

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-131437
(P2019-131437A)

(43) 公開日 令和1年8月8日(2019.8.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/468 (2006.01)	CO4B 35/468 200	5E001
HO1B 3/12 (2006.01)	HO1B 3/12 303	5E082
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1B 3/12 335	5G303
HO1G 4/30 (2006.01)	HO1B 3/12 326	
	HO1G 4/12 358	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-15877 (P2018-15877)
(22) 出願日 平成30年1月31日 (2018.1.31)

(71) 出願人 000003067
TDK株式会社
東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(74) 代理人 110001494
前田・鈴木国際特許業務法人
(72) 発明者 ▲高▼野 弘介
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
(72) 発明者 佐々木 桃世
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
(72) 発明者 兼子 俊彦
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
Fターム(参考) 5E001 AB03 AE02 AE03 AE04
最終頁に続く

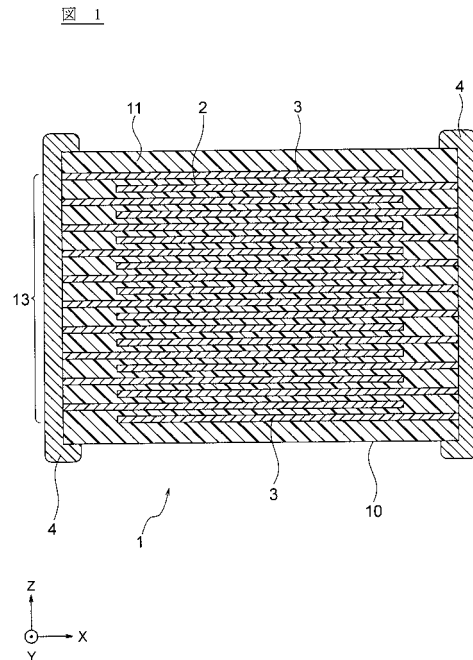
(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物、電子部品および積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた信頼性を有する誘電体磁器組成物および該誘電体磁器組成物が適用された電子部品の提供。

【解決手段】AがAサイトの元素、BがBサイトの元素、Oが酸素元素をそれぞれ示す場合に、一般式が ABO_3 で表わされるペロブスカイト型化合物を主成分とする誘電体磁器組成物であって、AはBaを含み、Aは更にCa及びSrから選ばれる少なくとも1種を含み、BはTiを含み、X線回折法から求められる焼結体格子体積が 64.33^3 以下である誘電体磁器組成物。及び、該誘電体磁器組成物を有する電子部品1。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

A が A サイトの元素、B が B サイトの元素、O が酸素元素をそれぞれ示す場合に、一般式が ABO_3 で表わされるペロブスカイト型化合物を主成分とする誘電体磁器組成物であって、

A は Ba を含み、

A はさらに Ca および Sr から選ばれる少なくとも 1 種を含み、

B は Ti を含み、

X 線回折法から求められる焼結体格子体積が 64.33^3 以下である誘電体磁器組成物。

10

【請求項 2】

X 線回折法から求められる焼結体格子体積が 64.20^3 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】

A は Ca を含む請求項 2 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 4】

X 線回折法から求められる焼結体格子体積が 63.55^3 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物を有する電子部品。

20

【請求項 6】

内層誘電体層と、内部電極層とが交互に積層されているコンデンサ素子本体を有し、前記内層誘電体層が請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、誘電体磁器組成物および該誘電体磁器組成物が適用された電子部品、特に積層セラミックコンデンサに関する。

【背景技術】

30

【0002】

積層セラミックコンデンサは、その信頼性の高さやコストの安さから、多くの電子機器に用いられている。中でも、近年、車載用として用いられる積層セラミックコンデンサの誘電体層には、高い信頼性が要求されている。

【0003】

従来、ペロブスカイト型化合物を主成分とする誘電体磁器組成物を誘電体層として備える積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体磁器組成物の結晶粒子に酸素欠陥が生成される傾向があった。そして、このような誘電体磁器組成物に電界をかけると徐々に酸素欠陥が陰極側に移動し、信頼性の低下の原因となっていた。

【0004】

40

これに対して、たとえば、特許文献 1 では、誘電体層中の添加物の分布を制御することにより、酸素欠陥量のばらつきを抑制する技術が開示されている。しかし、この場合、誘電体磁器組成物の特性にバラツキが生じることがあり、十分な信頼性が得られないおそれがあった。

【0005】

また、誘電体磁器組成物の原料となる母材については、種々の製造方法が研究されている。

【0006】

例えば、特許文献 2 には、原料として、酸化チタン、炭酸カルシウムおよび水酸化バリウムを用いて、固相法により母材を得る技術が開示されている。

50

【 0 0 0 7 】

特許文献 3 には、チタン酸バリウム、希土類酸化物、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムを 900 ~ 1100 で仮焼きして仮焼物を得て、これを原料として誘電体セラミック組成物を得る技術が開示されている。

【 0 0 0 8 】

特許文献 4 には、チタン酸バリウムと水酸化カルシウムを攪拌しながら煮沸して、チタン酸バリウムカルシウムを得る技術が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2017 - 108128 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2012 - 176857 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2001 - 143955 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2006 - 89368 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、良好な信頼性を有する誘電体磁器組成物および該誘電体磁器組成物が適用された電子部品、特に積層セラミックコンデンサを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を行い、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

A が A サイトの元素、B が B サイトの元素、O が酸素元素をそれぞれ示す場合に、一般式が ABO_3 で表わされるペロブスカイト型化合物を主成分とする誘電体磁器組成物であって、

A は B a を含み、

A はさらに C a および S r から選ばれる少なくとも 1 種を含み、

B は T i を含み、

X 線回折法から求められる焼結体格子体積が 64.33^3 以下である。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る誘電体磁器組成物は、このように、所定値以下の焼結体格子体積となることで、信頼性が良好になるという効果を有する。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、X 線回折法から求められる前記誘電体磁器組成物の焼結体格子体積が 64.20^3 以下である。

【 0 0 1 5 】

好ましくは、前記誘電体磁器組成物の A は C a を含む。

【 0 0 1 6 】

好ましくは、X 線回折法から求められる前記誘電体磁器組成物の焼結体格子体積が 63.55^3 以上である。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る電子部品は、上記誘電体磁器組成物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内部電極層とが交互に積層してある積層セラミックコンデンサなどが挙げられる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 図 1 は本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。

10

20

30

40

50

【図 2 A】図 2 A は本実施形態の焼結体の X 線回折の測定方法を示す断面図である。

【図 2 B】図 2 B は本実施形態の焼結体の X 線回折の測定方法を示す断面図であり、図 2 A に示す IIB 部の拡大断面図である。

【図 3 A】図 3 A は本実施形態の母材の X 線回折の測定方法を示す断面図である。

【図 3 B】図 3 B は本実施形態の母材の X 線回折の測定方法を示す断面図である。

【図 4 A】図 4 A は実施例の試料番号 10 および試料番号 21 の XRD パターンである。

【図 4 B】図 4 B は実施例の試料番号 10 および試料番号 21 の XRD パターンである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

10

【0020】

積層セラミックコンデンサの全体構成

図 1 は本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 1 の断面図である。

【0021】

図 1 に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 1 は、内層誘電体層 2 と内部電極層 3 とが交互に積層された構成を含むコンデンサ素子本体 10 を有する。

【0022】

内層誘電体層 2 と、内部電極層 3 とが交互に積層される部分が内層領域 13 である。

【0023】

また、コンデンサ素子本体 10 は、その積層方向 Z (Z 軸) の両端面に外層領域 11 を有する。外層領域 11 は内層領域 13 を構成する内層誘電体層 2 よりも厚い外層誘電体層を複数積層して形成してある。

20

【0024】

なお、以下では、「内層誘電体層 2」および「外層誘電体層」をまとめて、「誘電体層」と記載する場合がある。

【0025】

コンデンサ素子本体 10 の X 軸両端部には、コンデンサ素子本体 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。

【0026】

内層誘電体層 2 の厚みは、用途等に応じて適宜決定すればよく、通常、一層あたり 0.5 ~ 20 μm 程度である。なお、内層誘電体層 2 の積層数は、通常 2 ~ 1000 程度である。

30

【0027】

外層領域 11 を構成する外層誘電体層の総厚みも、用途等に応じて適宜決定すればよく、通常、15 ~ 300 μm 程度である。

【0028】

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。

40

【0029】

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。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 3 の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよい。

【0030】

50

外部電極 4 に含有される導電材は特に限定されないが、本実施形態では安価な Ni, Cu や、これらの合金を用いることができる。外部電極 4 の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよい。

【0031】

誘電体層

内層誘電体層 2 および外層領域 11 を構成する外層誘電体層の材質は、同じでも異なっても良い。

【0032】

誘電体層は、本実施形態に係る誘電体磁器組成物から構成されている。本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、A が A サイトの元素、B が B サイトの元素、O が酸素元素をそれぞれ示す場合に、一般式が ABO_3 で表わされるペロブスカイト型化合物を主成分とする。

10

【0033】

本実施形態の誘電体磁器組成物は、A サイトの元素として Ba を含み、A サイトの元素としてさらに Ca および Sr から選ばれる少なくとも 1 種を含む。これにより、信頼性が良好になる。

【0034】

誘電体磁器組成物中の Ba、Ca および Sr の合計を 100 モル部としたとき、誘電体磁器組成物中には、Ba は 99 モル部 ~ 90 モル部含まれることが好ましく、95 モル部 ~ 90 モル部含まれることがより好ましい。

20

【0035】

誘電体磁器組成物中の Ca または Sr は、 $(Ba + Ca + Sr) / (Ti + Zr)$ 比が 1 となるように含まれることが好ましい。これにより、焼結体格子体積を所定値以下にし易くなる。

【0036】

なお、A サイトには、Ca が含まれることが好ましい。これにより、高温負荷寿命 (HALT) をさらに改善することができる。

【0037】

本実施形態の誘電体磁器組成物は、B サイトに Ti を含む。これにより、焼結体格子体積を所定値以下にし易くなる。

30

【0038】

また、B サイトはさらに Zr および Hf を含んでもよい。Hf は Zr に付随する元素であるが、Zr と Hf の合計 100 モル部に対して、Hf は 0.10 モル部 ~ 2.00 モル部であることが好ましい。

【0039】

誘電体磁器組成物中の Ti、Zr および Hf の合計を 100 モル部としたとき、誘電体磁器組成物中には、Ti は 100 モル部 ~ 95 モル部含まれることが好ましく、100 モル部 ~ 99 モル部含まれることがより好ましい。

【0040】

誘電体磁器組成物中の Zr および Hf は、 $(Ba + Ca + Sr) / (Ti + Zr)$ 比が 1 となるように含まれることが好ましい。これにより、焼結体格子体積を所定値以下にし易くなる。

40

【0041】

本実施形態の内層誘電体層 2 を構成する誘電体磁器組成物は X 線回折法から求められる焼結体格子体積 (以下では、「焼結体格子体積」とする) が 64.33^3 以下である。これにより、信頼性が良好になる。なお、ここで、信頼性とは、故障率が低いことをいう。

【0042】

上記の観点から、内層誘電体層 2 を構成する誘電体磁器組成物の X 線回折法により求められる焼結体格子体積は、 64.20^3 以下であることが好ましく、 63.55^3 以

50

上であることがより好ましい。

【0043】

なお、外層誘電体層の焼結体格子体積は特に限定されないが、外層誘電体層を構成する誘電体磁器組成物のX線回折法により求められる焼結体格子体積も $64 \cdot 33^3$ 以下であり、 $64 \cdot 20^3$ 以下であることが好ましく、 $63 \cdot 55^3$ 以上であることがより好ましい。

【0044】

本実施形態の焼結体格子体積は以下の方法により求められる。

【0045】

まず、積層セラミックコンデンサ1から外部電極4を除去する。こうして得られた複数のコンデンサ素子本体10を、コンデンサ素子本体10のX-Y平面が露出するように樹脂30に埋め込む。

10

【0046】

次に、コンデンサ素子本体10の上面10a(外層領域11)と樹脂30の上面30aを鏡面研磨し、コンデンサ素子本体10内部の外層領域11を形成する誘電体磁器組成物、すなわち焼結体のX線回折測定面を得る(図2A, 図2B)。なお、図2Bは図2Aの拡大断面図である。

【0047】

次に、X線回折の測定を行い、リートベルト解析からユニットセルあたりの体積(格子体積)を算出する。

20

【0048】

なお、上記の方法は、内層誘電体層2の母材と外層領域11の外層誘電体層の母材が同じ場合の測定方法である。内層誘電体層2の母材と外層誘電体層の母材が同じ場合は、内層誘電体層2の焼結体格子体積と外層誘電体層の焼結体格子体積は同じである。このため、上記のように、外層領域11の焼結体格子体積を測定することで、内層誘電体層2の焼結体格子体積を確認することができる。

【0049】

ただし、内層誘電体層2の母材と外層領域11の外層誘電体層の母材が異なる場合は、内層誘電体層2が露出するように鏡面研磨して、内層誘電体層2のX線回折測定面を得て、X線回折の測定を行い、リートベルト解析からユニットセルあたりの体積(格子体積)を算出する。

30

【0050】

本実施形態の内層誘電体層2を構成する誘電体磁器組成物は、X線回折法により求められる母材格子体積(以下では「母材格子体積」とする)(X)と焼結体格子体積(Y)の格子体積比(Y/X)が0.998以上であることが好ましい。これにより、信頼性が良好になる。

【0051】

本実施形態の母材格子体積は、以下の方法により求められる。

【0052】

母材とはペースト化して誘電体層用ペーストを得る前の誘電体原料のうち、副成分を含まない材料である。この母材2aを金型40のキャビティ42に埋め、図3Aの矢印方向に板44によりプレスする。この際なるべく平滑な面を作製する。

40

【0053】

プレスされた母材の上面20aと金型の上面40aにおいて、X線回折測定面を得る(図3B)。

【0054】

次に、X線回折の測定を行い、リートベルト解析からユニットセルあたりの体積(格子体積)を算出する。

【0055】

本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、焼結体格子体積が所定値以下である。これは、

50

AサイトのBaをCaまたはSrが置換し、BサイトのTiをCaまたはSrがほとんど置換しないことによると考えられる。

【0056】

ABO₃で表されるペロブスカイト型化合物では、CaまたはSrがBサイトの元素であるTiを置換すると酸素欠陥が生じると考えられる。

【0057】

これに対して、本実施形態の誘電体磁器組成物は、上記の通り、AサイトのBaをCaまたはSrが置換し、BサイトのTiをCaまたはSrがほとんど置換していないと考えられる。このため、本実施形態の誘電体磁器組成物は、酸素欠陥を抑制できる。その結果、本実施形態の誘電体磁器組成物を用いた電子部品は、故障率が低く、良好な信頼性が得られる。

10

【0058】

また、このように本実施形態の誘電体磁器組成物の主成分は、Aサイトの元素としてCaまたはSrを含み、BサイトのTiをCaまたはSrがほとんど置換していないため、焼結体格子体積が小さくなる傾向となる。

【0059】

なお、Aサイトの元素としてCaまたはSrを含み、BサイトのTiをCaまたはSrが置換していないことは、焼結体格子体積が $64 \cdot 33^3$ 以下であることから推測できる。なぜならば、SrおよびCaはTiよりもイオン半径が大きいため、SrおよびCa、またはSrもしくはCaがTiサイトを置換した場合は、焼結体格子体積が $64 \cdot 33^3$ 以上になるからである。なお、大部分のSrおよびCa、またはSrもしくはCaがBaサイトを置換したとしても、極一部のSrおよびCa、またはSrもしくはCaがTiサイトを置換しただけで酸素欠陥が生成してしまう。そのような酸素欠陥の生成は、信頼性の評価結果が悪くなることで確認できる。

20

【0060】

本実施形態の誘電体層は、上記の主成分の他、さらに副成分を有していてもよい。副成分の種類と含有量は特に限定されないが、たとえば、以下の第1副成分～第5副成分が挙げられる。

【0061】

第1副成分は、Mn、Cr、Co、NiおよびFeから選択される少なくとも1種の元素の酸化物を含む。

30

【0062】

第2副成分は、V、MoおよびWから選択される少なくとも1種の元素の酸化物が含まれても良い。

【0063】

第3副成分は、R酸化物（ただし、Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択される少なくとも1種）を含む。

【0064】

第4副成分は、Mgの酸化物を含む。

40

【0065】

第5副成分は、Si、Li、Al、Ge、Ba、CaおよびBから選択される少なくとも1種の元素の酸化物を含む。

【0066】

積層セラミックコンデンサ1の製造方法

本実施形態の積層セラミックコンデンサ1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。

【0067】

50

まず、母材となる ABO_3 を準備する。

【0068】

Ti および Ba の原料としてチタン酸バリウムを準備することが好ましい。チタン酸バリウムは、Ba / Ti のモル比が1未満であることが好ましい。これにより、 ABO_3 の A サイトに Ca または Sr が入り込みやすくなる。上記の観点から、チタン酸バリウムの Ba / Ti のモル比は、0.900 ~ 0.990 であることが好ましい。

【0069】

母材を作製する方法は限定されず、いわゆる固相法その他、各種液相法（たとえば、シュウ酸塩法、水熱合成法、アルコキシド法、ゾルゲル法など）により製造されたものなど、種々の方法で製造されたものを用いることができる。

10

【0070】

例えば、固相法による場合は、以下の方法により作製する。

【0071】

上記のチタン酸バリウムその他、Ca の原料としては、炭酸カルシウムを用いることが好ましく、Sr の原料としては、炭酸ストロンチウムを用いることが好ましく、Zr (Hf を含んでもよい) の原料としては、酸化ジルコニウムを用いることが好ましい。

【0072】

$(Ba + Ca + Sr) / (Ti + Zr + Hf)$ が1となるように、チタン酸バリウム、Ca の原料、Sr の原料、Zr (Hf を含んでもよい) の原料を水溶液中に分散させて予備スラリーを得る。

20

【0073】

次に、予備スラリーを、ボールミルで常温下において分散し、混合スラリーを得る。

【0074】

上記の混合スラリーを乾燥し、乾燥粉末を得て、好ましくは800 ~ 1200 の下、仮焼きし、母材を得る。

【0075】

また、液相法による場合は、以下の方法により作製される。

【0076】

上記のチタン酸バリウムその他、Ca の原料としては、水酸化カルシウムを用いることが好ましく、Sr の原料としては、水酸化ストロンチウムを用いることが好ましく、Zr (Hf を含んでもよい) の原料としては、酸化ジルコニウムを用いることが好ましい。

30

【0077】

チタン酸バリウムを水溶液中に分散させ、pH 10.0 ~ 14.0 に調整する。この時の pH 調整剤としては、水酸化ナトリウムを使用することが好ましい。また、この際、炭酸塩の析出を防止するため、窒素置換中で行い、予備スラリーを得る。

【0078】

次に、pH を調整した予備スラリーに、 $(Ba + Ca + Sr) / (Ti + Zr + Hf)$ が1となるように、予め水に溶解または分散させた Ca の原料、Sr の原料、Zr (Hf を含んでもよい) の原料を添加する。次に、上記の予備スラリーを攪拌機で分散して、混合スラリーを得る。

40

【0079】

次に、上記の混合スラリーをオートクレーブ用反応器を用いて好ましくは、反応温度 200 ~ 400 の下、合成を行い、合成処理後の混合スラリーを得る。

【0080】

次に、混合スラリーをろ過して、得られた固形分を、好ましくは、50 ~ 300 の下、乾燥して母材を得る。

【0081】

上記の方法により作製された母材を用いることにより、焼結体格子体積を所定値以下にすることができ、信頼性が良好となる傾向となる。

【0082】

50

このようにして得られた母材と上記の副成分で構成される誘電体原料を含む誘電体層用ペーストを準備する。上記の副成分は、上記の通り作製された母材とともにこの段階で添加することが好ましい。これにより、焼結体格子体積を所定値以下にすることができ、信頼性が良好となる傾向となる。

【0083】

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。塗料化する前の状態で、誘電体原料の粒径は、通常、平均粒径0.02~1 μ m程度である。

【0084】

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いし、水系の塗料であってもよい。

10

【0085】

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、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。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。

【0086】

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、たとえば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

20

【0087】

内部電極層用ペーストは、上記した各種導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。また、内部電極層用ペーストには、共材が含まれていてもよい。共材としては特に制限されないが、主成分と同様の組成を有していることが好ましい。

【0088】

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。

30

【0089】

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、たとえば、バインダは1~5重量%程度、溶剤は10~50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。

【0090】

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等の基板上に印刷、積層し、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。

40

【0091】

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内部電極パターンを形成した後、これらを積層してグリーンチップとする。

【0092】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは5~300 /時間、保持温度を好ましくは180~400、温度保持時間を好ましくは0.5~24時間とする。また、脱バインダ雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とする。

【0093】

50

脱バインダ後、グリーンチップの焼成を行う。焼成では、昇温速度を好ましくは100～500 /時間とする。焼成時の保持温度は、好ましくは1300 以下、より好ましくは1150～1280 であり、その保持時間は、好ましくは0.5～8時間、より好ましくは2～3時間である。保持温度が上記範囲未満であると緻密化が不十分となり、この範囲を超えると、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。

【0094】

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たとえば、N₂とH₂との混合ガスを加湿して用いることができる。

【0095】

また、焼成時の酸素分圧は、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、 $10^{-14} \sim 10^{-10}$ MPaとすることが好ましい。酸素分圧が上記範囲未満であると、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、酸素分圧が上記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。降温速度は、好ましくは50～500 /時間である。

【0096】

還元性雰囲気中で焼成した後、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（絶縁抵抗の寿命）を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0097】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-9} \sim 10^{-5}$ MPaとすることが好ましい。酸素分圧が上記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、上記範囲を超えると内部電極層の酸化が進行する傾向にある。

【0098】

アニールの際の保持温度は、1100 以下、特に1000～1100 とすることが好ましい。保持温度が上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。この場合、保持温度は最高温度と同義である。

【0099】

これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を好ましくは0～20時間、より好ましくは2～4時間、降温速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは100～300 /時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、加湿したN₂ ガス等を用いることが好ましい。

【0100】

上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、N₂ ガスや混合ガス等を加湿するには、たと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。

【0101】

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。

【0102】

上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、たと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塗布して焼成し、外部電極4を形成する。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。

【0103】

このようにして製造された本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、ハンダ付等に

10

20

30

40

50

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。

【0104】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0105】

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、上記の誘電体磁器組成物を有する電子部品であれば何でも良い。

【実施例】

【0106】

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。

【0107】

試料番号1（固相法）

平均SEM粒径20nmであり、Ba/Tiのモル比が0.990であるチタン酸バリウム粉末を準備した。

【0108】

準備したチタン酸バリウム粉末と炭酸カルシウムを水溶液中に分散させて、予備スラリーを得た。予備スラリー中のチタン酸バリウムの濃度は30wt%とし、炭酸カルシウムはCa/Tiのモル比が0.010となるように添加した。

【0109】

上記の予備スラリーをボールミルで20時間分散して、混合スラリーを得た。

【0110】

上記の混合スラリーを100で10時間乾燥して、乾燥粉末を得た。

【0111】

上記の乾燥粉末を900で5時間仮焼きして、母材を得た。

【0112】

上記の母材中のTiO₂ 100モル部に対して、副成分として、Y₂O₃ : 0.40モル部、SiO₂ : 0.60モル部、MnO : 0.20モル部、MgO : 1.70モル部、V₂O₅ : 0.05モル部を準備した。母材と副成分をボールミルで10時間湿式混合・粉碎し、乾燥して、誘電体原料を得た。

【0113】

得られた誘電体原料 : 100重量部と、ポリビニルブチラール樹脂 : 10重量部と、可塑剤としてのジオクチルフタレート(DOP) : 5重量部と、溶媒としてのアルコール : 100重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

【0114】

また、Ni粒子 : 44.6重量部と、テルピネオール : 52重量部と、エチルセルロース : 3重量部と、ベンゾトリアゾール : 0.4重量部とを、3本ロールにより混練し、ペースト化して内部電極層用ペーストを作製した。

【0115】

そして、上記にて作製した誘電体層用ペーストを用いて、PETフィルム上に、乾燥後の厚みが3.0μmとなるようにグリーンシートを形成した。次いで、この上に内部電極層用ペーストを用いて、内部電極層を所定パターンで印刷した後、PETフィルムからシートを剥離し、内部電極層を有するグリーンシートを作製した。

【0116】

次いで、内部電極層を有するグリーンシートを複数枚積層し、加圧接着することによりグリーン積層体とし、このグリーン積層体を所定サイズに切断することにより、グリーンチップを得た。

【0117】

10

20

30

40

50

次いで、得られたグリーンチップについて、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記条件にて行って、コンデンサ素子本体を得た。

【0118】

脱バインダ処理条件は、昇温速度：25 / 時間、保持温度：260、温度保持時間：8時間、雰囲気：空気中とした。

【0119】

焼成条件は、昇温速度：200 / 時間、保持温度：1200 とし、保持時間を2時間とした。降温速度は200 / 時間とした。なお、雰囲気ガスは、加湿した $N_2 + H_2$ 混合ガスとし、酸素分圧が 10^{-12} MPaとなるようにした。

【0120】

アニール条件は、昇温速度：200 / 時間、保持温度：1000、温度保持時間：2時間、降温速度：200 / 時間、雰囲気ガス：加湿した N_2 ガス（酸素分圧： 10^{-7} MPa）とした。

【0121】

なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、ウェッターを用いた。

【0122】

次いで、得られたコンデンサ素子本体の端面をサンドブラストにて研磨した後、外部電極としてCuを塗布し、図1に示す積層セラミックコンデンサの試料を得た。得られたコンデンサ試料のサイズは、3.2 mm × 1.6 mm × 0.6 mmであり、内層誘電体層の厚み2.5 μm、内部電極層の厚み1.1 μm、内部電極層に挟まれた内層誘電体層の数は4とした。

【0123】

上記の母材および得られたコンデンサ試料について下記の条件にて、X線回折の測定を行い、リートベルト解析からユニットセルあたりの体積（格子体積）を算出した。

【0124】

PANalytical製X'Pert Pro、X線（Cu-K線）回折装置により、 $2\theta = 20 \sim 100^\circ$ の間を、X線発生条件が45 kV - 40 mA、スキャン幅が 0.033° 、スキャン速度が $0.13^\circ/s$ とし、X線検出条件が、入射側光学系がNiフィルター10 μm、ソーラスリット $0.04 rad$ 、発散スリット $1/2^\circ$ 、マスク10 mm、散乱防止スリット 1° 、受入側光学系が、散乱防止スリット5.5 mm、ソーラスリット $0.04 rad$ 、Niフィルター20 μmとした。

【0125】

なお、内層誘電体層の母材と外層誘電体層の母材は同じであったため、外層領域の焼結体格子体積を測定することで、内層誘電体層の焼結体格子体積を確認した。

【0126】

得られたコンデンサ試料について、信頼性および高温負荷寿命（HALT）の測定を、それぞれ下記に示す方法により行った。

【0127】

（信頼性）

3000個のコンデンサ試料に対して、125にて、 $12.6 V/\mu m$ の電圧印加試験を3000時間行った後の故障率を測定した。

【0128】

（高温負荷寿命）

コンデンサ試料に対し、180にて、 $12.6 V/\mu m$ の電界下で直流電圧の印加状態に保持し、寿命時間を測定することにより、高温負荷寿命を評価した。本実施例においては、印加開始から絶縁抵抗が一桁落ちるまでの時間を寿命と定義した。また、本実施例では、上記の評価を20個のコンデンサ試料について行い、その平均値を高温負荷寿命とした。

【0129】

10

20

30

40

【表 1】

表1

試料 番号	Aサイト [モル部]			Bサイト [モル部]		母材 製法	格子体積 [Å ³]		格子体積 比 Y/X	信頼性	HALT [h]
	Ba	Ca	Sr	Ti	Zr (Hf含む)		母材 X	焼結体 Y			
1	99	1	-	100	-	固相法	64.35	64.33	0.9997	0/3000	10
2	99	1	-	100	-	液相法	64.35	64.31	0.9994	0/3000	10
3	98	-	2	100	-	固相法	64.33	64.30	0.9995	0/3000	10
5	98.5	0.5	1	100	-	固相法	64.34	64.32	0.9997	0/3000	10
6	97.5	2.5	-	99	1	固相法	64.35	64.30	0.9992	0/3000	11
7	96	-	4	99	1	固相法	64.34	64.32	0.9997	0/3000	10
8	95	-	5	100	-	固相法	64.19	64.16	0.9995	0/3000	13
9	93	-	7	99	1	固相法	64.21	64.16	0.9992	0/3000	14
10	97	3	-	100	-	固相法	64.20	64.12	0.9988	0/3000	18
11	96	4	-	99	1	固相法	64.25	64.19	0.9991	0/3000	18
12	96	1	3	100	-	固相法	64.22	64.20	0.9997	0/3000	17
13	95	3	2	99	1	固相法	64.22	64.17	0.9992	0/3000	19
14	90	10		100		固相法	63.57	63.55	0.9997	0/3000	22
21	97	3	-	100	-	固相法 A	64.55	64.35	0.9969	40/3000	0.5
22	97	3	-	100	-	固相法 B	64.53	64.36	0.9974	40/3000	0.5
23	97	3	-	100	-	液相法 A	64.51	64.35	0.9975	20/3000	1.0
24	97	3	-	100	-	液相法 B	64.54	64.36	0.9972	40/3000	0.5
25	97	3	-	100	-	固相法 C	64.21	64.35	1.0022	70/3000	10.0
26	100			100		固相法	64.38	64.37	1.000	60/3000	0.5
27			100	100		固相法	59.55	59.54	1.000	60/3000	0.4
28		100		100		固相法	55.94	55.93	1.000	70/3000	0.1
29	100				100	固相法	73.72	73.71	1.000	5/3000	19
30		50	50	100		固相法	57.75	57.74	1.000	60/3000	0.3
31	50	50			100	固相法	81.73	81.72	1.000	55/3000	17

10

20

30

【0130】

試料番号2（液相法）

平均SEM粒径20nmであり、Ba/Tiのモル比が0.990であるチタン酸バリウム粉末を準備した。

【0131】

準備したチタン酸バリウムを水溶液中に分散させて、pH調整剤を用いてpH12.5に調整し、予備スラリーを得た。pH調整剤としては、水酸化ナトリウムを使用した。炭酸ナトリウムの析出を防止するため、上記の作業は窒素置換中で行った。予備スラリー中のチタン酸バリウムの濃度は20wt%に調整した。

【0132】

pHが調整された予備スラリーに、予め水に溶解または分散させた水酸化カルシウム水溶液をCa/Tiのモル比が0.010になるように添加した。その後、上記の予備スラリーを攪拌機で分散し、混合スラリーを得た。

【0133】

上記の混合スラリーをオートクレーブ用反応器を用いて反応温度200の下、反応時間6時間で合成し、合成処理後の混合スラリーを得た。その後、混合スラリーをろ過して得られた固形分を100の下、10時間乾燥して、母材を得た。

【0134】

上記の母材を用いた以外は試料番号1と同様にしてコンデンサ試料を得て、母材格子体積および焼結体格子体積を求め、信頼性および高温負荷寿命を測定した。結果を表1に示

40

50

す。

【0135】

試料番号3、試料番号5～試料番号14および試料番号26～試料番号31

Ba、Ca、Sr、TiおよびZr（Hfを含む）のモル比が表1に示す通りになるように、Caの原料、Srの原料およびZr（Hfを含む）の原料の添加量を変化させた以外は試料番号1と同様にしてコンデンサ試料を得て、母材格子体積および焼結体格子体積を求め、信頼性および高温負荷寿命を測定した。結果を表1に示す。

【0136】

なお、Srの原料としては、炭酸ストロンチウムを用いた。

【0137】

また、試料番号10のXRDパターンを図4Aおよび図4Bに示す。

【0138】

試料番号21（固相法A）

（Ba + Ca）/ Tiのモル比が1.000になり、Ca / Tiのモル比が0.030となるように、炭酸バリウム原料、炭酸カルシウム原料および二酸化チタン原料を準備した。

【0139】

上記の原料を水溶液中に分散させて、予備スラリーを得た。予備スラリー中のチタン酸バリウムの濃度は30wt%とした。

【0140】

上記の予備スラリーをボールミルで20時間分散して、混合スラリーを得た。

【0141】

上記の混合スラリーを100℃で10時間乾燥して、乾燥粉末を得た。

【0142】

上記の乾燥粉末を900℃で5時間仮焼きして、母材を得た。

【0143】

上記の母材を用いた以外は試料番号1と同様にしてコンデンサ試料を得て、母材格子体積および焼結体格子体積を求め、信頼性および高温負荷寿命を測定した。結果を表1に示す。また、XRDパターンを図4Aおよび図4Bに示す。

【0144】

試料番号22（固相法B）

平均SEM粒径20nmであり、Ba / Tiのモル比が0.970であるチタン酸バリウム粉末を準備した。

【0145】

準備したチタン酸バリウム粉末と炭酸カルシウムを水溶液中に分散させて、予備スラリーを得た。予備スラリー中のチタン酸バリウムの濃度は30wt%とし、炭酸カルシウムはCa / Tiのモル比が0.030となるように添加した。

【0146】

上記の予備スラリーに、試料番号1に記載の副成分を試料番号1に記載の配合比になるように添加し、ボールミルで20時間分散して、混合スラリーを得た。

【0147】

上記の混合スラリーを100℃の下、10時間乾燥して、乾燥粉末を得た。

【0148】

上記の乾燥粉末を900℃の下、5時間仮焼きして、母材を得た。

【0149】

上記の母材を用いた以外は試料番号1と同様にしてコンデンサ試料を得て、母材格子体積および焼結体格子体積を求め、信頼性および高温負荷寿命を測定した。結果を表1に示す。

【0150】

試料番号23（液相法A）

10

20

30

40

50

平均SEM粒径20nmであり、Ba/Tiのモル比が0.970であるチタン酸バリウム粉末を準備した。

【0151】

準備したチタン酸バリウムを水溶液中に分散させて、pH調整剤を用いてpH12.5に調整し、予備スラリーを得た。pH調整剤としては、水酸化バリウムを使用した。炭酸バリウムの析出を防止するため、上記の作業は窒素置換中で行った。予備スラリー中のチタン酸バリウムの濃度は20wt%に調整した。

【0152】

pHが調整された予備スラリーに、予め水に溶解させた水酸化カルシウム水溶液をCa/Tiのモル比が0.030になるように添加した。その後、上記の予備スラリーを攪拌機で分散し、混合スラリーを得た。

10

【0153】

上記の混合スラリーをオートクレーブ用反応器を用いて反応温度110の下、反応時間6時間で合成し、合成処理後の混合スラリーを得た。その後、反応液をろ過して得られた固形分を300の下、5時間乾燥して、母材を得た。

【0154】

上記の母材を用いた以外は試料番号1と同様にしてコンデンサ試料を得て、母材格子体積および焼結体格子体積を求め、信頼性および高温負荷寿命を測定した。結果を表1に示す。

【0155】

20

試料番号24 (液相法B)

(Ba+Ca)/Tiのモル比が1.000になり、Ca/Tiのモル比が0.030となるように、水酸化バリウム原料、水酸化カルシウム原料および二酸化チタン原料を準備した。

【0156】

上記の原料を水溶液中に分散させて、pH調整剤を用いてpH12.5に調整し、予備スラリーを得た。pH調整剤としては、水酸化バリウムを使用した。予備スラリー中のチタン酸バリウムの濃度は20wt%に調整した。

【0157】

次に、炭酸バリウムの析出を防止するため、窒素置換中上記の予備スラリーを攪拌機で分散し、混合スラリーを得た。

30

【0158】

上記の混合スラリーをオートクレーブ用反応器を用いて反応温度200の下、反応時間6時間で合成し、合成処理後の混合スラリーを得た。その後、反応液をろ過して得られた固形分を100の下、10時間乾燥して、母材を得た。

【0159】

上記の母材を用いた以外は試料番号1と同様にしてコンデンサ試料を得て、母材格子体積および焼結体格子体積を求め、信頼性および高温負荷寿命を測定した。結果を表1に示す。

【0160】

40

試料番号25 (固相法C)

Ca/Tiのモル比が0.030となるように、硝酸カルシウム原料および二酸化チタン原料を準備した。

【0161】

上記の原料を水溶液中に分散させて、70に加熱し、(Ba+Ca)/Tiのモル比が1.000となるように水酸化バリウム粉末を投入して予備スラリーを得た。炭酸バリウムの析出を防止するため、上記の予備スラリーを窒素置換中で85の下、1時間加熱し、攪拌機で分散して、混合スラリーを得た。

【0162】

上記の混合スラリーを100の下、10時間乾燥して、乾燥粉末を得た。

50

【0163】

上記の乾燥粉末を1050 の下、5時間仮焼きして、母材を得た。

【0164】

上記の母材を用いた以外は試料番号1と同様にしてコンデンサ試料を得て、母材格子体積および焼結体格子体積を求め、信頼性を測定した。結果を表1に示す。

【0165】

表1より、焼結体格子体積が 64.33^3 以下であるコンデンサ試料(試料番号1~試料番号3および試料番号5~試料番号14)は、焼結体格子体積が 64.33^3 より大きいコンデンサ試料(試料番号21~試料番号25)に比べて、信頼性が良好であることが確認できた。

10

【0166】

表1より、CaまたはSrを含まないコンデンサ試料(試料番号26および試料番号29)は、焼結体格子体積が 64.33^3 以下にはならず、信頼性が低い傾向となることが確認できた。

【0167】

表1より、Baを含むコンデンサ試料(試料番号1~試料番号3および試料番号5~試料番号14)は、Baを含まないコンデンサ試料(試料番号27、試料番号28および試料番号30)に比べて、信頼性および高温負荷寿命が良好であることが確認できた。

【0168】

表1より、Tiを含まないコンデンサ試料(試料番号29および試料番号31)は、焼結体格子体積が 64.33^3 以下にはならず、信頼性が低い傾向となることが確認できた。

20

【0169】

表1より、焼結体格子体積が 64.20^3 以下の場合において、Caを含むコンデンサ試料(試料番号10~試料番号14)は、Caを含まないコンデンサ試料(試料番号8および試料番号9)に比べて、高温負荷寿命が良好であることが確認できた。

【0170】

試料番号21では、炭酸バリウム、炭酸カルシウムおよび二酸化チタンを混合して、仮焼きしたため、チタン酸バリウムカルシウムの他、チタン酸バリウムおよびチタン酸カルシウムが生成したと考えられる。試料番号21の製造方法では、チタン酸バリウムの生成割合が高い。また、チタン酸バリウムの焼結体格子体積は一般的に $64.38^3 \sim 64.41^3$ である。このため、試料番号21の焼結体格子体積が 64.33^3 より大きくなったと考えられる。

30

【0171】

また、試料番号22では、チタン酸バリウムに対して、炭酸カルシウムとともに、MnO、 Y_2O_3 および V_2O_5 等の添加物を添加したため、Caが十分に固溶せず、添加物との競合の結果、BサイトのTiをCaが置換したと考えられる。この結果、試料番号22では焼結体格子体積が 64.33^3 より大きくなったと考えられる。

【0172】

試料番号23では、反応温度が低かったため、Caが十分に固溶しなかったと考えられる。この結果、試料番号23で測定された焼結体格子体積は、主にチタン酸バリウムの焼結体格子体積($64.38^3 \sim 64.41^3$)に依るものとなり、焼結体格子体積が 64.33^3 より大きくなったと考えられる。

40

【0173】

試料番号24では、水酸化バリウム、水酸化カルシウムおよび二酸化チタンを用いて液相法により母材を得たため、チタン酸バリウムカルシウムの他、チタン酸バリウムおよびチタン酸カルシウムが生成したと考えられる。試料番号23の製造方法では、チタン酸バリウムの生成割合が高い。また、チタン酸バリウムの焼結体格子体積は一般的に $64.38^3 \sim 64.41^3$ である。このため、試料番号24の焼結体格子体積が 64.33^3 より大きくなったと考えられる。

50

【 0 1 7 4 】

試料番号 2 5 では、C a と T i を先に反応させたことにより、C a が十分にチタン酸バリウムに固溶することができなかったと考えられる。、この結果、焼結体格子体積は、主にチタン酸バリウムの焼結体格子体積 (6 4 . 3 8 ³ ~ 6 4 . 4 1 ³) に依るものとなったため、焼結体格子体積が 6 4 . 3 3 ³ より大きくなったと考えられる。

【 符号の説明 】

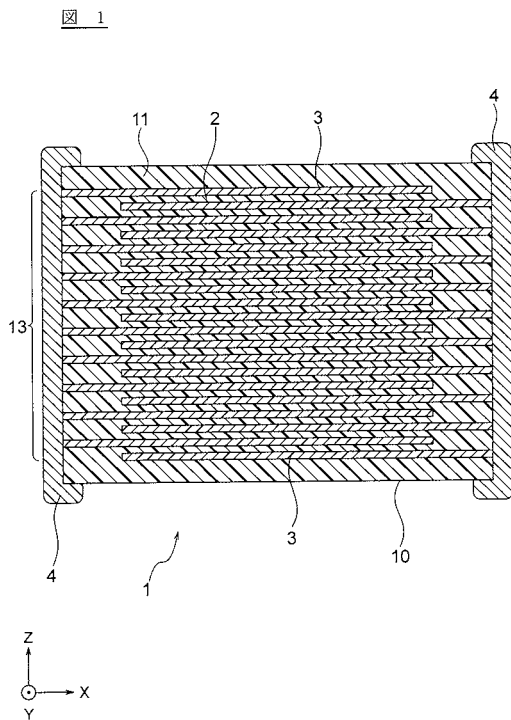
【 0 1 7 5 】

- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 1 0 ... コンデンサ素子本体
- 1 0 a ... コンデンサ素子本体の上面
- 1 1 ... 外層領域
- 1 3 ... 内層領域
- 2 ... 内層誘電体層
- 2 a ... 母材
- 2 0 a ... プレスされた母材の上面
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極
- 3 0 ... 樹脂
- 3 0 a ... 樹脂の上面
- 4 0 ... 金型
- 4 0 a ... 金型の上表面
- 4 2 ... キャビティ
- 4 4 ... 板

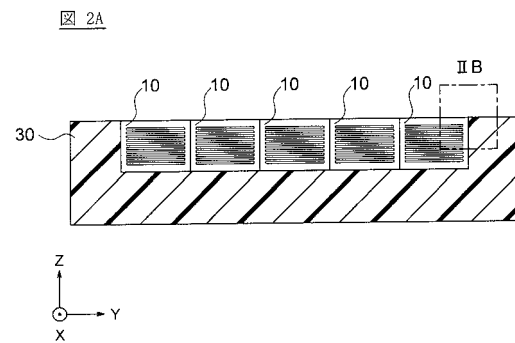
10

20

【 図 1 】

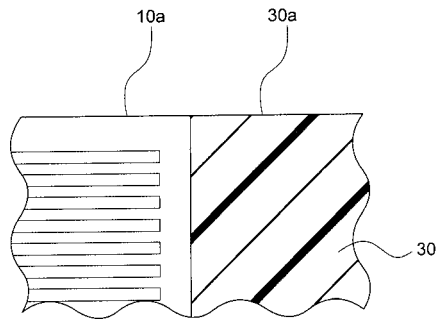


【 図 2 A 】



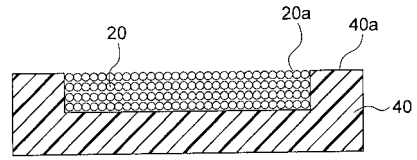
【 図 2 B 】

図 2B



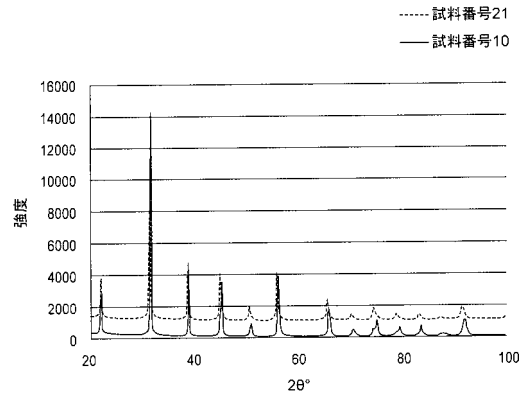
【 図 3 B 】

図 3B



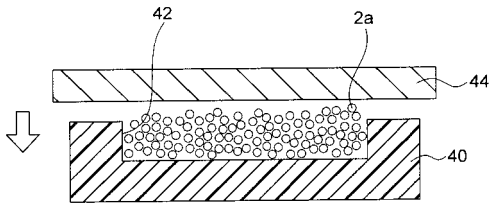
【 図 4 A 】

図 4A



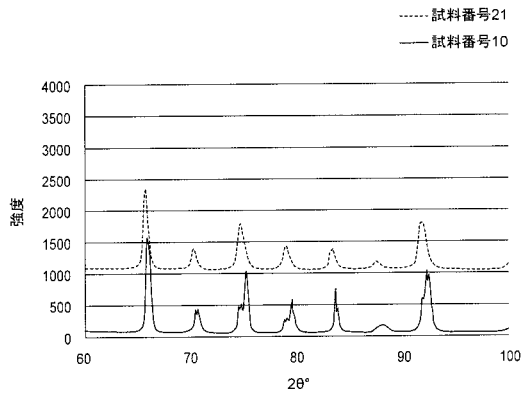
【 図 3 A 】

図 3A



【 図 4 B 】

図 4B



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G 4/30 3 0 1 E

Fターム(参考) 5E082 AB03 BC19 EE04 EE23 EE35 FF05 FG04 FG26 FG46 FG54
5G303 AA01 AB14 BA12 CA01 CB03 CB06 CB32 CB35 CB39 CD01
CD04 DA02 DA05