が悪くなる。このため、これらの元素を含むBaTiO₃ [例えば(Ba,Sr)TiO₃]を主成分として用いないことが好ましい。ただし、不純物として含有されるレベル(誘電体磁器組成物全体の0.1モル%程度以下)であれば、特に問題はない。

【0039】

本発明の誘電体磁器組成物の平均結晶粒径は、特に限定されず、誘電体層の厚さなどに応じて例えば0.1~3.0μmの範囲から適宜決定すればよい。容量温度特性は、誘電体層が薄いほど悪化し、また、平均結晶粒径を小さくするほど悪化する傾向にある。このため、本発明の誘電体磁器組成物は、平均結晶粒径を小さくする必要がある場合に、具体的には、平均結晶粒径が0.1~0.5μmである場合に特に有効である。また、平均結晶粒径を小さくすれば、IR加速寿命が長くなり、また、直流電界下での容量の経時変化が少なくなるため、この点からも平均結晶粒径は上記のように小さいことが好ましい。

【0040】

本発明の誘電体磁器組成物のキュリー温度(強誘電体から常誘電体への相転移温度)は、組成を選択することにより変更することができるが、X8R特性を満足するためには、好ましくは120以上、より好ましくは123以上とする。なお、キュリー温度は、DSC(示差走査熱量測定)などによって測定することができる。

【0041】

本発明の誘電体磁器組成物から構成される誘電体層の厚さは、一層あたり、通常、40μm以下、特に30μm以下である。厚さの下限は、通常、2μm程度である。本発明の誘電体磁器組成物は、このような薄層化した誘電体層を有する積層セラミックコンデンサの容量温度特性の改善に有効である。なお、誘電体層の積層数は、通常、2~300程度と

10

20

30

40

50

する。

【0042】

ただし、本発明の組成物は、積層チップコンデンサの設計に依存することなく、強度特性の改善に効果がある。

【0043】

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、80以上、特に125～150の環境下で使用される機器用電子部品として用いて好適である。そして、このような温度範囲において、容量の温度特性がEIA規格のR特性を満足し、さらに、X8R特性も満足する。また、EIAJ規格のB特性[-25～85で容量変化率±10%以内(基準温度20)]、EIA規格のX7R特性(-55～125、 $C = \pm 15\%$ 以内)も同時に満足することが可能である。

10

【0044】

積層セラミックコンデンサでは、誘電体層に、通常、 $0.02\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上、特に $0.2\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上、さらには $0.5\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上、一般に $5\text{ V}/\mu\text{m}$ 程度以下の交流電界と、これに重畳して $5\text{ V}/\mu\text{m}$ 以下の直流電界とが加えられるが、このような電界が加わっても、容量の温度特性は極めて安定である。

【0045】

本発明の誘電体磁気組成物は、上記のような組成範囲を有し、焼成後の素体中には、 BaTiO_3 を主成分とする誘電体素地相と、前記誘電体素地相の内部に混在してある板状または針状の析出相とを有する。

20

【0046】

このように、誘電体素地相の内部に、板状もしくは針状の析出相が検出される誘電体磁器組成物では、X8R特性を満足すると同時に、これらの析出相が検出されない誘電体磁器組成物に比べて、特に機械的強度の向上が観察される。

【0047】

なお、上記組成範囲以外でも、誘電体素地相の内部に、板状もしくは針状の析出相が検出される誘電体磁器組成物も、本発明の範囲内である。

【0048】

内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。

30

なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 、特に $0.5\sim 2.5\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0049】

外部電極4

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi, Cuや、これらの合金を用いることができる。

40

外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、 $10\sim 50\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0050】

積層セラミックコンデンサの製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

50

【 0 0 5 1 】

誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

【 0 0 5 2 】

誘電体原料には、上記した酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることができる。誘電体原料中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。

誘電体原料は、通常、平均粒径 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の粉末として用いられる。

10

【 0 0 5 3 】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラル等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【 0 0 5 4 】

また、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水性アクリル樹脂などを用いればよい。

20

【 0 0 5 5 】

内部電極層用ペーストは、上記した各種誘電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。

外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【 0 0 5 6 】

上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは $1 \sim 5$ 重量%程度、溶剤は $10 \sim 50$ 重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、 10 重量%以下とすることが好ましい。

30

【 0 0 5 7 】

印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

【 0 0 5 8 】

また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

【 0 0 5 9 】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

40

昇温速度： $5 \sim 300$ / 時間、特に $10 \sim 100$ / 時間、

保持温度： $180 \sim 400$ 、特に $200 \sim 300$ 、

温度保持時間： $0.5 \sim 24$ 時間、特に $5 \sim 20$ 時間、

雰囲気：空気中。

【 0 0 6 0 】

グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-8} \sim 10^{-15}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範

50

囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0061】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400、より好ましくは1200～1360、さらに好ましくは1200～1320である。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量温度特性の悪化、誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなる。

【0062】

上記条件以外の各種条件は、下記範囲から選択することが好ましい。

昇温速度：50～500 / 時間、特に200～300 / 時間、

温度保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、

冷却速度：50～500 / 時間、特に200～300 / 時間。

なお、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしては、例えば、 N_2 と H_2 との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

【0063】

還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサ素子本体にはアニールを施すことが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0064】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-9} 気圧以上、特に 10^{-6} ～ 10^{-9} 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0065】

アニールの際の保持温度は、1100 以下、特に500～1100 とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となるので、IRが低く、また、IR寿命が短くなりやすい。一方、保持温度が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化して容量が低下するだけでなく、内部電極層が誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性の悪化、IRの低下、IR寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程および降温過程だけから構成してもよい。すなわち、温度保持時間を零としてもよい。

【0066】

上記条件以外の各種条件は、下記範囲から選択することが好ましい。

温度保持時間：0～20時間、特に6～10時間、

冷却速度：50～500 / 時間、特に100～300 / 時間

なお、雰囲気用ガスには、加湿した N_2 ガス等を用いることが好ましい。

【0067】

上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、 N_2 ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5～75 程度が好ましい。

【0068】

脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度まで N_2 ガスあるいは加湿した N_2 ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再び N_2 ガスあるいは加湿した N_2 ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、 N_2 ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加

10

20

30

40

50

湿した N_2 ガス雰囲気としてもよい。

【0069】

上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿した N_2 と H_2 との混合ガス中で600～800にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0070】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0071】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

【0072】

【実施例】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0073】

実施例1～9および比較例1～4

(角柱状誘電体サンプルの作製)

粒径0.1～1 μ mの $BaTiO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、($Ba_{0.6}Ca_{0.4}$) SiO_3 、 V_2O_5 、R1の酸化物、R2の酸化物から選択した材料粉末をボールミルにより16時湿式混合し、乾燥することによって誘電体材料とした。誘電体材料の組成はこれら材料粉末の混合比率を変えて複数の誘電体材料を作成した。

【0074】

本実施例では、 $BaTiO_3$ 100molに対して、第4副成分(R1の酸化物)として Yb_2O_3 を用い、第5副成分(R2の酸化物)として Y_2O_3 を用い、その他添加物を、表1中に記した組成量となるように秤量し、ボールミルにて湿式混合し、乾燥させ誘電体材料とした。

【0075】

なお、 $BaTiO_3$ は、水熱合成粉法、または蔞酸塩法等によって作成された原料を用いても同様な特性が得られた。

【0076】

上記誘電体材料に、バインダとしてのポリビニルアルコールを0.05重量%添加し、顆粒状になるようにバインダと誘電体組成物とを混合した。上記顆粒状の誘電体組成物を3g秤量し、長さ35mm、縦5mm、横5mmになるように棒状にプレス成形した。この成形体を、焼成温度300/時間、保持温度800、保持時間2時間、空気及び加湿した窒素ガス雰囲気(1 \times 10⁻⁵気圧)の条件で脱バインダ処理を行った。

【0077】

ついで、この成形体を、昇温速度200/時間にて1280～1370、保持時間2時間、冷却速度300/時間、加湿した窒素ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気(1 \times 10⁻⁹気圧)の条件で焼成し、長さが約30mm、縦横が約4.5mmの焼成体を得た。また、この焼成体を、保持時間900、保持時間9時間、冷却速度300/時間、加湿した窒素ガス雰囲気(1 \times 10⁻⁵気圧)の条件でアニール処理した。なお、それぞれの雰囲気ガスの加湿にはウエッターを用い、水温は35とした。

【0078】

10

20

30

40

50

こうして得られた角柱状セラミックス焼結体試料を、長さ35mm、縦3mm、横3mmに鏡面研磨加工した。これを抗折強度測定用の試料とした。このようにして得られた試料の抗折強度を、3点曲げ法により測定した。結果を表1に示す。

【0079】

誘電体磁器特性は、角柱状に成形され焼成された角柱サンプルの寸法と質量から、焼結体密度を算出し、この結果から焼結性の評価とした。焼結体密度を表1に示す。

【0080】

また、得られた角柱状セラミックス焼結体試料について、粉末X線(Cu-K線)回折装置により、 $2\theta = 29^\circ \sim 32^\circ$ の間を下記条件にて測定し、析出相の有無の確認、および同定を行った。

X線発生条件：45kV - 40mA、

スキャン幅：0.01°、

スキャン速度：0.2°/min、

X線検出条件、

平行スリット：0.5°、

発散スリット：0.5°、

受光スリット：0.15mm。

結果を表1に示す。

【0081】

さらに、得られた角柱状セラミックス焼結体試料について、SEM写真を撮影し、板状または針状の析出物の有無を確認した。

【0082】

また、得られた角柱状セラミックス焼結体試料について、25における比抵抗を測定した。比抵抗の測定は、絶縁抵抗計((株)アドバンテスト社製R8340A(50V - 1分値))により行った。結果を表1に示す。

【0083】

(積層型セラミックコンデンサの作製)

誘電体用ペーストについては、各誘電体原料100重量%とアクリル樹脂4.8重量%、塩化メチレン40重量%、酢酸エチル20重量%、ミネラルスピリット6重量%、アセトン4重量%をボールミルで混合し、ペースト化した。

【0084】

内部電極用ペーストについては、平均粒子径0.2~0.8 μ mのニッケル粒子100重量%と、有機ビヒクル(エチレンセルロース樹脂8重量%をブチルカルビトール92重量%に溶解したもの)40重量%と、ブチルカルビトール10重量%とを3本ロールにて混練しペースト化した。

【0085】

外部電極ペーストについては、平均粒径0.5 μ mの銅粒子100重量%と有機ビヒクル(エチレンセルロース樹脂8重量%をブチルカルビトール92重量%に溶解したもの)35重量%とブチルカルビトール7重量%を3本ロールで混練しペースト化した。

【0086】

次に、上述した誘電体用ペーストを用いてPETフィルムに厚さ15 μ mのグリーンシートを形成し、この上に内部電極用ペーストを印刷した後、PETフィルムからグリーンシートを剥離した。こうして得られたグリーンシートを積層し、加圧圧着してグリーンチップを作製した。内部電極を有するグリーンシートの積層数は5層とした。

【0087】

このグリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成、アニールを行って積層セラミック焼成体を得た。各焼成体試料のサイズは3.2mm \times 1.6mm \times 0.6mmであり、誘電体層の厚みは約10 μ m、内部電極の厚みは2 μ mであった。

【0088】

次いで、この積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨した後、外部電極用

10

20

30

40

50

ペーストを端面に転写し、加湿した窒素ガス及び水素ガス雰囲気中において、800 にて10分間焼成して外部電極を形成し、積層セラミックスコンデンサ試料を得た。

【0089】

脱バインダ処理は、以下に示す条件で行った。

昇温速度：15 /時間、

保持温度：280 、

温度保持時間：8時間、

雰囲気：空気。

【0090】

焼成は、以下に示す条件で行った。

昇温速度：200 /時間、

保持温度：1200 ~ 1300 、

温度保持時間：2時間、

冷却速度：300 /時間、

焼成雰囲気：加湿したN₂ とH₂ との混合ガスを使用、

酸素分圧：10⁻¹¹ 気圧。

【0091】

アニールは、以下に示す条件で行った。

保持温度：900 、

温度保持時間：9時間、

冷却速度：300 /時間、

アニール雰囲気：加湿したN₂ ガスを使用、

酸素分圧：10⁻⁷ 気圧。

【0092】

このようにして得られた積層セラミックスコンデンサ試料について、比誘電率(ε_r)、誘電損失(tan δ)および容量温度特性の測定を行った。積層型セラミックスコンデンサについて、LCRメータを用いて1kHz、1V_{rms}の条件下における静電容量及び誘電損失(tan δ)を測定した。得られた静電容量、電極寸法および電極間距離から、比誘電率(ε_r)を算出した。

【0093】

容量の温度特性については、積層型セラミックスコンデンサ試料をLCRメータを用いて、-55 ~ 160 の温度範囲について1Vの電圧で静電容量を測定し、基準温度を25 としたときの容量変化率が-55 ~ 125 の範囲で±15%以内(電子機械工業界EIA規格のX7R)であるものをX7R温度特性をみたすものとし、また-55 ~ 150 の範囲で±15%以内(電子機械工業界EIA規格のX8R)であるものをX8R温度特性をみたすものとし、満足する場合を「○」、満足しない場合を「×」とした。

【0094】

【表1】

10

20

30

	R1の酸化物種類 (E#)	R2の酸化物種類 (E#)	MgO	(BaCa)SiO ₃	MnO	V ₂ O ₅	焼成温度 (°C)	ϵ_r	tan δ (%)	ρ_{25} (Ω cm)	温度特性 XBR XTR	X-ray析出有無	SEM板状・針状	焼結体密度 mg/mm ³	抗折強度 [kgf/mm ²] 棒状7° β 平均
比較例 1	Yb 4.3	Y 0.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1280 1340	2299 1978	0.54 0.44	2.40E+12 3.01E+12	○ ×	有 有	無 無	5.42 5.75	8.4 9.6
実施例 1	Yb 4.3	Y 2.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1300 1325	2363 1948	0.59 0.43	1.72E+12 3.61E+12	○ ○	有 有	有 有	5.73 5.80	10.1 10.5
実施例 2	Yb 4.3	Y 3.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1300 1325	2307 2070	0.61 0.44	1.95E+12 3.40E+12	○ ○	有 有	有 有	5.62 5.76	10.0 10.3
実施例 3	Yb 4.3	Y 4.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1300 1325	2142 2049	0.61 0.45	1.71E+12 2.63E+12	○ ○	有 有	有 有	5.58 5.71	10.0 11.0
実施例 4	Yb 4.3	Y 5.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1300 1325	1939 2015	0.90 0.46	1.53E+12 3.82E+12	○ ○	有 有	有 有	5.41 5.65	10.9 11.3
実施例 5	Yb 4.3	Y 6.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1300 1325 1370	1768 1874 1987	3.09 0.54 0.62	4.12E+10 4.51E+12 6.98E+12	○ ○ ○	有 有 有	有 有 有	5.13 5.37 5.78	10.9 12.1 13.2
実施例 6	Yb 4.3	Y 8.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1300 1325 1370	1512 1719 1780	5.15 3.67 0.93	2.92E+08 2.50E+10 4.41E+12	× ○ ○	有 有 有	有 有 有	4.57 4.88 5.59	9.0 10.0 10.9
比較例 2	Yb 4.3	Y 10.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1300 1325	1396 1632	5.36 8.40	2.64E+08 2.46E+09	× ×	有 有	有 有	4.45 4.68	8.1 10.0
比較例 3	Yb 0.0	Y 4.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1325	2432	0.73	3.67E+12	×	無	無	5.66	9.7
実施例 7	Yb 1.0	Y 4.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1325	2447	0.60	3.42E+12	○	無	無	5.73	10.3
実施例 8	Yb 2.0	Y 4.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1325	2413	0.58	1.73E+12	○	有	有	5.72	11.0
実施例 9	Yb 6.0	Y 4.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1325	1832	0.45	4.23E+12	○	有	有	5.50	11.8
比較例 4	Yb 10.0	Y 4.0	1.0	3.0	0.37	0.1	1325	1740	6.82	3.66E+09	×	有	有	4.88	8.2

(評価)

表1に示すように、本発明の組成範囲から外れた比較例1～4に比較し、本発明の組成範囲内の実施例1～9では、抗折強度が 10 kgf/mm^2 であり、十分に高いことが確認できた。また、実施例1～9の組成では、誘電体素地相中に、板状もしくは針状の析出相が現れ、板状もしくは針状析出の無い比較例1～4に係る組成に対し、抗折強度が向上していることも確認できた。この析出相は、希土類及びTiを主とする酸化物であると考えられる。なお、実施例1～9でも、焼結温度によっては、抗折強度が 10 kgf/mm^2 より低くなる場合があるが、焼結温度を適切に設定することで、十分な抗折強度を持たせることができる。

【0096】

また、実施例1～9の組成範囲では、還元雰囲気での焼成においても還元されることがなく、また内部電極として使用したニッケルを酸化することがなく、耐還元性の誘電体組成物が得られ、X8R温度特性を満足することも確認できた。また、実施例1～9の組成範囲では、焼結密度が 5.15 mg/mm^3 以上であり、焼結性も良好であることが確認できた。なお、実施例1～9でも、焼結温度によっては、焼結密度が 5.15 mg/mm^3 以上とまらない場合があるが、焼結温度を適切に設定することで、十分な焼結性を持たせることができる。

【0097】

さらに、実施例1～9の組成範囲では、誘電損失($\tan \delta$)が5%以内であり、比抵抗も $1E+11$ 以上であり、コンデンサとしての特性も優れていることが確認できた。なお、実施例1～9でも、焼結温度によっては、これらの条件を満足しない場合があるが、焼結温度を適切に設定することで、良好な誘電損失および比抵抗を持たせることができる。

【0098】

実施例10～14および比較例5～7

BaTiO_3 100molに対して、第4副成分(R1の酸化物)として、Ybを4.3molとなる組成量で添加すると共に、第5副成分(R2の酸化物)として、Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Nb, Ta, Smを、元素の比率としてそれぞれ2molとなる組成量で添加し、その他の添加物は表2中に示した量で調合した以外は、実施例1～9と同様にして、角柱状セラミックス焼結体試料と、積層セラミックコンデンサ試料とを作製した。

これら試料の諸特性を、実施例1～9と同様にして測定した結果を表2に示す。

【0099】

【表2】

10

20

30

	R1の酸化物種類 (wt%)	R2の酸化物種類 (wt%)	MgO (BaCa)SiO ₃	MnO	V ₂ O ₅	焼成温度 (°C)	ε r	tanδ (%)	ρ ₂₅ (Ω·cm)	温度特性 X8R X7R	X-ray析出相有無	SEM板状・針状	焼結体密度 mg/mm ³	抗折強度 [kgf/mm ²] 棒状 77°N 平均
実施例10	Yb 4.3	Eu 2.0	3.0	0.37	0.1	1320	2118.7	0.49	2.11E+12	○	有	有	5.79	10.9
実施例11	Yb 4.3	Gd 2.0	3.0	0.37	0.1	1320	2090.8	0.53	5.31E+12	○	有	有	5.83	10.9
実施例12	Yb 4.3	Tb 2.0	3.0	0.37	0.1	1320	2248.8	0.54	2.66E+12	○	有	有	5.78	11.0
実施例13	Yb 4.3	Dy 2.0	3.0	0.37	0.1	1320	2330.4	0.55	2.02E+12	○	有	有	5.69	11.8
実施例14	Yb 4.3	Ho 2.0	3.0	0.37	0.1	1320	2091.7	0.53	2.28E+12	○	有	有	5.78	10.9
比較例 5	Yb 4.3	Nb 2.0	3.0	0.37	0.1	1320	2515.8	0.83	8.01E+11	×	有	無	5.14	7.0
比較例 6	Yb 4.3	Ta 2.0	3.0	0.37	0.1	1320	2628.8	0.99	5.32E+11	×	有	無	5.00	5.9
比較例 7	Yb 4.3	Sm 2.0	3.0	0.37	0.1	1320	2205.1	0.52	4.77E+12	×	有	無	5.83	8.4

(評価)

表2に示すように、第5副成分(R2の酸化物)を添加しない表1中の比較例1と比較し、Ho, Y, Dy, Eu, Gd, Tbを添加した実施例10~14の場合、抗折強度が向上することが確認できた。また、第5副成分(R2の酸化物)として、本発明の組成範囲外のNb, Ta, Smを添加した比較例5~7と比較し、本発明の組成範囲内のHo, Y, Dy, Eu, Gd, Tbを添加した実施例10~14の場合、抗折強度が向上することが確認できた。また、本実施例10~14の場合も、X8R温度特性を満足することが確認できた。さらに、実施例10~14の組成範囲でも、誘電損失(tan)が5%以内であり、比抵抗も1E+11以上であり、コンデンサとしての特性も優れていることが確認できた。

10

【0101】

実施例15および比較例8

誘電体磁器組成物を表3に示す組成とし、誘電体層の厚みを16μmとし、誘電体層の数を46層とし、各コンデンサ試料のサイズを3.2mm×1.6mm×1.0mmとした以外は、実施例1~9と同様にして、積層型セラミックコンデンサ試料を作製した。

【0102】

これらのコンデンサ試料について、実施例1~9と同様にして、諸特性を測定した結果を表3に示す。なお、コンデンサ試料の3点曲げ法による抗折強度測定には、外部電極を形成していないものを用いた。

【0103】

20

【表3】

	R1の酸化物 種類 (t#)	R2の酸化物 種類 (t#)	MgO (BaCa)SiO ₃	MnO	V ₂ O ₅	焼成温度 (°C)	Cp nF	温度特性 X8R X7R	抗折強度 [kgf/mm ²] 平均
比較例 8	Yb 4.3	Y 0.0	3.0	0.37	0.1	1300	102	○ ○	25.8
実施例 15	Yb 4.3	Y 4.0	3.0	0.37	0.1	1300	100	○ ○	29.9

10

20

30

【 0 1 0 4 】

(評価)

表 3 に示すように、実施例 1 5 に係る組成の積層コンデンサ試料においても、比較例 8 に係る組成のコンデンサ試料に比較し、抗折強度が向上していることが確認できた。また、還元雰囲気での焼成においても還元されることがなく、また内部電極として使用したニッケルを酸化することがなく、耐還元性の誘電体組成物が得られていることが確認できた。また、本実施例 1 5 の場合も、X 8 R 温度特性を満足することが確認できた。

40

【 0 1 0 5 】

実施例 1 6

第 4 副成分 (R 1 の酸化物) 中の Y b を 6 . 0 0 モル % とし、第 5 副成分 (R 2 の酸化物) 中の Y のモル % を 4 . 0 0 モル % とし、焼結温度を 1 3 2 5 ° C とした以外は、実施例 1 と同様にして、角柱状セラミックス焼結体試料を作製した。

【 0 1 0 6 】

その試料の SEM 写真を図 2 (A) に示す。SEM 写真は、走査電子顕微鏡 (SEM : 日本電子社製の製品番号 J S M - T 3 0 0) を用いて撮影し、その撮影時の条件は、加速電圧 2 5 k V で、反射電子像を撮影した。撮影倍率は、5 0 0 0 倍であった。

50

【0107】

図2(A)に示すように、BaTiO₃ を主成分とする誘電体素地相の内部に混在してある板状または針状の析出相が観察できた。

【0108】

比較例9

第4副成分(R1の酸化物)中のYbを0モル%とし、第5副成分(R2の酸化物)中のYのモル%を4モル%とし、焼結温度を1325°Cとした以外は、実施例1と同様にして、角柱状セラミックス焼結体試料を作製した。

【0109】

その試料のSEM写真を、実施例16と同様にして撮影した。その写真を図2(B)に示す。 10

【0110】

図2(B)に示すように、板状または針状の析出相は観察されなかった。

【0111】

実施例17

第4副成分(R1の酸化物)中のYbを4.3モル%とし、第5副成分(R2の酸化物)中のYのモル%を8.00モル%とし、焼結温度を1325°Cとした以外は、実施例1と同様にして、角柱状セラミックス焼結体試料を作製した。

【0112】

その試料のSEM写真を、実施例16と同様にして撮影した。その写真を図3(A)に示す。 20

【0113】

図3(A)に示すように、BaTiO₃ を主成分とする誘電体素地相の内部に混在してある板状または針状の析出相が観察できた。

【0114】

比較例10

第4副成分(R1の酸化物)中のYbを4.3モル%とし、第5副成分(R2の酸化物)中のYのモル%を0モル%とし、焼結温度を1280°Cとした以外は、実施例1と同様にして、角柱状セラミックス焼結体試料を作製した。

【0115】

その試料のSEM写真を、実施例16と同様にして撮影した。その写真を図3(B)に示す。 30

【0116】

図3(B)に示すように、板状または針状の析出相は観察されなかった。

【0117】

実施例18

第4副成分(R1の酸化物)中のYbを4.3モル%とし、第5副成分(R2の酸化物)中のYのモル%を4.0モル%とし、焼結温度を1325°Cとした以外は、実施例1と同様にして、角柱状セラミックス焼結体試料を作製した。

【0118】

その試料の表面における二次電子像を、電子顕微鏡(日立製作所社製の製品番号C800)を用いて撮影した。倍率が1000倍の写真を図4(A)に示し、倍率が3000倍の写真を図4(B)に示す。 40

【0119】

図4(A)および図4(B)に示すように、BaTiO₃ を主成分とする誘電体素地相の内部に混在してある板状または針状の析出相が観察できた。

【0120】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、比誘電率が高く、容量温度特性がEIA規格のX8R特性(-55~150、C=±15%以内)を満足し、かつ、還元性雰囲気 50

中での焼成が可能であり、機械的強度に優れた誘電体磁器組成物と、この誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサなどの電子部品とを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【図2】 図2(A)は本発明の一実施例に係る誘電体磁器組成物のSEM写真(反射電子像)、図2(B)は本発明の一比較例に係る誘電体磁器組成物のSEM写真(反射電子像)である。

【図3】 図3(A)は本発明の他の実施例に係る誘電体磁器組成物のSEM写真(反射電子像)、図3(B)は本発明の他の比較例に係る誘電体磁器組成物のSEM写真(反射電子像)である。

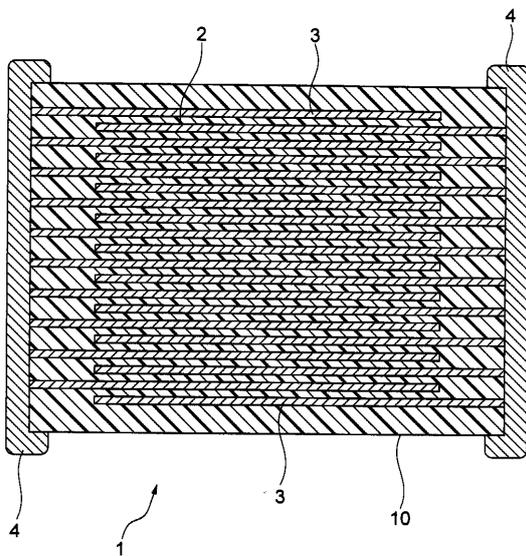
【図4】 図4(A)および(B)は本発明の他の実施例に係る誘電体磁器組成物のSEM写真(二次電子像)である。

【符号の説明】

- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 10 ... コンデンサ素子本体
- 2 ... 誘電体層
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極

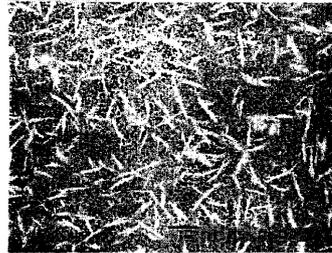
【図1】

図 1



【図2】

(A) Y-Yb系 析出相 抗折強度測定用サンプル SEM (BEI) 像
Y4.00 Yb6.00 (1325°C)

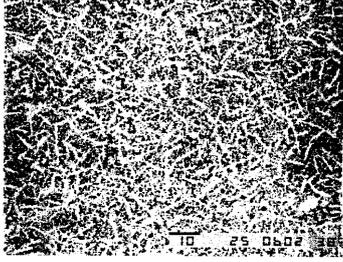


(B) Y4.00 Yb0.00 (1325°C)

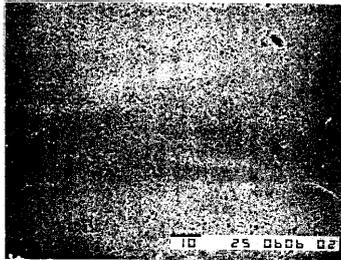


【 図 3 】

(A) Y-Yb系 析出相 抗折強度測定用サンプル SEM (BEI) 像
Y8.00 Yb4.26 (1325°C)



(B) Y-Yb系 析出相 抗折強度測定用サンプル SEM (BEI) 像
Y0.00 Yb4.26 (1280°C)



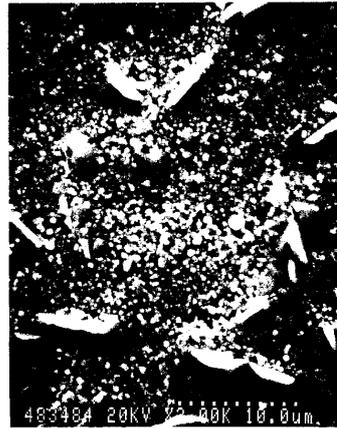
【 図 4 】

焼成自然面の二次電子像 上: ×1000、下: ×3000

(A)



(B)



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 茂樹
東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

合議体

審判長 橋本 武

審判官 浅野 清

審判官 松本 邦夫

(56)参考文献 特開昭56-149709(JP,A)
特開昭56-078423(JP,A)
特開平01-175715(JP,A)
特開平06-206766(JP,A)
特開平10-029862(JP,A)