

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5018604号
(P5018604)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl.		F I	
CO4B 35/468	(2006.01)	CO4B 35/46	D
HO1B 3/12	(2006.01)	HO1B 3/12	303
HO1G 4/12	(2006.01)	HO1G 4/12	358
HO1G 4/30	(2006.01)	HO1G 4/30	301E

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-94143 (P2008-94143)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成20年3月31日 (2008.3.31)		T D K株式会社
(65) 公開番号	特開2009-242213 (P2009-242213A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成21年10月22日 (2009.10.22)	(74) 代理人	110001494
審査請求日	平成22年12月9日 (2010.12.9)		前田・鈴木国際特許業務法人
		(74) 代理人	100097180
			弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	▲高▼野 弘介
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K株式会社内
		(72) 発明者	宮内 真理
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K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】

チタン酸バリウムを含む主成分と、
MgOを含む第1副成分と、
SiO₂系の焼結助剤を含む第2副成分と、
V₂O₅、Nb₂O₅およびWO₃の少なくとも一つを含む第3副成分と、
R^Aの酸化物(ただし、R^Aは、Tb、GdおよびDyから選ばれる少なくとも1種)を含む第4A副成分と、
R^Bの酸化物(ただし、R^Bは、Ho、YおよびYbから選ばれる少なくとも1種)を含む第4B副成分と、
MnOまたはCr₂O₃を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：1.8～3.2モル、

第2副成分：1～4モル、

第3副成分：0.01～0.15モル、

第4A副成分：1.9～4モル、

第4B副成分：0.01～1モル、

第5副成分：0.05～0.7モルであり、

前記R^Bの酸化物に対するR^Aの酸化物のモル比をR^A/R^Bと表した場合、R^A/R

^Bが5.8～5.6であり、
平均結晶粒径が0.2 μm以下である誘電体磁器組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層と、内部電極層とを有する電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、たとえば積層セラミックコンデンサの誘電体層などとして用いられる誘電体磁器組成物と、その誘電体磁器組成物を誘電体層として用いる電子部品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電子部品の一例である積層セラミックコンデンサは、たとえば、所定の誘電体磁器組成物からなるセラミックグリーンシートと、所定パターンの内部電極層とを交互に重ね、その後一体化して得られるグリーンチップを、同時焼成して製造される。積層セラミックコンデンサの内部電極層は、焼成によりセラミック誘電体と一体化されるために、セラミック誘電体と反応しないような材料を選択する必要がある。このため、内部電極層を構成する材料として、従来では白金やパラジウムなどの高価な貴金属を用いることを余儀なくされていた。

【0003】

20

しかしながら、近年ではニッケルや銅などの安価な卑金属を用いることができる誘電体磁器組成物が開発され、大幅なコストダウンが実現した。

【0004】

近年、電子回路の高密度化に伴う電子部品の小型化に対する要求は高く、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化が急速に進んでいる。それに伴い、積層セラミックコンデンサにおける1層あたりの誘電体層の薄層化が進み、薄層化してもコンデンサとしての信頼性を維持できる誘電体磁器組成物が求められている。特に、高い定格電圧で使用される中耐圧用コンデンサの小型化、大容量化には、誘電体磁器組成物に対して非常に高い信頼性が要求される。

【0005】

30

また、強誘電性を示すチタン酸バリウムを主成分とする誘電体磁器組成物を使用した積層セラミックコンデンサにおいては、電界を印加した際に、機械的歪みが発生するという電歪現象を伴う。この電歪現象による振動により発生する振動音は、人に不快な音域の場合もあり、対策が必要とされている。

【0006】

従来、内部電極を構成する材料として卑金属を用いることができ、しかも静電容量の温度変化がEIA規格のX7R特性(-55～125℃、C=±15%以内)を満足する技術として、本出願人は、特許文献1などに開示されている誘電体磁器組成物を提案した。しかし、この技術は、容量温度特性を重視するため、比較的イオン半径の小さな希土類元素がイオン半径の大きな希土類元素よりも多く添加されている。そのため、中耐圧用コンデンサの小型、大容量化に伴う高信頼性には不十分であった。さらに、比誘電率が2000と大きく、電歪現象を伴う課題を有していた。

40

【0007】

また、X7R特性を満足する別の技術として、たとえば特許文献2または3に開示されている誘電体磁器組成物も知られている。

【0008】

このような誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムに、ScおよびYの少なくとも1種の希土類元素の酸化物と、Gd、TbおよびDyの少なくとも1種の希土類元素の酸化物とが添加されたものである。すなわち特許文献2に開示されている技術は、チタン酸バリウムに対し、任意に分けられた2つの元素群からそれぞれ選ばれる少なくとも2種類の希

50

土類元素の酸化物を添加することにより、E I A規格のX 7 R特性を満足させ、しかも絶縁抵抗の加速寿命の向上を図ろうとするものである。

【0009】

しかしながら、特許文献2に開示された技術においては、希土類の添加量が少ないなどの理由から、比誘電率が3000以上と大きく、高い電界では電歪現象が現れる可能性が大きい。

【0010】

また、特許文献3には、複数の希土類元素を、チタン酸バリウムに対して添加した誘電体磁器組成物が開示されている。しかしながら、特許文献3においては、希土類元素をイオン半径の大小により2つの元素群に分けるという発明思想は何ら開示されていない。

したがって、特許文献2と同様、比誘電率が大きく、電歪現象を伴う課題を有している。

【特許文献1】特許第3091192号

【特許文献2】特許第3039417号

【特許文献3】特許第3064918号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、優れた高温負荷寿命および容量温度特性を有するとともに、電歪現象が抑制された誘電体磁器組成物を提供することである。また、本発明は、このような誘電体磁器組成物を用いて製造され、信頼性が高められ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も目的とする。特に定格電圧の高い中耐圧用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を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、チタン酸バリウムと、特定の副成分とを有し、さらに、イオン半径の大きい希土類元素と、イオン半径の小さい希土類元素が特定の割合で含有する誘電体磁器組成物が、高温負荷寿命の向上、容量温度特性の向上および電歪現象の抑制に効果的であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】

すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物は、
チタン酸バリウムを含む主成分と、
MgOを含む第1副成分と、
SiO₂系の焼結助剤を含む第2副成分と、
V₂O₅、Nb₂O₅およびWO₃の少なくとも一つを含む第3副成分と、
R^Aの酸化物(ただし、R^Aは、Tb、GdおよびDyから選ばれる少なくとも1種)を含む第4A副成分と、
R^Bの酸化物(ただし、R^Bは、Ho、YおよびYbから選ばれる少なくとも1種)を含む第4B副成分と、
MnOまたはCr₂O₃を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：1.8～3.2モル、

第2副成分：1～4モル、

第3副成分：0.01～0.15モル、

第4A副成分：1.9～4モル、

第4B副成分：0.01～1モル、

第5副成分：0.05～0.7モルであり、

前記R^Bの酸化物に対するR^Aの酸化物のモル比をR^A/R^Bと表した場合、R^A/R

10

20

30

40

50

$B > 2$ である。

【0014】

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磁器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。

【0015】

また、本発明に係る電子部品は、定格電圧が16V以上の積層セラミックコンデンサに特に適している。

10

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る誘電体磁器組成物は、イオン半径の大きな希土類元素と、イオン半径の小さな希土類元素を、特定の割合で含有することで、しかも、結晶粒子径を小さく維持することで、高温負荷寿命、容量温度特性および破壊電圧特性が向上し、電歪現象が抑制されるという効果を有する。

【0017】

その理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

【0018】

チタン酸バリウム粒子を含む誘電体磁器組成物において、希土類元素をはじめ、添加物を多く含有するほど電歪は低下する。

20

【0019】

これは、誘電体磁器組成物中に占めるチタン酸バリウムの割合が低いほど、比誘電率が低下するため、電界を印加してもその影響を受けにくく、電歪現象が抑制されるためであると考えられる。

【0020】

また、高温負荷寿命に関しては、イオン半径の大きい希土類元素が、イオン半径の小さい希土類元素よりも多く誘電体磁器組成物に添加される場合に良好な値を示す。

【0021】

これは、希土類元素のチタン酸バリウムへの固溶性に起因すると考えられる。

30

イオン半径の大きな希土類元素は、チタン酸バリウム粒子への固溶性が大きく、希土類元素がチタン酸バリウム粒子の内部の深い部分にまで分布すると予想される。そのため、希土類元素や、添加物元素、特にアルカリ土類元素の偏析が減少し、高温負荷寿命などの信頼性は向上すると考えられる。

【0022】

しかし、イオン半径の大きい希土類元素が過剰に含有される場合には、容量温度特性は悪化する傾向にある。

【0023】

そこで発明者等は、イオン半径の大きい希土類元素を多く含有させると共に、イオン半径が小さい希土類元素を、イオン半径が大きい希土類元素に対して、特定の割合で添加するという発明に到達したのである。

40

この方法により、イオン半径の小さな希土類が、イオン半径の大きな希土類元素の過剰の固溶を抑制しているものと考えられる。

【0024】

本発明においては、このような方法をとることにより、イオン半径の大きな希土類元素とイオン半径の小さな希土類元素を特定の割合で誘電体磁器組成物に含有させることで、高温負荷寿命および容量温度特性が良好で、電歪現象が抑制された誘電体磁器組成物を得ることができると考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

50

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0026】

積層セラミックコンデンサ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。

【0027】

図1に示すように、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

10

【0028】

誘電体2の厚みは、コンデンサの容量設計に合わせて任意に変更できるが、本発明の効果が発揮されるのは、誘電体層2の厚さは、一層あたり、好ましくは5 μ m以下、特に4 μ m以下である。厚さの下限は、通常、0.5 μ m程度である。なお、誘電体層2の積層数は、通常2~1000程度とする。

【0029】

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。

20

誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層してある積層体の積層方向の両端部には、誘電体層2と同様な誘電体で構成してあり、誘電体層2よりも厚い外層32が積層してある。外層32は、誘電体層2および内部電極層3を外側から保護する。

【0030】

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。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が、通常、0.5~5 μ m、特に0.5~2.5 μ m程度であることが好ましい。

30

【0031】

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。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が、通常、10~50 μ m程度であることが好ましい。

【0032】

誘電体層2は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。

40

本発明に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウム(好ましくは、組成式 $Ba_m TiO_{2+m}$ で表され、mが0.995~1.010であり、BaとTiとの比が0.995 Ba / Ti 1.010である)を含む主成分を有する。

【0033】

本発明の誘電体磁器組成物において、前記主成分100モルに対する第1副成分(MgO)の比率は、1.8~3.2モルであり、好ましくは2.2~2.8モルである。

【0034】

第1副成分は、比誘電率および電歪を低下させる効果を有し、第1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り、電歪が上昇する傾向にある。また、第1副成分の含有量が多すぎても少なすぎても容量温度特性および高温負荷寿命が悪化する傾向に

50

ある。

【0035】

本発明の誘電体磁器組成物において、前記主成分100モルに対する第2副成分（焼結助剤）の比率は、1～4モルであり、好ましくは2～3モルである。第2副成分の含有量が少ない場合には、焼結性が悪化する傾向にある。第2副成分の含有量が多すぎても少なすぎても容量温度特性および高温負荷寿命が悪化する傾向にある。

【0036】

前記第2副成分は、 SiO_2 系の焼結助剤であることが好ましい。この場合に、前記焼結助剤が、 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$ （ただし、 $x = 0.8 \sim 1.2$ ）であることがより好ましい。また、 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$ における x は、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、主成分に含まれるチタン酸バリウムと反応して誘電体特性を悪化させてしまう傾向にある。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傾向にある。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。

10

【0037】

本発明の誘電体磁器組成物において、前記主成分100モルに対する第3副成分の比率は、0.01～0.15モルであり、好ましくは0.05～0.12モルである。第3副成分は、電歪を低下させる効果を示し、第3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り、電歪が上昇する傾向にある。また、第3副成分の含有量が多すぎても少なすぎても高温負荷寿命が悪化する傾向にある。

20

【0038】

前記第3副成分は V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選ばれる少なくとも1種であり、高温負荷寿命の観点から、好ましくは V_2O_5 である。

【0039】

本発明の誘電体磁器組成物において、前記主成分100モルに対する第4A副成分（ R^A の酸化物）の比率は、1.9～4モルであり、好ましくは2.2～3.5モルである。

【0040】

第4A副成分は、比誘電率および電歪を低下させる効果を示し、第4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り、電歪が上昇する傾向にある。また、第4A副成分の含有量が多すぎても少なすぎても容量温度特性が悪化する傾向にあり、第4A副成分が多すぎると高温負荷寿命が悪化する傾向にある。

30

【0041】

前記第4A副成分の R^A は、Tb、GdおよびDyから選ばれる少なくとも1種であり、温度特性および高温負荷寿命の観点から、好ましくはDyである。

【0042】

本発明の誘電体磁器組成物において、前記主成分100モルに対する第4B副成分（ R^B の酸化物）の比率は、0.01～1モルであり、好ましくは0.05～0.5モルである。第4B副成分は、電歪を低下させる効果を示し、第4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り、電歪が上昇する傾向にある。また、第4B副成分の含有量が少なすぎると、容量温度特性が悪化する傾向にあり、多すぎると、高温負荷寿命が悪化する傾向にある。

40

【0043】

前記第4B副成分の R^B は、Ho、YおよびYbから選ばれる少なくとも1種であり、温度特性および高温負荷寿命の観点から、好ましくはHoである。

【0044】

本発明の誘電体磁器組成物において、前記主成分100モルに対する第5副成分の比率は、0.05～0.7モルであり、好ましくは0.1～0.4モルである。第5副成分は、電歪を低下させ、破壊電圧を上昇させる効果を示し、第5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り、電歪が上昇し、破壊電圧が低下する傾向にある。また、第5副成分の含有量が多すぎても少なすぎても容量温度特性および高温負荷寿命が悪

50

化する傾向にある。

【0045】

前記第5副成分は MnO または Cr_2O_3 であるが、耐還元性の観点から、好ましくは MnO である。

【0046】

本発明の誘電体磁器組成物において、前記 R^B の酸化物に対する R^A の酸化物のモル比を R^A/R^B と表した場合、 R^A/R^B は2より大きく、好ましくは、5.8~56である。 R^A/R^B が小さいと、容量温度特性、高温負荷寿命および電歪が悪化する傾向にある。

【0047】

本発明の誘電体磁器組成物における平均結晶粒径は、 $0.2\mu m$ 以下であり、好ましくは $0.1\sim 0.2\mu m$ である。結晶粒径が大きすぎると、電歪が高くなる傾向にあり、小さすぎると、容量温度変化率や高温負荷寿命が悪化する傾向にある。

【0048】

本発明の誘電体磁器組成物における原料粒径は、 $0.05\sim 0.20\mu m$ であり、好ましくは $0.08\sim 0.15\mu m$ である。

【0049】

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。

【0050】

なお、 Ca 、 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 $BaTiO_3$ [例えば $(Ba, Sr)TiO_3$]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。

【0051】

積層セラミックコンデンサ1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。

【0052】

まず、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体磁器組成物粉末を準備し、これを塗料化して、誘電体層用ペーストを調整する。

【0053】

誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物粉末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。

【0054】

誘電体磁器組成物粉末としては、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もできる。誘電体磁器組成物粉末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。

【0055】

塗料化する前の状態で、誘電体磁器組成物粉末の粒径は、平均粒径 $0.05\sim 0.2\mu m$ 程度である。

【0056】

10

20

30

40

50

なお、本実施形態では、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体磁器組成物粉末の副成分を予め仮焼きし、仮焼き後の原料を主成分原料に添加してもよい。仮焼きする誘電体磁器組成物粉末の副成分は、第1～5副成分すべてでもよいし、第4Aおよび第4B成分のみでもよい。また、仮焼きをしなくてもよい。

【0057】

上記の誘電体磁器組成物粉末の仮焼きの温度は好ましくは700～1100である

【0058】

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。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。

【0059】

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、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

【0060】

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。

【0061】

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。

【0062】

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1～5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。

【0063】

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。

【0064】

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。

【0065】

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、内部電極層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、

【0066】

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、焼成雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とすることが好ましく、還元性雰囲気における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好ましい。

【0067】

グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層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} ～ 10^{-12} Pa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、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

10

20

30

40

50

。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。

【0068】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400 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。

【0069】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは50～1000 /時間、温度保持時間を好ましくは0.5～8時間、冷却速度を好ましくは50～1000 /時間とする。また、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好ましい。

10

【0070】

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。

【0071】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-7} ～ 10^{-8} Pa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。

【0072】

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が生じやすくなる。

20

【0073】

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、冷却速度を好ましくは50～500 /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。

【0074】

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、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。

30

【0075】

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。

【0076】

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。

【0077】

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。

40

【0078】

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。

【実施例】

【0079】

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。

50

【0080】

実施例 1

それぞれ粒径 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の主成分原料および副成分原料を用意した。MgO および MnO の原料には炭酸塩を用い、他の原料には酸化物を用いた。また、第 2 副成分の原料には、 $(\text{Ba}_{0.6} \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ を用いた。 $(\text{Ba}_{0.6} \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ は、 BaCO_3 、 CaCO_3 および SiO_2 とを、3 : 2 : 5 の割合で配合したものを、ボールミルにより 10 ~ 24 時間湿式混合し、乾燥後、1150 で空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより 50 ~ 100 時間湿式粉碎することにより製造した。これらの原料を、焼成後の組成が表 1 に示すものとなるように配合して、ボールミルにより 10 ~ 24 時湿式混合し、乾燥して誘電体原料を得た。

10

各試料の主成分原料および副成分原料の原料粒径および含有量は表 1 および表 2 に示すとおりである。なお、原料粒径は比表面積から算出した。

【0081】

得られた誘電体原料 100 重量部と、ブチラール樹脂 3 ~ 6 重量部と、プロパノール 30 ~ 50 重量部と、キシレン 10 ~ 30 重量部とをボールミルで混合し、ペースト化して誘電体層用ペーストを得た。

【0082】

平均粒径 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の Ni 粒子 100 重量部と、有機ビヒクル 30 ~ 50 重量部と、ブチルカルビトール 5 ~ 15 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得た。

20

【0083】

得られた誘電体層用ペーストを用いて PET フィルム上にグリーンシートを形成した。この上に内部電極用ペーストを印刷した後、PET フィルムからシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート（内部電極層用ペーストを印刷しないもの）とを積層、圧着して、グリーンチップを得た。

【0084】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記条件にて行って、積層セラミック焼成体を得た。

【0085】

脱バインダ処理条件は、昇温速度：25 ~ 50 / 時間、保持温度：220 ~ 300、温度保持時間：5 ~ 10 時間、雰囲気：空気中とした。

30

【0086】

焼成条件は、昇温速度：200 ~ 600 / 時間、保持温度：1220 ~ 1300、温度保持時間：2 時間、冷却速度：200 ~ 600 / 時間、雰囲気ガス：加湿した $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス（酸素分圧： 10^{-13}Pa ）とした。

【0087】

アニール条件は、保持温度：900 ~ 1100、温度保持時間：1 ~ 5 時間、冷却速度：100 ~ 300 / 時間、雰囲気ガス：加湿した N_2 ガス（酸素分圧： 10^{-7}Pa ）とした。なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を 10 ~ 35 としたウェッターを用いた。

40

【0088】

次いで、得られた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、外部電極として In - Ga を塗布し、図 1 に示す積層セラミックコンデンサのサンプルを得た。

【0089】

得られたコンデンササンプルのサイズは、 $3.2 \text{mm} \times 1.6 \text{mm} \times 0.6 \text{mm}$ であり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は 4、1 層あたりの誘電体層の厚み（層間厚み）は約 $3 \mu\text{m}$ であり、内部電極層の厚さは $1.0 \mu\text{m}$ であった。各サンプルについて下記特性の評価を行った結果を表 1 ~ 表 4 に示す。

【0090】

50

なお、表3については、MnOの含有量、表4および表5については、焼結助剤の含有量の比較のため、表1および表2の各試料の結果を並べ換えたものであり、表1および表2の試料番号は、表3および表4に対応している。

【0091】

比誘電率 (s)

コンデンサのサンプルに対し、基準温度25において、デジタルLCRメータ(YHP社製4274A)にて、周波数1kHz、入力信号レベル(測定電圧)1Vrmsの条件下で、静電容量を測定した。そして、得られた静電容量から、比誘電率(単位なし)を算出した。

【0092】

静電容量の温度特性

コンデンサのサンプルに対し、デジタルLCRメータ(YHP社製4274A)にて、周波数1kHz、入力信号レベル(測定電圧)1Vrmsの条件下で、静電容量を測定し、基準温度を25としたとき、-55~125の温度範囲内で、温度に対する静電容量変化率(C/C)がEIA規格のX7R特性を満足するかどうかを調べ、満足する場合をOK、満足しない場合をNGとした。

【0093】

高温負荷寿命(絶縁抵抗の加速寿命)

コンデンサのサンプルに対し、185で48V/μmの直流電圧の印加状態に保持することにより、高温負荷寿命を測定した。この高温負荷寿命は、誘電体層を薄層化する際に特に重要となるものである。本実施例では印加開始から抵抗が一桁落ちるまでの時間を寿命と定義し、これを10個のコンデンササンプルに対して行い、その平均寿命時間を算出した。本実施例では、20時間以上を良好とした。

【0094】

破壊電圧

コンデンサのサンプルに対し、直流電圧を昇温速度100V/sec.で印加し、10mAの漏洩電流を検知するか、または素子の破壊時の電圧(破壊電圧、単位はV/μm)を測定した。本実施例では、破壊電圧は、10個のコンデンササンプルを用いて測定した値の平均値とした。本実施例では、200V/μm以上を良好とした。

【0095】

電圧印加による電歪量

まず、コンデンサ試料を、所定パターンの電極がプリントしてあるガラスエポキシ基板にハンダ付けすることにより固定した。次いで、基板に固定したコンデンサ試料に対して、AC:10Vrms/μm、周波数:3kHzの条件で電圧を印加し、電圧印加時におけるコンデンサ試料表面の振動幅を測定し、その一層あたりの変化量[ppm]を算出し、電歪量とした。

【0096】

なお、コンデンサ試料表面の振動幅の測定には、レーザードップラー振動計を使用した。また、本実施例では、10個のコンデンサ試料を用いて測定した値の平均値を電歪量とした。本実施例では、50ppm以下を良好とした。

【0097】

誘電体粒子の平均結晶粒径

誘電体粒子の平均結晶粒径の測定方法としては、まず、得られたコンデンサ試料を内部電極に垂直な面で切断し、その切断面を研磨した。そして、その研磨面にケミカルエッチングを施し、その後、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察を行い、コード法により誘電体粒子の形状を球と仮定して算出した。

【0098】

10

20

30

40

【表 1】

No	原料 粒径 [μm]	結晶 粒径 [μm]	BaTiO ₃		R ^A の酸化物		R ^B の酸化物		MnO		MgO		V ₂ O ₅		焼結助剤 種類	含有量 [mol]	R ^A /R ^B	誘電率 (ε s)	温度 特性 (XTR)	高温負荷 寿命 [h]	破壊 電圧 [V/μm]	電歪 [ppm]
			含有量 [mol]	種類	含有量 [mol]	種類	含有量 [mol]	種類	含有量 [mol]	種類	含有量 [mol]	種類										
* 1	0.11	0.17	100	Dy2	* 1.8	Ho2	0.05	0.17	2.8	0.1	BCG	2.55	36.0	1200	NG	23.2	227	49				
2	0.12	0.16	100	Dy2	1.9	Ho2	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.5	38.0	1090	OK	25.2	255	45				
3	0.11	0.15	100	Dy2	2.4	Ho2	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	48.0	900	OK	32.3	259	33				
4	0.10	0.14	100	Dy2	2.8	Ho2	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	56.0	920	OK	30.1	251	34				
5	0.08	0.13	100	Dy2	3.2	Ho2	0.05	0.2	2.7	0.10	BCG	2.7	64.0	900	OK	25.8	265	33				
6	0.10	0.14	100	Dy2	3.8	Ho2	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	76.0	880	OK	23.7	264	32				
7	0.11	0.15	100	Dy2	4.0	Ho2	0.05	0.23	2.7	0.10	BCG	3	80.0	850	OK	21.5	260	31				
* 8	0.12	0.19	100	Dy2	* 4.2	Ho2	0.05	0.16	2.8	0.10	BCG	2.55	84.0	810	NG	* 18.9	219	29				
* 9	0.09	0.17	100	Dy2	2.5	Ho2	* 0.00	0.17	2.9	0.10	BCG	3.6	* 0.0	910	NG	23.7	245	34				
10	0.12	0.17	100	Dy2	2.6	Ho2	0.01	0.17	2.7	0.10	BCG	1.00	260.0	920	OK	25.0	230	34				
11	0.11	0.16	100	Dy2	2.6	Ho2	0.07	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	37.1	910	OK	28.0	241	34				
12	0.10	0.18	100	Dy2	2.6	Ho2	0.20	0.10	2.7	0.10	BCG	2.55	13.0	900	OK	30.1	220	33				
13	0.08	0.16	100	Dy2	2.6	Ho2	0.60	0.17	2.7	0.10	BCG	2.30	4.3	885	OK	25.8	241	32				
14	0.10	0.14	100	Dy2	2.6	Ho2	0.80	0.05	2.7	0.10	BCG	2.55	3.3	870	OK	28.0	251	32				
15	0.11	0.13	100	Dy2	2.6	Ho2	1.00	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	2.6	860	OK	30.1	252	31				
* 16	0.10	0.16	100	Dy2	2.6	Ho2	* 2.00	0.32	2.9	0.10	BCG	2.55	* 1.3	750	OK	* 15.2	256	26				
* 17	0.13	0.19	100	Dy2	2.5	Ho2	0.10	*0.01	2.6	0.05	BCG	3.1	25.0	910	NG	* 6.5	221	34				
* 18	0.15	0.19	100	Dy2	2.5	Ho2	0.10	*0.8	2.6	0.05	BCG	2.55	25.0	920	NG	* 6.5	215	34				
* 19	0.10	*0.30	100	Dy2	2.3	Ho2	0.01	0.17	* 1.5	0.04	BCG	2.55	230.0	1700	NG	* 8.6	* 150	* 74				
20	0.08	0.20	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.17	1.8	0.10	BCG	2.00	43.3	1200	OK	20.2	210	49				
21	0.08	0.20	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.17	2.0	0.10	BCG	2.00	43.3	1200	OK	21.5	210	49				
22	0.11	0.19	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.3	2.2	0.10	BCG	2.55	43.3	1150	OK	23.7	217	46				
23	0.10	0.17	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.17	2.4	0.10	BCG	2.55	43.3	1000	OK	30.1	234	38				
24	0.08	0.16	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.34	2.6	0.10	BCG	2.40	43.3	920	OK	32.3	241	34				
25	0.07	0.14	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.17	2.8	0.10	BCG	2.55	43.3	890	OK	25.8	261	33				
26	0.05	0.10	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.70	3.2	0.10	BCG	4.00	43.3	850	OK	23.7	270	31				
* 27	0.11	0.15	100	Dy2	2.3	Ho2	0.01	0.2	* 3.5	0.04	BCG	2.55	230.0	800	NG	* 6.5	261	28				

表1

【 0 0 9 9 】

10

20

30

40

【表 2】

No	原料 粒径 [μm]	結晶 粒径 [μm]	BaTiO ₃ 含有量 [mol]	R ^A の酸化物 種類	R ^A の酸化物 含有量 [mol]	R ^B の酸化物 種類	R ^B の酸化物 含有量 [mol]	MnO 含有量 [mol]	MgO 含有量 [mol]	V ₂ O ₅ 含有量 [mol]	焼結助剤 種類	焼結助剤 含有量 [mol]	R ^A /R ^B	誘電率 (εs)	温度 特性 (X7R)	高温負荷 寿命 [h]	破壊 電圧 [V/μm]	電歪 [ppm]
* 28	0.12	0.17	100	Dy2	2.7	He2	0.05	0.24	2.6	* 0.00	BCG	3.6	54.0	1000	OK	* 4.3	255	38
29	0.11	0.16	100	Dy2	2.3	He2	0.40	0.17	2.8	0.01	BCG	2.55	5.8	1010	OK	23.7	255	39
30	0.12	0.17	100	Dy2	2.3	He2	0.40	0.36	2.8	0.05	BCG	2.4	5.8	1000	OK	25.8	251	38
31	0.13	0.18	100	Dy2	2.4	He2	0.40	0.17	2.8	0.10	BCG	3.5	6.0	970	OK	32.3	241	37
32	0.08	0.13	100	Dy2	2.6	He2	0.06	0.2	2.8	0.14	BCG	2.55	43.3	890	OK	25.8	253	33
* 33	0.12	0.18	100	Dy2	2.7	He2	0.05	0.17	2.6	* 0.20	BCG	2.55	54.0	800	OK	* 6.5	241	28
* 34	0.09	0.17	100	Dy2	2.4	He2	0.05	0.17	2.5	0.05	BCG	* 0.80	48.0	800	NG	* 4.3	235	28
* 35	0.10	0.18	100	Dy2	2.4	He2	0.05	0.23	2.5	0.05	BCG	* 5.00	48.0	700	NG	* 8.6	220	23
36	0.09	0.17	100	Dy2	2.3	He2	0.40	0.19	2.8	0.15	SiO2	2.00	5.8	1050	OK	28.0	241	41
* 37	0.11	0.19	100	Dy2	3.1	He2	0.10	0.2	2.7	0.05	*Li2O	2.55	31.0	910	NG	* 1.0	200	33.72
38	0.12	0.17	100	Tb2	2.8	He2	0.07	0.1	2.8	0.05	BCG	2.55	40.0	900	OK	30.1	237	33
39	0.11	0.15	100	Gd2	2.8	He2	0.07	0.12	2.8	0.05	BCG	3.2	40.0	910	OK	28.0	231	34
40	0.09	0.17	100	Dy2	2.8	Y2	0.07	0.31	2.8	0.05	BCG	2.55	40.0	920	OK	23.7	232	34
41	0.11	0.17	100	Dy2	2.8	Yb2	0.07	0.17	2.8	0.05	BCG	2.55	40.0	930	OK	21.5	230	35
* 42	0.20	*0.25	100	Dy2	2.4	He2	0.05	0.17	2.6	0.05	BCG	2.55	48.0	1800	NG	* 8.6	* 180	* 79
* 43	0.06	*0.09	100	Dy2	2.4	He2	0.05	0.17	2.5	0.05	BCG	2.55	48.0	500	NG	* 8.6	271	13

表2

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

【表 3】

表3

No	原料 粒径 [μm]	結晶 粒径 [μm]	BaTiO ₃ 含有量 [mol]	R ^A の酸化物		R ^B の酸化物		MnO 含有量 [mol]	MgO 含有量 [mol]	V ₂ O ₅ 含有量 [mol]	焼結助剤		R ^A /R ^B	誘電率 (εs)	温度 特性 (XTR)	高温負荷 寿命 [h]	破壊 電圧 [V/μm]	電歪 [ppm]
				種類	含有量 [mol]	種類	含有量 [mol]				種類	含有量 [mol]						
* 17	0.13	0.19	100	Dy2	2.5	Ho2	0.10	*0.01	2.6	0.05	BCG	3.1	25.0	910	NG	* 6.5	221	34
14	0.10	0.14	100	Dy2	2.6	Ho2	0.80	0.05	2.7	0.10	BCG	2.55	3.3	870	OK	28.0	251	32
12	0.10	0.18	100	Dy2	2.6	Ho2	0.20	0.10	2.7	0.10	BCG	2.55	13.0	900	OK	30.1	220	33
2	0.12	0.16	100	Dy2	2.0	Ho2	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.5	40.0	1050	OK	28.0	262	41
3	0.11	0.15	100	Dy2	2.4	Ho2	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	48.0	900	OK	32.3	259	33
4	0.10	0.14	100	Dy2	2.8	Ho2	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	56.0	920	OK	30.1	251	34
6	0.10	0.14	100	Dy2	3.8	Ho2	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	76.0	880	OK	23.7	264	32
10	0.12	0.17	100	Dy2	2.6	Ho2	0.01	0.17	2.7	0.10	BCG	1.00	260.0	920	OK	25.0	230	34
11	0.11	0.16	100	Dy2	2.6	Ho2	0.07	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	37.1	910	OK	28.0	241	34
13	0.08	0.16	100	Dy2	2.6	Ho2	0.80	0.17	2.7	0.10	BCG	2.30	4.3	885	OK	25.8	241	32
15	0.11	0.13	100	Dy2	2.6	Ho2	1.00	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	2.6	860	OK	30.1	252	31
20	0.08	0.20	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.17	1.8	0.10	BCG	2.00	43.3	1200	OK	20.2	210	49
21	0.08	0.20	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.17	2.0	0.10	BCG	2.00	43.3	1200	OK	21.5	210	49
23	0.10	0.17	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.17	2.4	0.10	BCG	2.55	43.3	1000	OK	30.1	234	38
25	0.07	0.14	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.17	2.8	0.10	BCG	2.55	43.3	890	OK	25.8	261	33
29	0.11	0.16	100	Dy2	2.3	Ho2	0.40	0.17	2.8	0.01	BCG	2.55	5.8	1010	OK	23.7	255	39
31	0.13	0.18	100	Dy2	2.4	Ho2	0.40	0.17	2.8	0.10	BCG	3.5	6.0	970	OK	32.3	241	37
5	0.08	0.13	100	Dy2	3.2	Ho2	0.05	0.2	2.7	0.10	BCG	2.7	64.0	900	OK	25.8	265	33
32	0.08	0.13	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.2	2.8	0.14	BCG	2.55	43.3	890	OK	25.8	253	33
7	0.11	0.15	100	Dy2	4.0	Ho2	0.05	0.23	2.7	0.10	BCG	3	80.0	850	OK	21.5	260	31
22	0.11	0.19	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.3	2.2	0.10	BCG	2.55	43.3	1150	OK	23.7	217	46
24	0.08	0.16	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.34	2.6	0.10	BCG	2.40	43.3	920	OK	32.3	241	34
30	0.12	0.17	100	Dy2	2.3	Ho2	0.40	0.36	2.8	0.05	BCG	2.4	5.8	1000	OK	25.8	251	38
26	0.05	0.10	100	Dy2	2.6	Ho2	0.06	0.70	3.2	0.10	BCG	4.00	43.3	850	OK	23.7	270	31
* 18	0.15	0.19	100	Dy2	2.5	Ho2	0.10	*0.8	2.6	0.05	BCG	2.55	25.0	920	NG	* 6.5	215	34

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【表 4】

No	原料 粒径 [μm]	結晶 粒径 [μm]	BaTiO ₃ 含有量 [mol]	R ^A の酸化物 種類	R ^A の酸化物 含有量 [mol]	R ^B の酸化物 種類	R ^B の酸化物 含有量 [mol]	MnO 含有量 [mol]	MgO 含有量 [mol]	V ₂ O ₅ 含有量 [mol]	焼結助剤 種類	焼結助剤 含有量 [mol]	R ^A /R ^B	誘電率 (εs)	温度 特性 (X7R)	高温負荷 寿命 [h]	破壊 電圧 [V/μm]	電歪 [ppm]
	* 34	0.09	0.17	100	Dy ₂	2.4	Ho ₂	0.05	0.17	2.5	0.05	BCG	* 0.80	48.0	800	NG	* 4.3	235
10	0.12	0.17	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.01	0.17	2.7	0.10	BCG	1.00	260.0	920	OK	25.0	230	34
20	0.08	0.20	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.06	0.17	1.8	0.10	BCG	2.00	43.3	1200	OK	20.2	210	49
21	0.08	0.20	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.06	0.17	2.0	0.10	BCG	2.00	43.3	1200	OK	21.5	210	49
13	0.08	0.16	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.60	0.17	2.7	0.10	BCG	2.30	4.3	885	OK	25.8	241	32
24	0.08	0.16	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.06	0.34	2.6	0.10	BCG	2.40	43.3	920	OK	32.3	241	34
30	0.12	0.17	100	Dy ₂	2.3	Ho ₂	0.40	0.36	2.8	0.05	BCG	2.4	5.8	1000	OK	25.8	251	38
2	0.12	0.16	100	Dy ₂	2.0	Ho ₂	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.5	40.0	1050	OK	28.0	262	41
3	0.11	0.15	100	Dy ₂	2.4	Ho ₂	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	48.0	900	OK	32.3	259	33
4	0.10	0.14	100	Dy ₂	2.8	Ho ₂	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	56.0	920	OK	30.1	251	34
6	0.10	0.14	100	Dy ₂	3.8	Ho ₂	0.05	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	76.0	880	OK	23.7	264	32
11	0.11	0.16	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.07	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	37.1	910	OK	28.0	241	34
12	0.10	0.18	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.20	0.10	2.7	0.10	BCG	2.55	13.0	900	OK	30.1	220	33
14	0.10	0.14	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.80	0.05	2.7	0.10	BCG	2.55	3.3	870	OK	28.0	251	32
15	0.11	0.13	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	1.00	0.17	2.7	0.10	BCG	2.55	2.6	860	OK	30.1	252	31
22	0.11	0.19	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.06	0.3	2.2	0.10	BCG	2.55	43.3	1150	OK	23.7	217	46
23	0.10	0.17	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.06	0.17	2.4	0.10	BCG	2.55	43.3	1000	OK	30.1	234	38
25	0.07	0.14	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.06	0.17	2.8	0.10	BCG	2.55	43.3	890	OK	25.8	261	33
5	0.08	0.13	100	Dy ₂	3.2	Ho ₂	0.05	0.2	2.7	0.10	BCG	2.7	64.0	900	OK	25.8	265	33
7	0.11	0.15	100	Dy ₂	4.0	Ho ₂	0.05	0.23	2.7	0.10	BCG	3	80.0	850	OK	21.5	260	31
26	0.05	0.10	100	Dy ₂	2.6	Ho ₂	0.06	0.70	3.2	0.10	BCG	4.00	43.3	850	OK	23.7	270	31
* 35	0.10	0.18	100	Dy ₂	2.4	Ho ₂	0.05	0.23	2.5	0.05	BCG	* 5.00	48.0	700	NG	* 8.6	220	23

表4

【 0 1 0 2 】

R^Aの酸化物の効果(試料1~試料8、試料38、試料39)

表1より、試料2~試料7は、R^AがDyであり、Dy₂O₃の含有量はもちろん、結晶粒径、R^Bの酸化物の含有量、R^A/R^Bの値、MnOの含有量、MgOの含有量、V₂O₅の含有量および焼結助剤の含有量が、本発明の範囲内にある。これらの試

10

20

30

40

50

料 2 ~ 試料 7 は、 Dy_2O_3 の含有量が本発明の範囲外にある場合（試料 1 および試料 8）に比べ、容量温度特性、高温負荷寿命が良好な値を示す。

【0103】

また、 Dy_2O_3 の含有量が多いほど比誘電率および電歪が低下する傾向にある。

【0104】

さらに、表 1 および表 2 より、 R^A を Dy に代えて Tb または Gd とした場合でも Dy と同様の効果が得られることがわかる（試料 38、試料 39）。

【0105】

R^B の酸化物の効果（試料 9 ~ 試料 16、試料 40、試料 41）

表 1 より、試料 10 ~ 15 では、 R^B が Ho であり、 Ho_2O_3 の含有量はもちろん、結晶粒径、 R^A の酸化物の含有量、 R^A/R^B の値、 MnO の含有量、 MgO の含有量、 V_2O_5 の含有量および焼結助剤含有量は本発明の範囲内にある。これらの試料 10 ~ 試料 15 は、 Ho_2O_3 の含有量および R^A/R^B の値が本発明の範囲外である試料 9 および試料 16 に比べ、容量温度特性あるいは高温負荷寿命が良好な値を示す。

10

【0106】

また、 Ho_2O_3 の含有量が多いほど比誘電率および電歪が低下する傾向にある。

【0107】

さらに、試料 40 および試料 41 より、 R^B を Ho に代えて Y または Yb とした場合でも Ho と同様の効果が得られることがわかる。

【0108】

20

MnO の効果（表 3）

表 3 に記載の試料は、試料 17 および試料 18 を除いて、 MnO の含有量はもちろん、結晶粒径、 R^A の酸化物の含有量、 R^B の酸化物の含有量、 R^A/R^B の値、 MgO 含有量、 V_2O_5 の含有量および焼結助剤含有量は本発明の範囲内にある。これらの試料は、 MnO の含有量が本発明の範囲外である試料 17 および試料 18 に比べ、容量温度特性および高温負荷寿命が良好な値を示す。

【0109】

MgO の効果（試料 19 ~ 試料 27）

表 1 より、試料 20 ~ 26 では、 MgO の含有量はもちろん、結晶粒径、 R^A の酸化物の含有量、 R^B の酸化物の含有量、 R^A/R^B の値、 MnO の含有量、 V_2O_5 の含有量および焼結助剤の含有量は本発明の範囲内にある。これらの試料 20 ~ 試料 26 は、 MgO の含有量が本発明の範囲外である試料 19 および試料 27 に比べ、容量温度特性および高温負荷寿命が良好な値を示す。

30

また、 MgO の含有量が高くなるにしたがって、比誘電率および電歪が低下し、破壊電圧が上昇する傾向にある。

【0110】

V_2O_5 の効果（試料 28 ~ 試料 33）

表 2 より、試料 29 ~ 32 では、 V_2O_5 の含有量はもちろん、結晶粒径、 R^A の酸化物の含有量、 R^B の酸化物の含有量、 R^A/R^B の値、 MnO の含有量、 MgO の含有量および焼結助剤の含有量は本発明の範囲内にある。これらの試料 29 ~ 試料 32 は、 V_2O_5 の含有量が本発明の範囲外である場合（試料 28 および試料 33）に比べ、容量温度特性および高温負荷寿命が良好な値を示す。

40

また、 V_2O_5 の含有量が高くなるにしたがって、比誘電率および電歪が下がる傾向にある。

【0111】

焼結助剤の効果（表 4、試料 36 および試料 37）

表 4 に記載の試料は、焼結助剤が $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ であり、試料 34 および試料 35 を除いて、 $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ の含有量はもちろん、結晶粒径、 R^A の酸化物の含有量、 R^B の酸化物の含有量、 R^A/R^B の値、 MnO の含有量、 MgO の含有量および V_2O_5 の含有量は本発明の範囲内にあり、焼

50

結助剤の含有量が本発明の範囲外である場合（試料 3 4 および試料 3 5）に比べ、容量温度特性および高温負荷寿命が良好な値を示す。

【 0 1 1 2 】

また、焼結助剤を $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ に代えて SiO_2 とした場合でも（試料 3 6）、 $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ と同様の効果が得られるが、 Li_2O とした場合には（試料 3 7）、容量温度特性が本発明の基準である X 7 R 特性を満たしておらず、さらに、高温負荷寿命が低下する傾向にあり、本発明の高温負荷寿命の基準である 2 0 時間以上を満たしていない。

【 0 1 1 3 】

結晶粒径の効果

試料 1 9、試料 4 2 および試料 4 3、結晶粒径が本発明の範囲外である場合には、高温負荷寿命が低下する傾向にある。

結晶粒径が本発明の範囲よりも大きい場合は（試料 1 9 および試料 4 2）、電歪が悪化する傾向にある。結晶粒径が本発明の範囲よりも小さい場合は（試料 4 3）、容量温度変化率および高温負荷寿命が悪化する傾向にある。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 1 4 】

【 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。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 5 】

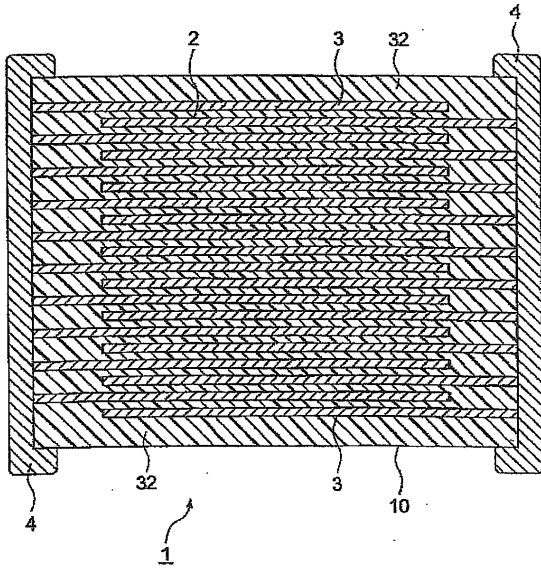
- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 1 0 ... コンデンサ素子本体
- 2 ... 誘電体層
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極
- 3 2 ... 外層

10

20

【図 1】

図 1



フロントページの続き

- (72)発明者 森ヶ崎 信人
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 関 秀明
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 前田 信
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 山田 高裕
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2007-217205(JP,A)
特開2003-277139(JP,A)
特開2001-031467(JP,A)
特開2006-199563(JP,A)
特開2008-088053(JP,A)
特開2008-297133(JP,A)
特開2005-277393(JP,A)
特開2005-029423(JP,A)
特開2007-331958(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/42-35/51
H01B3/12
H01G4/12
H01G4/30