

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3908723号
(P3908723)

(45) 発行日 平成19年4月25日(2007.4.25)

(24) 登録日 平成19年1月26日(2007.1.26)

(51) Int. Cl.	F I
CO4B 35/49 (2006.01)	CO4B 35/49 Z
CO4B 35/628 (2006.01)	CO4B 35/00 B
HO1B 3/12 (2006.01)	HO1B 3/12 304
	HO1B 3/12 326
	HO1B 3/12 335

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2003-399008 (P2003-399008)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成15年11月28日(2003.11.28)		TDK株式会社
(65) 公開番号	特開2005-154237 (P2005-154237A)		東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(43) 公開日	平成17年6月16日(2005.6.16)	(74) 代理人	100097180
審査請求日	平成16年6月15日(2004.6.15)		弁理士 前田 均
前置審査		(72) 発明者	渡辺 康夫
			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	遠藤 健太
			秋田県由利郡仁賀保町平沢字前田151 TDK-MCC株式会社内
		(72) 発明者	高原 弥
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $\{ (Ca_{1-x}Me_x)O \}_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_2$ で示され、該組成式中の元素名を示す記号 Me が、Sr、Mg および Ba の少なくとも一つであり、該組成式中の組成モル比を示す記号 m、x および y が、 $0.8 < m < 1.3$ 、 $0 < x < 1.00$ 、 $0 < y < 1.00$ の関係にある誘電体酸化物を含む主成分と、

V 酸化物を含む第 1 副成分と、

Al 酸化物を含む第 2 副成分と、

Mn 酸化物を含む第 3 副成分と、

SiO₂ を主成分とし、MO (ただし、M は、Ba、Ca、Sr および Mg から選ばれる少なくとも 1 種の元素)、Li₂O および B₂O₃ から選ばれる少なくとも 1 種を含む酸化物を含む第 4 副成分とを、有し、

主成分 100 モルに対する各副成分の比率が、

第 1 副成分：0 モル < 第 1 副成分 < 7 モル (ただし、V 酸化物を V₂O₅ に換算した値)、

第 2 副成分：0 モル < 第 2 副成分 < 15 モル (ただし、Al 酸化物を Al₂O₃ に換算した値)、

第 3 副成分：0 モル < 第 3 副成分 < 5 モル (ただし、Mn 酸化物の Mn 元素に換算した値)、

第 4 副成分：0 モル < 第 4 副成分 < 20 モル (ただし、酸化物に換算した値)、であ

る誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

第1～4副成分の各原料を除いて、主成分の原料を得るために準備された出発原料を混合し、反応前原料を準備する工程と、

準備された反応前原料を反応させて反応済み原料を得る工程と、

得られた反応済み原料に、第1～4副成分の各原料を混合し、誘電体磁器組成物原料を得る工程とを、有する

誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項2】

第4副成分が、組成式 $\{ (Ba_z, Ca_{1-z})O \}_v SiO_2$ で示され、該組成式中の組成モル比を示す記号 z および v が、 $0 < z < 1$ および $0.5 < v < 4.0$ の関係にある複合酸化物を含む、請求項1に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

10

【請求項3】

反応前原料を反応させる方法としては、固相法を用いる、請求項1または2に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項4】

得られた誘電体磁器組成物原料を1000～1400で焼成する工程を有する、請求項1～3のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【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及びその製造方法と、該誘電体磁器組成物を誘電体層として用いる電子部品とに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子部品の一例である積層セラミックコンデンサの誘電体層を構成する誘電体磁器組成物として、安価な卑金属（たとえばニッケルや銅など）を内部電極の材料に用いるために種々の提案がなされている（特許文献1～4参照）。

【0003】

30

しかしながら、いずれの誘電体磁器組成物でも、焼成後の低周波での誘電特性（容量変化、誘電損失）が劣化するか、あるいは焼成後の絶縁抵抗の加速寿命が短くなることがあった。このため、該誘電体磁器組成物を用いてニッケルなどの卑金属製内部電極を有する積層セラミックコンデンサを製造した場合に、得られる積層セラミックコンデンサの信頼性が低下する傾向にあった。

【0004】

そこで、優れた低周波誘電特性を有しつつ、誘電体磁器組成物の絶縁抵抗の加速寿命を長くし、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の信頼性を向上させるために、種々の提案がなされている（たとえば特許文献5～7参照）

【0005】

40

特許文献5では、 $(Ca_{1-x}Sr_x)_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ で示される組成の誘電体酸化物（ただし、 $0.995 < m < 1.08$ 、 $0 < x < 1.00$ 、 $0.8 < y < 1.00$ ）を主成分とし、この主成分100モルに対して、0.01～2モル（ただし2モルは除く）のV、Nb、W、TaおよびMoの少なくとも1種の酸化物と、4モル未満のMnO₂と、15モル未満のSiO₂、MO（ただし、Mは、Ba、Ca、SrおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素）、Li₂OおよびB₂O₃の少なくとも1種とを含有する誘電体磁器組成物が開示してある。

【0006】

特許文献6では、 $(Ca_{1-x}Sr_x)_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ で示される組成の誘電体酸化物（ただし、 $0.75 < m < 1.04$ 、 $0 < x < 1.00$ 、0

50

$y = 0.1$)を主成分とし、この主成分100モルに対して、Vを除く、Nb、W、TaおよびMoの少なくとも1種の酸化物と、0.1~10モルの Al_2O_3 と、0.2~5モルの MnO_2 と、0.5~15モルの、BaとCaとSiとOの複合酸化物とを含有する誘電体磁器組成物が開示してある。

【0007】

特許文献7では、 $(Ca_{1-x}Sr_x)_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ で示される組成の誘電体酸化物(ただし、 $0.8 < m < 1.3$ 、 $0 < x < 1.00$ 、 $0.1 < y < 0.8$)を主成分とし、この主成分100モルに対して、0.01~5モルのV、Nb、W、TaおよびMoの少なくとも1種の酸化物と、0.2~5モルの MnO_2 と、15モル未満の、 SiO_2 、MO(ただし、Mは、Ba、Ca、SrおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、 Li_2O および B_2O_3 の少なくとも1種とを含有する誘電体磁器組成物が開示してある。

10

【0008】

しかしながら、これらの特許文献5~7に記載の誘電体磁器組成物でも、未だ、十分な絶縁抵抗の加速寿命を得られないこともあり、その結果、該誘電体磁器組成物を用いてニッケルなどの卑金属製内部電極を有する積層セラミックコンデンサを製造した場合に、該積層セラミックコンデンサの信頼性を改善できないことがあった。

【0009】

なお、この種の誘電体磁器組成物は、上述したように、概ね、CaSrZrTi系などの誘電体酸化物で構成される主成分と、各種酸化物で構成される副成分とで構成されている。

20

【0010】

従来、誘電体磁器組成物の各種特性を改善する目的で、該誘電体磁器組成物の製造過程において、上記副成分を添加するタイミングについての検討がなされている。この添加するタイミングについて説明すると、いわゆる前添加と後添加に大別される。ここに、前添加とは、焼成後に主成分を構成することとなる誘電体酸化物(上記特許文献5~7を例にとれば、 $(Ca_{1-x}Sr_x)_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ で示される誘電体酸化物がこれに当たる。)を得るための出発原料(たとえば $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 及び ZrO_2)と、焼成後に副成分を構成することとなる各種化合物(上記特許文献5を例にとれば、V、Nb、W、TaおよびMoの少なくとも1種の酸化物や、 $MnCO_3$ や、 SiO_2 などがこれに当たる。)とを、目的とする最終組成に応じて秤量、混合した後、仮焼きして得られた仮焼き済み原料のみで構成される誘電体原料を本焼成する方法、のことである。後添加とは、焼成後に主成分を構成することとなる誘電体酸化物を得るための出発原料を、目的とする最終組成に応じて秤量、混合した後、仮焼きし、仮焼き済み原料を得た後、これに焼成後に副成分を構成することとなる各種化合物を添加して得られた仮焼き済み原料と各種化合物との混合物で構成される誘電体原料を本焼成する方法、のことである。

30

【0011】

古くは、主成分に対して添加する副成分の組成や量自体が、誘電体磁器組成物の特性に影響していると考えられており、副成分の添加のタイミングは特に考慮されていなかった。このため、最もシンプルな形式の前添加による方法が採用されていた(特許文献8参照)。その後、副成分の添加のタイミングが、添加する副成分の組成や量とともに重要な要素であると考えられるに至り、近年では、いくつかの組成に関する後添加による方法が提案されている(特許文献9~10参照)。また、副成分の一部を主成分を製造する際に、混合し、得られた仮焼き済み原料に対して残りの副成分を添加する方法も提案されている(特許文献11~12参照)。

40

【0012】

しかしながら、副成分の前添加による方法が適しているのか、副成分の一部あるいは全部の後添加による方法が適しているのかについては、目的とする各組成ごとに実験によって確認していく他はなく、当業者といえども、実際の確認実験なしに、組成が異なる系に

50

ついて、いずれの方法が適しているのかを見極めることは困難である。

【特許文献1】特開平11-224827号公報

【特許文献2】特開昭60-131708号公報

【特許文献3】特公昭57-37081号公報

【特許文献4】特開昭63-126117号公報

【特許文献5】特開2002-80278号公報

【特許文献6】特許第2997236号公報

【特許文献7】W002/00568号公報

【特許文献8】特開平8-8137号公報

【特許文献9】特開2001-97772号公報

10

【特許文献10】特開2003-146748号公報

【特許文献11】特開2000-223349号公報

【特許文献12】特開2002-80279号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、優れた低周波誘電特性を有しつつ、絶縁抵抗の加速寿命がより高められた耐還元性の誘電体磁器組成物を製造する方法と、該方法により得られる誘電体磁器組成物と、該誘電体磁器組成物を含み、信頼性がより高められたチップコンデンサなどの電子部品とを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明によれば、

組成式 $\{ (Ca_{1-x}Me_x)O \}_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_2$ で示され、該組成式中の元素名を示す記号Meが、Sr、MgおよびBaの少なくとも一つであり、該組成式中の組成モル比を示す記号m、xおよびyが、 $0.8 < m < 1.3$ 、 $0 < x < 1.00$ 、 $0 < y < 1.00$ の関係にある誘電体酸化物を含む主成分と、

V酸化物を含む第1副成分と、

Al酸化物を含む第2副成分と、

Mn酸化物を含む第3副成分と、

30

SiO₂ を主成分とし、MO（ただし、Mは、Ba、Ca、SrおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素）、Li₂OおよびB₂O₃ から選ばれる少なくとも1種を含む酸化物を含む第4副成分とを、有し、

主成分100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0モル < 第1副成分 < 7モル（ただし、V酸化物をV₂O₅ に換算した値）、

第2副成分：0モル < 第2副成分 < 15モル（ただし、Al酸化物をAl₂O₃ に換算した値）、

第3副成分：0モル < 第3副成分 < 5モル（ただし、Mn酸化物のMn元素に換算した値）、

40

第4副成分：0モル < 第4副成分 < 20モル（ただし、酸化物に換算した値）、である誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

第1～4副成分の各原料を除いて、主成分の原料を得るために準備された出発原料と混合し、反応前原料を準備する工程と、

準備された反応前原料を反応させて反応済み原料を得る工程と、

得られた反応済み原料に、第1～4副成分の各原料を混合し、誘電体磁器組成物原料を得る工程とを、有する誘電体磁器組成物の製造方法が提供される。

【0015】

反応前原料を準備する際に除かれる副成分の原料として、作用が大きいのは、第3 > 第4 > 第1～2の各副成分の原料の順番である。本発明では、反応前原料を準備する際に除

50

かれる副成分の原料としては、第 1 ~ 4 副成分の原料のすべてである。

【 0 0 1 6 】

すなわち、反応前原料には、第 1 ~ 4 副成分の原料は含まれない。

【 0 0 1 7 】

なお、反応前粉体で除かれる、第 1 ~ 4 副成分は、最終組成に対する全量が好ましいが、その一部であってもよい。

【 0 0 1 8 】

第 4 副成分は、組成式 $\{ (B a_z , C a_{1-z}) O \}_v S i O_2$ で示され、該組成式中の組成モル比を示す記号 z および v が、 $0 < z < 1$ および $0.5 < v < 4.0$ の関係にある複合酸化物を含むことが好ましい。

10

【 0 0 1 9 】

本発明において、「反応前原料を反応させる方法」としては、固相法（たとえば仮焼き法）や液相法が挙げられる。固相法とは、主成分の原料を得るために準備された、たとえば $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 を出発原料を、必要に応じて副成分の原料とともに所定量秤量して混合、仮焼き、粉碎して、仮焼き済み原料を得る方法である。液相法としては、しゅう酸塩法、水熱合成法、ゾルゲル法などが挙げられる。中でも固相法により得られる反応済み原料を用いることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

好ましくは、得られた誘電体磁器組成物原料を $1000 \sim 1400$ で焼成する工程を有する。

20

本発明により得られる誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子は、 $1 \mu m$ 以下の平均結晶粒径を持つ。この平均結晶粒径は、たとえばコード法などにより算出される。本発明者らは、得られる誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径を制御することにより、絶縁抵抗の加速寿命を向上させることができ、その結果、この誘電体磁器組成物を用いて製造された積層セラミックコンデンサなどの電子部品の信頼性を改善できることを見出した。

【 0 0 2 1 】

すなわち、本発明によれば、上記いずれかの方法により得られる $1 \mu m$ 以下の平均結晶粒径を持つ誘電体粒子を有する誘電体磁器組成物が提供される。

【 0 0 2 2 】

本発明に係る電子部品は、誘電体層を有するものであれば、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素子本体を有する積層セラミックコンデンサである。本発明では、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 合金などの卑金属などを主成分として構成される。

30

【 0 0 2 3 】

なお、以下に示す説明では、「主成分の原料」を「主成分原料」と、「~副成分の原料」を「~副成分原料」と、それぞれ略記することもある。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明者らは、耐還元性の誘電体磁器組成物に関し、その絶縁抵抗の加速寿命（=高温負荷寿命。以下の説明では単に「寿命」と言うこともある）をより改善するために鋭意検討を重ねた。その結果、特定組成の誘電体酸化物に対して、少なくとも V 酸化物と Al 酸化物と Mn 酸化物と特定の焼結助剤とを特定の割合で含有させた誘電体磁器組成物が、従来組成の誘電体磁器組成物と比較して、寿命を大幅に向上させることができることを見出した。こうした効果を生じる原因については、必ずしも明らかではないが、少なくとも V 酸化物と Al 酸化物の相乗効果により発生しているものと考えられる。そして、このような寿命が大幅に向上した誘電体磁器組成物を用いた場合に得られる電子部品の信頼性を大幅に向上させることができることを見出し、先に特願 $2003-38778$ 号を出願した。

40

50

【 0 0 2 5 】

本発明者らは、さらに研究を進め、上記組成の誘電体磁器組成物の製造に適した方法に到達したものである。

【 0 0 2 6 】

本発明の誘電体磁器組成物の製造方法によれば、特定組成の主成分原料を得るために準備された出発原料のみを混合して反応前原料とし、この反応前原料を反応させ、反応済み原料とした後、この反応済み原料に対して、反応前原料を準備する際に除いた第1～4副成分原料を混合し、得られた誘電体磁器組成物原料を用いて誘電体磁器組成物を製造する。すなわち、本発明方法によれば、特定組成の誘電体磁器組成物を製造する過程で、いわゆる後添加の方法を採用する点に特徴がある。

10

【 0 0 2 7 】

この方法により得られる誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子は、平均結晶粒径が1 μm 以下と微細に制御される。本発明者らは、このような誘電体粒子の平均結晶粒径の微細化が寿命向上に寄与していると考えたものである。その結果、得られる電子部品の信頼性が大幅に向上する。

【 0 0 2 8 】

すなわち、本発明によれば、優れた低周波誘電特性（たとえば160、100 Hzのときの誘電損失が0.01%以下）を有しつつ、絶縁抵抗の加速寿命がより高められた耐還元性の誘電体磁器組成物を製造する方法と、該方法により得られる誘電体磁器組成物とを提供することができる。

20

【 0 0 2 9 】

また、本発明に係るチップコンデンサなどの電子部品では、本発明の方法により製造された前記誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するので、優れた容量温度特性を有し、しかも低周波誘電分散を抑制しつつ、絶縁抵抗の加速寿命（高温負荷寿命）が向上し、その結果、電子部品の信頼性が大幅に向上する。

【 0 0 3 0 】

電子部品としては、特に限定されないが、セラミックコンデンサ、積層セラミックコンデンサ、チップバリスタ、その他の表面実装（SMD）チップ型電子部品が例示される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 1 】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。ここにおいて、

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は実施例1での試料3における第1～4副成分原料の前添加により製造された誘電体層（誘電体磁器組成物）の断面状態を示すSEM写真、

図3は実施例1での試料3における第1～4副成分原料の後添加により製造された誘電体層（誘電体磁器組成物）の断面状態を示すSEM写真、である。

30

【 0 0 3 2 】

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とが交互に複数積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。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、(0.4～5.6 mm) × (0.2～5.0 mm) × (0.2～1.9 mm)程度である。

40

【 0 0 3 3 】

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 3 4 】

50

誘電体層 2 は、本発明の方法により製造される誘電体磁器組成物を含有する。

この誘電体磁器組成物は、

組成式 $\{ (Ca_{1-x} Me_x) O \}_m \cdot (Zr_{1-y} Ti_y) O_2$ で示される誘電体酸化物を含む主成分と、

少なくとも、

V 酸化物を含む第 1 副成分と、

Al 酸化物を含む第 2 副成分と、

Mn 酸化物を含む第 3 副成分と、

SiO_2 を主成分とし、MO (ただし、M は、Ba、Ca、Sr および Mg から選ばれる少なくとも 1 種の元素)、 Li_2O および B_2O_3 から選ばれる少なくとも 1 種を含む酸化物を含む第 4 副成分とを、有する。 10

この際、酸素 (O) 量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

【0035】

上記式中、x は、 $0 < x < 1.00$ である。x は記号 Me (ただし、Me は Sr、Mg および Ba の少なくとも一つ。中でも Sr が好ましい。) の原子数を表し、x、すなわち記号 Me / Ca 比を変えることで結晶の相転移点を任意にシフトさせることが可能となる。そのため、容量温度係数や比誘電率を任意に制御することができる。ただし、本発明においては、Ca と記号 Me 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。

【0036】

上記式中、y は、 $0 < y < 1.00$ 、好ましくは $0 < y < 0.8$ である。y は Ti 原子数を表すが、 TiO_2 に比べ還元されにくい ZrO_2 を置換していくことにより還元性がさらに増していく傾向がある。 20

【0037】

上記式中、m は、 $0.8 < m < 1.3$ 、好ましくは $0.970 < m < 1.030$ である。m を 0.8 以上にすることにより還元雰囲気下での焼成に対して半導体化を生じることが防止され、m を 1.3 以下にすることにより焼成温度を高くしなくても緻密な焼結体を得ることができる。

【0038】

第 1 副成分は、高温負荷寿命を向上させる役割を果たす。 30

【0039】

第 2 副成分は、焼成温度を低下させ、かつ高温負荷寿命を向上させる役割を果たす。

【0040】

第 1 副成分の主成分 100 モルに対する比率は、 V_2O_5 換算で、 $0 \text{ モル} < \text{第 1 副成分} < 7 \text{ モル}$ 、好ましくは $0.01 \text{ モル} < \text{第 1 副成分} < 5 \text{ モル}$ である。第 2 副成分の主成分 100 モルに対する比率は、 Al_2O_3 換算で、 $0 \text{ モル} < \text{第 2 副成分} < 15 \text{ モル}$ 、好ましくは $0.01 \text{ モル} < \text{第 2 副成分} < 10 \text{ モル}$ である。第 1 副成分および第 2 副成分を所定量含有させることで、主成分の y が好ましくは $0.1 < y < 0.8$ の範囲での誘電特性を劣化させることなく低温焼成が可能となり、誘電体層を薄層化した場合でも寿命の大幅アップが図られ、引いてはコンデンサとしての信頼性を大幅に向上することができる。 40

【0041】

なお、第 1 副成分に含まれる V 酸化物の一部を、Nb や Ta などの 5 族元素の酸化物や、Cr、Mo、W の 6 族元素の酸化物で置換しても構わない。

【0042】

第 3 副成分は、焼結を促進する効果と寿命を改善する効果を有し、しかも誘電体層 2 をたとえば $4 \mu\text{m}$ 程度に薄層化したときの初期絶縁抵抗の不良率を低下させる効果も有する。

【0043】

第 3 副成分の主成分 100 モルに対する比率は、酸化物中の Mn 元素換算で、好ましくは $0 \text{ モル} < \text{第 3 副成分} < 5 \text{ モル}$ 、より好ましくは $0.1 \text{ モル} < \text{第 3 副成分} < 4 \text{ モル}$ である 50

。第3副成分の添加量が多すぎると、初期絶縁抵抗がとれない傾向があり、第3副成分の添加量が0モル<第3副成分<5モルの範囲では、寿命向上に寄与し、しかも初期IR不良率の発生を低減できる。

【0044】

第4副成分は、主として焼結助剤として作用するが、誘電体層2を薄層化した際の初期絶縁抵抗(IR)の不良率を改善する効果をも有する。好ましくは、第4副成分が、組成式 $\{(Ba_z, Ca_{1-z})O\}_v SiO_2$ で示される複合酸化物(以下、BCGとも言うことがある)を含む。複合酸化物である $\{(Ba_z, Ca_{1-z})O\}_v SiO_2$ は、融点が高いため、主成分に対する反応性が良好である。第4副成分のより好ましい態様としての組成式 $\{(Ba_z, Ca_{1-z})O\}_v SiO_2$ において、該組成式中の組成モル比を示す記号vは、好ましくは0.5 < v < 4.0であり、より好ましくは0.5 < v < 2.0である。vが小さすぎると、すなわちSiO₂が多すぎると、主成分と反応して誘電体特性を悪化させてしまう。一方、v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、BaとCaとの組成モル比を示す記号zは任意であり(0 < z < 1)、一方だけを含有するものであってもよいが、好ましくは0.3 < z < 0.7である。

10

【0045】

第4副成分の主成分100モルに対する比率は、酸化物(または複合酸化物)換算で、好ましくは0モル<第4副成分<20モル、より好ましくは0.1モル<第4副成分<15モルである。第4副成分を少量でも添加することで、初期IR不良率の発生を低下させるのに効果的であり、添加量を20モル未満とすることで、比誘電率の低下を抑え、十分な容量を確保できる。

20

【0046】

本実施形態では、この誘電体磁器組成物には、Rの酸化物(ただし、Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの少なくとも一つの元素)を含む第5副成分をさらに含有していてもよい。

【0047】

誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。また、誘電体層2は、グレイン(誘電体粒子)と粒界相とで構成される。本実施形態では、誘電体層2のグレインの平均粒子径(平均結晶粒径)は、1μm以下、好ましくは0.8μm以下、より好ましくは0.7μm以下と微細化されている。平均結晶粒径が微細化されることにより、絶縁抵抗の加速寿命の向上に寄与しうる。粒界相は、通常、誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する材質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する材質の酸化物を成分とし、通常ガラスないしガラス質で構成されている。

30

【0048】

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、Fe、Mg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、0.3~3μm、特に0.5~2μm程度であることが好ましい。

40

【0049】

外部電極4に含有される導電材は、特に限定されないが、通常、CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いる。なお、AgやAg-Pd合金等も、もちろん使用可能である。なお、本実施形態では、安価なNi、Cuや、これらの合金を用いる。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、5~50μm程度であることが好ましい。

50

【0050】

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1は、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。

【0051】

まず、誘電体層用ペースト、内部電極用ペースト、外部電極用ペーストをそれぞれ製造する。

【0052】

誘電体層用ペーストを製造するに際しては、まず、これに含まれる誘電体磁器組成物原料を準備する。誘電体磁器組成物原料には、主成分原料と、第1～第4などの副成分原料が含まれる。

10

【0053】

主成分原料としては、組成式 $\{ (Ca_{1-x} Me_x) O \}_m \cdot (Zr_{1-y} Ti_y) O_2$ で表される原料が用いられる。

【0054】

第1副成分原料としては、V酸化物及び/又は焼成後にV酸化物になる化合物が用いられる。

第2副成分原料としては、Al酸化物及び/又は焼成によりAl酸化物になる化合物が用いられる。

20

第3副成分原料としては、Mn酸化物及び/又は焼成によりMn酸化物になる化合物が用いられる。

第4副成分原料としては、 SiO_2 、BaO、CaO、SrO、MgO、 Li_2O 、 B_2O_3 、及び/又は焼成によりこれらの酸化物になる化合物が用いられる。

【0055】

本実施形態では、一旦、上記主成分原料を固相法や液相法などにより製造しておき、これに、第1～4副成分原料を混合することによって、誘電体磁器組成物原料を得ることとする(後添加)。このように、第1～4副成分原料を主成分原料を製造した後に添加して得られた誘電体磁器組成物原料を用いることで、最終的に得られる誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径を1μm以下に微細化でき、その結果、絶縁抵抗の加速寿命が向上し、コンデンサの信頼性を改善することが可能となる。

30

【0056】

以下、固相法(たとえば仮焼き法)により主成分原料を製造した後に、該主成分原料に対して第1～第4副成分原料を混合させて誘電体磁器組成物原料を得る方法を例に採り説明する。

【0057】

まず、たとえば $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 などの各主成分原料の出発原料を所定量秤量して混合、乾燥することにより、仮焼き前原料を準備する。

【0058】

次に、準備された仮焼き前粉体を仮焼きする。仮焼き条件は、特に限定されないが、次に示す条件で行うことが好ましい。昇温速度は、好ましくは50～400/時間、より好ましくは100～300/時間である。保持温度は、1000～1400が好ましい。温度保持時間は、好ましくは0.5～6時間、より好ましくは1～3時間である。処理雰囲気は、空气中、窒素中および還元雰囲気中の何れでも構わない。

40

【0059】

次に、仮焼きされた仮焼き粉末(主成分原料に相当する)を、アルミナロールなどにより粗粉碎した後、第1副成分原料(たとえば V_2O_5)、第2副成分原料(たとえば Al_2O_3)、第3副成分原料(たとえば $MnCO_3$)および第4副成分原料(たとえば $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$)を所定量秤量して添加し、さらに必要であればその他の副成分原料をも添加して、最終組成にする。その後、この混合粉末を、

50

必要に応じて、ボールミルなどによって混合し、乾燥することによって、誘電体磁器組成物原料（粉末）を得る。

【0060】

次に、この誘電体磁器組成物原料を塗料化して、誘電体層用ペーストを調整する。誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物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。

【0061】

誘電体磁器組成物原料としては、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。

10

【0062】

塗料化する前の状態で、誘電体磁器組成物粉末の粒径は、通常、平均粒径0.1～3μm程度である。

【0063】

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。

20

【0064】

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。

【0065】

内部電極用ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電材料あるいは焼成後に上述した導電材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上述した有機ビヒクルとを混練して調製される。

30

【0066】

外部電極用ペーストも、この内部電極用ペーストと同様にして調製される。

【0067】

印刷法を用いる場合は、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストをポリエチレンテレフタレート等の基板の上に積層印刷し、所定形状に切断したのち基板から剥離することでグリーンチップとする。これに対して、シート法を用いる場合は、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のちこれらを積層してグリーンチップとする。

【0068】

次に、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、通常の場合で行えばよいが、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、昇温速度：5～300 / 時間、特に10～100 / 時間、保持温度：180～400、特に200～300、温度保持時間：0.5～2.4時間、特に5～20時間、雰囲気：空気中、の条件で行うことが好ましい。

40

【0069】

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^{-7} ～ 10^{-3} 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。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。

50

【0070】

焼成時の保持温度は、好ましくは1000～1400、より好ましくは1100～1400、さらに好ましくは1150～1350、特に好ましくは1200～1300である。保持温度が低すぎると緻密化が不十分となり、高すぎると、内部電極層の途切れや、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り、しかも誘電体粒子の平均結晶粒径が大きくなる傾向がある。

【0071】

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。

10

【0072】

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。

【0073】

還元性雰囲気中で焼成した場合、焼成後の焼結体に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。

【0074】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-4} Pa以上、好ましくは 10^{-1} Pa以上、特に1～10 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。

20

【0075】

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。この場合、保持温度は最高温度と同義である。

【0076】

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。

30

【0077】

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。

【0078】

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湿した N_2 ガス雰囲気としてもよい。

40

【0079】

次に、得られたコンデンサ焼成体に、たとえば、バレル研磨やサンドブラストにより端

50

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。そして、必要に応じて外部電極 4 の表面にメッキ等により被覆層（パッド層）を形成する。

【0080】

このようにして製造された本実施形態のセラミックコンデンサ 1 は、はんだ付け等によってプリント基板上に実装され、各種電子機器に用いられる。

【0081】

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。

10

【0082】

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】

【0083】

次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0084】

20

実施例 1

本実施例では、以下に示す手順で積層セラミックコンデンサのサンプルを作製した。

【0085】

各ペーストの調製

まず、それぞれ平均粒径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の、主成分原料を製造するための出発原料 (SrCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2) と、第 1 ~ 第 4 副成分原料を用意した。本実施例では、 MnO の原料には炭酸塩 (第 3 副成分: MnCO_3) を用い、他の原料には酸化物 (第 1 副成分: V_2O_5 、第 2 副成分: Al_2O_3 、第 4 副成分: $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ (表では、BCG と記載してある)) を用いた。なお、 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ は、 BaCO_3 、 CaCO_3 および SiO_2 をボールミルにより 16 時間湿式混合し、乾燥後、 $1000 \sim 1300$ で空气中で焼成し、さらに、ボールミルにより 100 時間湿式粉砕することにより製造した。

30

【0086】

次に、第 1 ~ 4 副成分原料を前添加する場合と後添加する場合とで、それぞれ最終組成の誘電体磁器組成物原料 (粉体) を得た。

【0087】

前添加 (比較例) の場合としては、主成分原料を製造するための出発原料と、第 1 ~ 第 4 副成分原料を焼成後の組成が表 1 の各試料に示す配合比となるように秤量して混合し、乾燥することにより、仮焼前粉体を準備した。次に、この仮焼前粉体を仮焼した。仮焼き条件は、以下の通りであった。昇温速度: $200 / \text{時間}$ 、保持温度: 1200 、温度保持時間: 2 時間、雰囲気: 空气中。次に、仮焼によって得られた材料をアルミナロールで粉砕し、最終組成の誘電体磁器組成物原料 (粉体) を得た。

40

【0088】

後添加 (実施例) の場合としては、主成分原料を製造するための出発原料を、焼成後の組成が表 1 の各試料に示す配合比となるように秤量して混合し、乾燥することにより、仮焼前粉体を準備した。次に、この仮焼前粉体を、上記と同様の条件で仮焼した。次に、仮焼によって得られた材料をアルミナロールで粉砕して仮焼き済粉体とし、その後、この仮焼き済み粉体 100 モル% に対して、表 1 に示す量の V_2O_5 (第 1 副成分原料) と、 Al_2O_3 (第 2 副成分原料) と、 MnCO_3 (第 3 副成分原料) と、BCG (

50

第4副成分原料)とを添加し、ボールミルにより16時間湿式混合した後に乾燥して、最終組成の誘電体磁器組成物原料(粉体)を得た。

【0089】

なお、本実施例でいう前添加とは、主成分原料を含む仮焼き済み原料を製造する際に、主成分原料を製造するための出発原料に対して第1~4副成分原料を添加する方法である。後添加とは、主成分原料を含む仮焼き済み原料を製造した後、該仮焼き済み原料に対して第1~4副成分原料を添加する方法である。

【0090】

次に、得られた誘電体磁器組成物原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、塩化メチレン40重量部と、酢酸エチル20重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、アセトン4重量部とをボールミルで混合し、ペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

10

【0091】

平均粒径0.1~0.8 μ mのNi粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)40重量部と、ブチルカルビトール10重量部とを3本ロールにより混練し、ペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。

【0092】

平均粒径0.5 μ mのCu粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)35重量部およびブチルカルビトール7重量部とを混練し、ペースト化し、外部電極用ペーストを得た。

20

【0093】

グリーンチップの作製

次いで、上記誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上に、厚さ6 μ mの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のち、PETフィルムからグリーンシートを剥離した。

【0094】

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。内部電極を有するシートの積層数は10層とした。

【0095】

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(熱処理)を行って、積層セラミック焼成体を得た。脱バインダ処理は、昇温時間100/時間、保持温度260、保持時間10時間、空気雰囲気で行った。また、焼成は、昇温速度200/時間、保持温度:1250、保持時間2時間、冷却速度200/時間、加湿したN₂+H₂混合ガス雰囲気(酸素分圧は10⁻⁶Pa)の条件で行った。アニールは、保持温度1000、温度保持時間2時間、冷却速度200/時間、加湿したN₂ガス雰囲気(酸素分圧は10⁻¹Pa)の条件で行った。なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、ウェッターを用いた。

30

【0096】

次いで、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のち、外部電極用ペーストを端面に転写し、加湿したN₂+H₂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、図1に示す構成の積層セラミックコンデンサのサンプルを得た。このようにして得られた各サンプルのサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は10、その厚さは4 μ mであり、内部電極層の厚さは2 μ 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。

40

【0097】

比誘電率()、誘電損失(tan)、比抵抗()

コンデンサのサンプルに対し、基準温度25でデジタルLCRメータ(YHP社製4274A)にて、周波数1MHz、入力信号レベル(測定電圧)1Vrmsの条件下で、静電容量および誘電損失(tan、単位は%)を測定した。tanについては、い

50

れのサンプルも0.01%以下の値を示した。そして、得られた静電容量と、コンデンササンプルの電極寸法および電極間距離とから、比誘電率(、単位はなし)を算出した。比誘電率については、いずれのサンプルも45以上と良好であった。比抵抗(、単位はcm)は、絶縁抵抗計(アドバンテスト社製R8340A)を用いて、25においてDC50Vを、コンデンササンプルに60秒間印加した後に測定した。比抵抗については、いずれのサンプルも 1×10^{12} cm以上と良好であった。なお、これら比誘電率、比抵抗および誘電損失tanのそれぞれの値は、コンデンサの試料数 $n = 10$ 個を用いて測定した値の平均値から求めた。

【0098】

静電容量の温度特性

コンデンサのサンプルに対し、LCRメータを用いて、1MHz、1Vの電圧での静電容量を測定し、基準温度を20としたとき、20~85の温度範囲内で、温度に対する静電容量変化率が $-3000 \sim 0$ ppm/を満足するかどうかを調べた。その結果、いずれの試料も満足できることが確認された。

【0099】

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、200で60V/ μ m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、10個のコンデンササンプルについて行い、平均寿命時間を測定することにより評価した。結果を表1に示す。評価として、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り、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た。

【0100】

平均結晶粒径の測定

コンデンサのサンプルに対し、誘電体層を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径をコード法により算出した。コード法とは、SEM写真から、誘電体粒子の平均結晶粒径を算出する方法である。本実施例では、誘電体粒子の形状を便宜的に球と仮定して粒径を算出する。具体的には、まず、誘電体層の微細構造を示すSEM写真を用い、このSEM写真上に任意の直線を引き、この線が隣接する誘電体粒子同士の間には存在する粒界と交錯する点(交点)の数を求める。次に、求められた交点数から単位長さ当たりの粒界との交点の数PLを計算する。次に、得られたPLの値を用いて、コード長さL3を算出する。コード長さL3は $1/PL$ で求められる。次に、得られたL3の値に1.5を乗じた $L3 \times 1.5$ により、誘電体粒子の平均結晶粒径を算出した。なお、用いたSEM写真の視野は $23 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ とし、1サンプルにつき5~6枚の写真を用いて、それぞれの粒径を算出し、これらの平均値を平均結晶粒径とした。結果を表1に示す。後述の実施例2~3も同様にして求めた。

なお、参考のために、試料3の組成での前添加のSEM写真を図2に、後添加のSEM写真を図3に、それぞれ示した。図3に示すように、図2の場合と比較して、誘電体粒子が微細化されていることが確認できる。すなわち、第1~4副成分の後添加による微細構造の違いを確認できる。

【0101】

10

20

30

40

【表1】

表 1

試料	主成分				前添加		後添加	
	x	y	m	組成	平均結晶粒径 μm	高温負荷寿命 hr	平均結晶粒径 μm	高温負荷寿命 hr
1	0	0	1	CaZrO ₃	1.06	329	0.54	2273
2	1	0	1	SrZrO ₃	1.15	264	0.62	2001
3	0.3	0.3	1	(Ca _{0.7} Sr _{0.3})O·(Zr _{0.7} Ti _{0.3})O ₂	1.27	177	0.69	1819
4	0.7	0.3	1	(Ca _{0.3} Sr _{0.7})O·(Zr _{0.7} Ti _{0.3})O ₂	1.89	120	0.75	1682
5	0.3	0.7	1	(Ca _{0.7} Sr _{0.3})O·(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O ₂	2.18	77.8	0.81	1375
6	0.7	0.7	1	(Ca _{0.3} Sr _{0.7})O·(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O ₂	3.04	42.9	0.85	1266
7	0	1	1	CaTiO ₃	3.67	11.6	0.90	1149
8	1	1	1	SrTiO ₃	4.82	4.2	0.95	1023

・主成分の組成式 = $\{(Ca_{1-x}Sr_x)O\}_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_2$

・主成分100モル%に対する添加量

第1副成分 = V₂O₅、V₂O₅換算で0.05モル%

第2副成分 = Al₂O₃、Al₂O₃換算で0.25モル%

第3副成分 = MnCO₃、Mn換算で1モル%

第4副成分BCG、BCG換算で2モル%

【0102】

表1に示すように、前添加による場合と比較して、後添加による場合には、誘電体層の誘電体粒子の平均結晶粒径が1 μm以下と微細化され、その結果、高温負荷寿命が飛躍的に改善されていることが確認できた。

【0103】

実施例2

前添加成分と後添加成分とを表2に示すように変化させた以外は、実施例1と同様にして、コンデンササンプルを作製し、同様の特性を評価した。その結果、いずれのサンプル

10

20

30

40

50

についても、 $\tan \delta$ が 0.01% 以下、比誘電率が 45 以上、比抵抗が 1×10^{12} cm 以上、と良好であった。静電容量の温度特性についても、上記温度に対する静電容量変化率 -3000 ~ 0 ppm/ を満足していた。平均結晶粒径及び高温負荷寿命については、表 2 に示す。

なお、本実施例でいう前添加成分とは、主成分原料を含む仮焼き済み原料を製造する際に、主成分原料を製造するための出発原料に対して添加される副成分原料のことである。後添加成分とは、主成分原料を含む仮焼き済み原料に対して添加される副成分原料のことである。

【0104】

【表 2】

10

表 2

試料	前添加成分	後添加成分	特性	
			平均結晶粒径 μm	高温負荷寿命 hr
*9	第1, 2, 4副成分	第3副成分	0.77	1643
*10	第1~2副成分	第3~4副成分	0.70	1810
*11	第1, 4副成分	第2~3副成分	0.75	1660
*12	第2, 4副成分	第1, 3副成分	0.76	1655
*13	第4副成分	第1~3副成分	0.73	1801
3	—	第1~4副成分	0.69	1819
*14	第1~3副成分	第4副成分	0.82	1366
*15	第1, 3副成分	第2, 4副成分	0.80	1595
*16	第3副成分	第1, 2, 4副成分	0.77	1646
*17	第2~3副成分	第1, 4副成分	0.81	1593
*18	第1, 3, 4副成分	第2副成分	1.02	355
*19	第3~4副成分	第1~2副成分	1.01	400
*20	第2~4副成分	第1副成分	1.25	186

- ・主成分の組成式 = $\{(Ca_{1-x}Sr_x)O\}_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_2$
- ・主成分の $x=0.3$, $y=0.3$, $m=1$, 組成 = $(Ca_{0.7}Sr_{0.3})O \cdot (Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_2$
- ・主成分 100 モル% に対する添加量
 - 第1副成分 = V_2O_5 、 V_2O_5 換算で 0.05 モル%
 - 第2副成分 = Al_2O_3 、 Al_2O_3 換算で 0.25 モル%
 - 第3副成分 = $MnCO_3$ 、 Mn 換算で 1 モル%
 - 第4副成分 BCG、BCG 換算で 2 モル%
- ・「*」の記号が付された試料番号は比較例を示す。

20

30

40

【0105】

表 2 に示すように、第 1 ~ 4 副成分原料を後添加した場合（試料 3）には、これをしなかつた試料 9 ~ 20 と比較して、誘電体層の誘電体粒子の平均結晶粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下と微細化され、その結果、高温負荷寿命が飛躍的に改善されていることが確認できた。

【0106】

実施例 3

後添加成分としての第 1 ~ 4 副成分の添加量を表 3 に示すように変化させた以外は、実施例 1 と同様にして、コンデンササンプルを作製し、同様の特性を評価した。その結果、

50

いずれのサンプルについても、tan δ が 0.01% 以下、比誘電率が 45 以上、比抵抗が 1×10^{12} cm 以上、と良好であった。静電容量の温度特性についても、上記温度に対する静電容量変化率 - 3000 ~ 0 ppm/°C を満足していた。平均結晶粒径及び高温負荷寿命については、表 3 に示す。

なお、本実施例でいう後添加成分とは、主成分原料を含む仮焼き済み原料に対して添加される副成分原料のことである。

【0107】

【表 3】

表 3

試料	後添加成分の添加量				特性	
	第1副成分 V ₂ O ₅ 換算(モル%)	第2副成分 Al ₂ O ₃ 換算(モル%)	第3副成分 Mn換算(モル%)	第4副成分 BCG換算(モル%)	平均結晶粒径 μm	高温負荷寿命 hr
*21	0	0.25	1	2	0.70	0.8
3	0.05	0.25	1	2	0.69	1819
22	0.5	0.25	1	2	0.69	1922
23	1	0.25	1	2	0.69	1940
24	3	0.25	1	2	0.68	1955
25	5	0.25	1	2	0.67	1961
*26	7	0.25	1	2	0.67	631
*27	0.05	0	1	2	0.71	0.7
3	0.05	0.25	1	2	0.69	1819
28	0.05	0.5	1	2	0.69	1859
29	0.05	1	1	2	0.68	1922
30	0.05	5	1	2	0.67	2004
31	0.05	10	1	2	0.66	1213
*32	0.05	15	1	2	0.65	479
*33	0.05	0.25	0	2	0.70	814
3	0.05	0.25	1	2	0.69	1819
34	0.05	0.25	2	2	0.68	1647
35	0.05	0.25	4	2	0.67	1126
*36	0.05	0.25	5	2	0.66	513
*37	0.05	0.25	1	0	0.59	978
3	0.05	0.25	1	2	0.69	1819
38	0.05	0.25	1	5	0.71	1803
39	0.05	0.25	1	10	0.73	1711
40	0.05	0.25	1	15	0.76	1183
*41	0.05	0.25	1	20	0.87	698

・主成分の組成式 = $\{(Ca_{1-x}Sr_x)O\}_m \cdot (Zr_{1-y}Ti_y)O_2$
 ・主成分の $x=0.3, y=0.3, m=1$ 、組成 = $(Ca_{0.7}Sr_{0.3})O \cdot (Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_2$
 ・第1~4副成分の添加量は、主成分100モル%に対するものである。
 第1副成分 = V₂O₅
 第2副成分 = Al₂O₃
 第3副成分 = MnCO₃
 第4副成分 = BCG
 ・「*」の記号が付された試料番号は比較例を示す。

【0108】

表 3 に示すように、第 1 副成分が含まれていないと（試料 2 1）、高温負荷寿命時間が極端に短い。第 1 副成分の添加量が多すぎると（試料 2 6）、高温負荷寿命が低下する。第 2 副成分が含まれていないと（試料 2 7）、高温負荷寿命時間が十分でない。第 2 副成分の添加量が多すぎると（試料 3 2）、高温負荷寿命が低下する。第 3 副成分が含まれていないと（試料 3 3）、高温負荷寿命時間が十分でない。第 3 副成分の添加量が多すぎると（試料 3 6）、高温負荷寿命が低下する。第 4 副成分が含まれていないと（試料 3 7）

10

20

30

40

50

、高温負荷寿命時間が十分でない。第4副成分の添加量が多すぎると(試料41)、高温負荷寿命が低下する。これに対し、第1~4副成分が適量で含まれていると(試料3, 22~25, 28~31, 34~35, 38~40)、十分な比誘電率と比抵抗を有し、還元雰囲気での焼成においても還元されず、また内部電極材料であるニッケルも酸化せず、耐還元性に優れた誘電体磁器組成物が得られていることが確認できた。また、容量温度特性が優れており、しかも低周波誘電分散を抑制でき(100Hz、160におけるtanが小さい)、高温負荷寿命が大幅に向上することが確認できた。

なお、表3において、後添加成分の添加量が0(ゼロ)モル%の副成分(具体的には、試料21の第1副成分、試料27の第2副成分、試料33の第3副成分、試料37の第4副成分)については、これを前添加しているかもしれない、との疑義を生じるが、本実施例では前添加もしていない。すなわち、表3において、添加量が0(ゼロ)モル%の副成分は最終組成にも含まれていないことを意味する。

10

【図面の簡単な説明】

【0109】

【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は実施例1での試料3における第1~4副成分原料の前添加により製造された誘電体層(誘電体磁器組成物)の断面状態を示すSEM写真である。

【図3】図3は実施例1での試料3における第1~4副成分原料の後添加により製造された誘電体層(誘電体磁器組成物)の断面状態を示すSEM写真である。

【符号の説明】

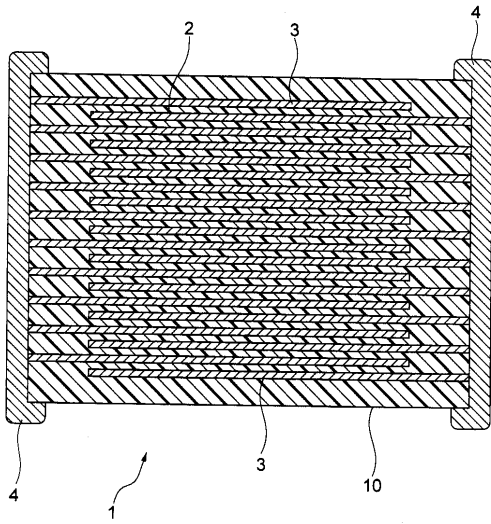
20

【0110】

- 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

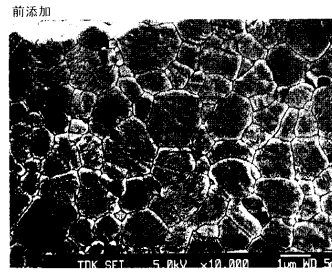
【 図 1 】

图 1



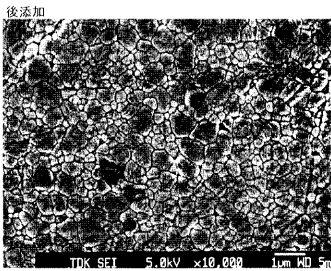
【 图 2 】

图 2



【 图 3 】

图 3



フロントページの続き

審査官 三崎 仁

(56)参考文献 特開2002-060268(JP,A)
特開2000-311828(JP,A)
特開2001-089231(JP,A)
特開2002-080279(JP,A)
特公平06-014496(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B35/46-35/493
C04B35/628
H01B3/12