

(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2004-238251

(P2004-238251A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

C04B 35/49

H01B 3/12

H01G 4/12

F I

C04B 35/49

H01B 3/12

H01G 4/12

Z

303

358

テーマコード (参考)

4G031

5E001

5G303

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-29086 (P2003-29086)

(22) 出願日 平成15年2月6日(2003.2.6)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(74) 代理人 100117477

弁理士 國弘 安俊

(72) 発明者 的場 弘明

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

株式会社村田製作

所内

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA06 AA07 AA11

AA12 AA14 AA19 AA29 AA30

BA09

5E001 AB03 AE02 AE03 AF06 AH01

AH06 AH09 AJ02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物、及びセラミック電子部品

(57) 【要約】

【課題】 静電容量の温度特性を損なうことなく、より一層高い交流破壊電圧を得ることのできる高誘電率系の誘電体磁器組成物を得る。

【解決手段】 誘電体磁器組成物が、一般式 $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ($0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $0.960 \leq a \leq 1.035$) を主成分とし、さらに、副成分として、主成分100重量部に対し、Er化合物が、 Er_2O_3 に換算して5重量部以下（但し、0重量部を除く）、Mg化合物が、MgOに換算して2重量部以下（但し、0重量部を除く）、Al化合物が、 Al_2O_3 に換算して2.5重量部以下（但し、0重量部を除く）でそれぞれ含有されている。

【選択図】 選択図なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主成分が、一般式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ で表されると共に、
 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $0.960 \leq a \leq 1.035$ とされ、
 かつ、前記主成分 100 重量部に対し、Er 化合物が、 Er_2O_3 に換算して 5 重量部以下（但し、0 重量部を除く）、Mg 化合物が、 MgO に換算して 2 重量部以下（但し、0 重量部を除く）、Al 化合物が、 Al_2O_3 に換算して 2.5 重量部以下（但し、0 重量部を除く）それぞれ含有されていることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項 2】

a が、 $0.965 \leq a \leq 1.030$ であることを特徴とする請求項 1 記載の誘電体磁器組成物。 10

【請求項 3】

前記主成分 100 重量部に対し、Mn 化合物が、 MnO に換算して 2 重量部以下含有されていることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 4】

前記主成分 100 重量部に対し、Si 化合物が、 SiO_2 に換算して 2 重量部以下含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 5】

前記主成分 100 重量部に対し、Nb 化合物が、 Nb_2O_5 に換算して 1 重量部以下含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物 20

【請求項 6】

セラミック焼結体が請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物からなり、前記セラミック焼結体に電極が形成されていることを特徴とするセラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は誘電体磁器組成物、及セラミック電子部品に関し、より詳しくは高誘電率系の誘電体磁器組成物、及び該誘電体磁器組成物を使用して製造された単板コンデンサ、積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

高誘電率磁器材料としては、既に、 $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系の誘電体磁器組成物を主成分としたものが実用化されている。

【0003】

この種の誘電体磁器組成物は、比誘電率が大きくなると静電容量の温度特性が悪化し、交流破壊電圧も低くなることから、従来より、組成物の配合比を工夫することにより、静電容量の温度特性や交流破壊電圧を改善した誘電体磁器組成物が提案されている（特許文献 1）。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 7-267732 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献 1 では、交流破壊電圧の改善はなされているものの、該交流破壊電圧は最大でも 4.5 kV/mm と未だ不十分であり、より一層高い交流破壊電圧を有するセラミック電子部品の出現が望まれている。

【0006】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、静電容量の温度特性を損なうことなく、より一層高い交流破壊電圧を得ることのできる高誘電率系の誘電体磁器組成物、及 50

び該誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品を提供することを目的とする。

【0007】

【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に係る誘電体磁器組成物は、主成分が、一般式 $(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ で表されると共に、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $0.960 \leq a \leq 1.035$ とされ、かつ、前記主成分 100 重量部に対し、Er 化合物が、 Er_2O_3 に換算して 5 重量部以下（但し、0 重量部を除く）、Mg 化合物が、MgO に換算して 2 重量部以下（但し、0 重量部を除く）、Al 化合物が、 Al_2O_3 に換算して 2.5 重量部以下（但し、0 重量部を除く）でそれぞれ含有されていることを特徴としている。

【0008】

上記誘電体磁器組成物によれば、x、y を上述の範囲とすることにより、1400℃未満の焼成温度で良好な焼結性を得ることができる。

【0009】

また、Er 化合物及び Mg 化合物を上述の範囲で含有させることにより、誘電率の低下を招くこともなく、静電容量の温度特性を良好なものとすることができる。

【0010】

そして、Al 化合物を上述の範囲で含有させることにより、交流破壊電圧をより一層高くすることができる。

【0011】

尚、 $1.0 \times 10^{11} \Omega$ 以上の高絶縁抵抗を得るには、a は、 $0.965 \leq a \leq 1.030$ であるのが好ましい。

【0012】

また、より低温で焼結させるためには、前記主成分 100 重量部に対し、Mn 化合物が、MnO に換算して 2 重量部以下及び／又は Si 化合物が、 SiO_2 に換算して 2 重量部以下含有するのが好ましい。

【0013】

特に、上記 Mn 化合物の添加は、静電容量の温度特性向上に寄与する。

【0014】

また、絶縁抵抗を大きくするためには、前記主成分 100 重量部に対し、Nb 化合物が、 Nb_2O_5 に換算して 1 重量部以下含有させるのが好ましい。

【0015】

また、本発明に係るセラミック電子部品は、セラミック焼結体が上記誘電体磁器組成物からなり、前記セラミック焼結体に電極が形成されていることを特徴としている。

【0016】

上記セラミック電子部品によれば、上述した誘電体磁器組成物を使用して製造されているので、絶縁抵抗や静電容量の温度特性が良好で、しかも交流破壊電圧が高く誘電率の高いセラミック電子部品を 1400℃以下の低焼成温度で得ることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について詳説する。

【0018】

図 1 は本発明の誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品としての単板コンデンサの一実施の形態を示す一部破断正面図である。

【0019】

該単板コンデンサは、本発明の誘電体磁器組成物からなるセラミック焼結体 1 と、該セラミック焼結体 1 の表裏両面に形成された電極部 2 と、はんだ 3 によって前記電極部 2 と電氣的に接続された一対のリード線 4 a、4 b と、セラミック焼結体 1 を被覆する樹脂製の外装 5 とから構成されている。

10

20

30

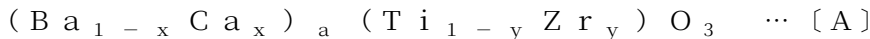
40

50

【0020】

そして、本実施の形態では、セラミック焼結体1を形成する誘電体磁器組成物が、下記一般式〔A〕を主成分としている。

【0021】



ここで、 x 、 y 、 a は $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $0.960 \leq a \leq 1.035$ に設定されている。

【0022】

さらに、上記誘電体磁器組成物は、副成分として、前記主成分100重量部に対し、Er化合物が、 Er_2O_3 に換算して5重量部以下（但し、0重量部を除く）、Mg化合物が、MgOに換算して2重量部以下（但し、0重量部を除く）、Al化合物が、 Al_2O_3 に換算して2.5重量部以下（但し、0重量部を除く）でそれぞれ含有されている。

【0023】

そして、これにより最大比誘電率が高く、静電容量の温度特性に優れ、かつより高い交流破壊電圧を有する単板セラミックコンデンサを得ている。

【0024】

以下、上述のように数値限定した理由を述べる。

【0025】

(1) x

x が0.25を超えると、Baに対するCaの含有量が過剰となるため、焼結性が低下し、1400℃で焼成しても焼結不足になる。すなわち、 x が0.25を超えた場合は、焼結させるには1400℃以上の温度で焼成する必要がある、生産コストが高騰化する。

【0026】

そこで、本実施の形態では、モル比 x を、 $0 < x \leq 0.25$ としている。

【0027】

(2) y

y が0.25を超えると、Tiに対するZrの含有量が過剰となるため、焼結性が低下し、1400℃で焼成しても焼結不足になる。すなわち、 y が0.25を超えた場合、上記(1)と同様、焼結させるには1400℃以上の温度で焼成する必要がある、生産コストが高騰化する。

【0028】

そこで、本実施の形態では、 y を、 $0 < y \leq 0.25$ としている。

【0029】

(3) a

一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物において、Aサイト成分を構成する $(Ba_{1-x}Ca_x)$ とBサイト成分を構成する $(Ti_{1-y}Zr_y)$ との a は化学量論的には1.000であるが、必要に応じて適宜変更するのが望ましい。

【0030】

しかしながら、 a が0.960未満になると静電容量の温度特性が悪化し、一方、 a が1.035を超えると最大比誘電率が低下する。

【0031】

そこで、本実施の形態では、 a を、 $0.960 \leq a \leq 1.030$ としている。

【0032】

尚、 $1.0 \times 10^{11} \Omega$ 以上のより高い絶縁抵抗を確保するためには、 a を $0.965 \leq a \leq 1.030$ とするのが好ましい。

【0033】

(4) Er化合物の含有量

Er化合物は、静電容量の温度特性を平坦にする作用を奏し、前記温度特性の向上に寄与するが、その含有量が、前記主成分100重量部に対し、 Er_2O_3 に換算し5重量部を超えると、最大比誘電率の低下が顕著になる。

10

20

30

40

50

【0034】

そこで、本実施の形態では、Er化合物の含有量を、主成分100重量部に対し、Er₂O₃に換算して5重量部（但し、0重量部を除く）以下としている。

【0035】

（5）Mg化合物の含有量

Mg化合物は、Er化合物と同様、静電容量の温度特性の向上に寄与するが、その含有量が、前記主成分100重量部に対し、MgOに換算し2重量部を超えると、最大比誘電率の低下が顕著になる。

【0036】

そこで、本実施の形態では、Mg化合物の含有量を、主成分100重量部に対し、MgO 10に換算し2重量部（但し、0重量部を除く）以下としている。

【0037】

（6）Al化合物の含有量

Al化合物は、交流破壊電圧を大きくする作用を奏するが、その含有量が、前記主成分100重量部に対し、Al₂O₃に換算し2.5重量部を超えると、絶縁抵抗の低下が顕著になる。

【0038】

そこで、本実施の形態では、Al化合物の含有量を、主成分100重量部に対し、Al₂O₃に換算し2.5重量部（但し、0重量部を除く）以下としている。

【0039】

次に、上記単板コンデンサの製造方法について詳述する。 20

【0040】

まず、上記誘電体磁器組成物を作製する。

【0041】

すなわち、出発素材として、例えばBaCO₃、CaCO₃、TiO₂、ZrO₂、Er₂O₃、MgO、Al₂O₃を準備し、次いで上述した成分組成の誘電体磁器組成物が得られるように、これらの出発素材を配合し、その後、この配合物をボールミルに投入して湿式混合し、粉碎する。そしてこの後、粉碎物を蒸発乾燥し、次いで、所定温度（例えば、1150℃）で約2時間仮焼処理を施し、これにより誘電体磁器組成物を作製する。

【0042】

次に、この誘電体磁器組成物をポリ酢酸ビニル系バインダ等のバインダと共にボールミルに投入し、所定時間湿式混合し、その後、該混合物を脱水乾燥し、整粒した後、加圧し、所定の円板状に成形し、セラミック成形体を作製する。そしてこの後、該セラミック成形体を1350～1390℃で約2時間焼成処理を施し、セラミック焼結体1を作製する。 30

【0043】

次いで、該セラミック焼結体1の表裏両面にAg等を主成分とした導電性ペーストを塗布し、焼付処理を施し、電極部2を形成する。

【0044】

そして、はんだ3によって電極部2とリード線4a、4bとを接続し、その後樹脂モールドを施して外装5を形成し、これにより単板コンデンサが製造される。 40

【0045】

このように本実施の形態では、単板コンデンサが上述した誘電体磁器組成物を使用して製造されており、したがって、静電容量の温度特性や絶縁性を損なうことなく、高い最大比誘電率を有し、かつより高い交流破壊電圧を有する単板コンデンサを1400℃未満の焼成温度で容易に得ることができる。

【0046】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態では、出発素材としてBaCO₃、CaCO₃、TiO₂、ZrO₂、Er₂O₃、MgO、Al₂O₃を一度に混合し仮焼したが、主成分を構成するBaCO₃、CaCO₃、TiO₂、ZrO₂を予め混合して仮焼し、その後、Er₂O₃、MgO、Al₂O₃を添加することに 50

より、本発明の誘電体磁器組成物を作製してもよい。

【0047】

さらに、焼結温度を低下させて生産性を向上させる観点からは、Mn化合物やSi化合物を上記誘電体磁器組成物に含有させるのが好ましい。

【0048】

但し、その含有量は、Mn化合物の場合は、主成分100重量部に対し、MnOに換算して2重量部以下が好ましく、Si化合物の場合は、主成分100重量部に対し、SiO₂に換算して2重量部以下が好ましい。これはMn化合物及びSi化合物が、主成分100重量部に対し、MnO又はSiO₂換算で2重量部を超えると絶縁抵抗が低下するからである。

10

【0049】

また、より大きな絶縁抵抗を確保する観点からは、Nb化合物を誘電体磁器組成物に含有させるのも好ましい。

【0050】

但し、その含有量は、主成分100重量部に対し、Nb₂O₅に換算して1重量部以下が好ましい。これはNb化合物が、主成分100重量部に対し、Nb₂O₅換算で1重量部を超えると、Nb化合物が過剰となり、却って絶縁抵抗が低下するからである。

【0051】

尚、この場合も、MnO、SiO₂、Nb₂O₅を前記主成分やEr₂O₃、MgO、Al₂O₃と共に一度に混合して仮焼してもよいし、主成分組成の仮焼粉末に対し、Er₂O₃、MgO、Al₂O₃と共にMnO、SiO₂、Nb₂O₅を添加して製造してもよいことはいうまでもない。

20

【0052】

また、出発素材として、BaCO₃、CaCO₃、TiO₂、ZrO₂等を使用しているが、本発明はこれらの化合物形態に限定されるものではない。例えば、BaTiO₃、BaZrO₃、CaTiO₃、CaZrO₃などの化合物や、炭酸塩、シュウ酸塩、水酸化物、アルコキシドなどを出発素材としてもよい。

【0053】

また、上記実施の形態では、セラミック電子部品として単板コンデンサを例示したが、積層セラミックコンデンサについても同様、最大比誘電率が高く、静電容量の温度特性や絶縁性を損なうことなく、より高い交流破壊電圧を有するセラミック電子部品を1400℃以下の低温焼成で得ることができる。

30

【0054】

【実施例】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0055】

〔第1の実施例〕

まず、出発材料としてBaCO₃、CaCO₃、TiO₂、ZrO₂、Er₂O₃、MgO、Al₂O₃を準備し、これら出発素材を、表1、表2に示す誘電体磁器組成物が得られるように配合し、ボールミルで湿式混合した後、蒸発乾燥し、粉末混合物を得た。なお、表1、表2中の副成分量（重量部）は、主成分100重量部に対する重量部である。

40

【0056】

次に、該粉末混合物を1150℃で2時間仮焼処理を施し、仮焼粉末を作製した。次いで該仮焼粉末100重量部に対して5重量部の酢酸ビニル系バイндаを前記仮焼粉末に添加し、ボールミルで湿式混合し、その後、蒸発乾燥し、整粒により粉末状にした。

【0057】

次いで、この粉末を245MPa（2.5ton/cm²）の圧力で直径15mm、厚さ1.0mmの円板状のセラミック成形体を成形した。

【0058】

次いで、このセラミック成形体を1390～1400℃の焼成温度で焼成した。その後、

50

焼結体の両主面に A g ペーストを塗布し、次いで、800℃で焼付処理を施して円板状の電極を形成し、試料 No. 1～36 を作製した。

【0059】

【表1】

試料 番号	主成分					副成分		
	$(Ba_{1-x}Ca_x)_a(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$							
	1-x	x	1-y	y	a	Er ₂ O ₃ 重量部	MgO 重量部	Al ₂ O ₃ 重量部
1	0.98	0.02	0.91	0.09	1.005	1.1	0.3	0.2
2	0.95	0.05	0.80	0.20	1.005	1.1	0.3	0.2
3	0.91	0.09	0.75	0.25	1.005	1.1	0.3	0.2
4	0.89	0.11	0.92	0.08	1.005	1.1	0.3	0.2
5	0.82	0.18	0.84	0.16	1.005	1.1	0.3	0.2
6	0.80	0.20	0.93	0.07	1.005	1.1	0.3	0.2
7	0.75	0.25	0.84	0.16	1.005	1.1	0.3	0.2
8*	0.85	0.15	0.70	0.30	1.005	1.1	0.3	0.2
9*	0.78	0.22	0.70	0.30	1.005	1.1	0.3	0.2
10*	0.70	0.30	0.79	0.21	1.005	1.1	0.3	0.2
11*	0.70	0.30	0.90	0.10	1.005	1.1	0.3	0.2
12*	0.96	0.04	0.87	0.13	1.002	0	0.4	0.4
13	0.96	0.04	0.87	0.13	1.002	0.2	0.4	0.4
14	0.96	0.04	0.87	0.13	1.002	2.5	0.4	0.4
15	0.96	0.04	0.87	0.13	1.002	5	0.4	0.4
16*	0.96	0.04	0.87	0.13	1.002	6	0.4	0.4

* は本発明範囲外

【0060】

【表2】

10

20

30

試料 番号	主成分					副成分		
	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$							
	$1-x$	x	$1-y$	y	a	Er_2O_3 重量部	MgO 重量部	Al_2O_3 重量部
17*	0.92	0.08	0.85	0.15	1.005	0.6	0	0.3
18	0.92	0.08	0.85	0.15	1.005	0.6	0.2	0.3
19	0.92	0.08	0.85	0.15	1.005	0.6	2	0.3
20*	0.92	0.08	0.85	0.15	1.005	0.6	3	0.3
21*	0.87	0.13	0.88	0.12	0.998	1.5	0.2	0
22	0.87	0.13	0.88	0.12	0.998	1.5	0.2	0.3
23	0.87	0.13	0.88	0.12	0.998	1.5	0.2	0.6
24	0.87	0.13	0.88	0.12	0.998	1.5	0.2	2.5
25*	0.87	0.13	0.88	0.12	0.998	1.5	0.2	3
26*	0.97	0.03	0.89	0.11	1.008	0	0	0
27*	0.97	0.03	0.89	0.11	1.008	0.9	0	0
28*	0.97	0.03	0.89	0.11	1.008	0	0.6	0
29*	0.97	0.03	0.89	0.11	1.008	0	0	0.1
30	0.97	0.03	0.89	0.11	1.008	0.9	0.6	0.1
31	0.93	0.07	0.95	0.05	0.960	1.0	0.5	0.2
32	0.93	0.07	0.95	0.05	0.965	1.0	0.5	0.2
33	0.93	0.07	0.95	0.05	0.990	1.0	0.5	0.2
34	0.93	0.07	0.95	0.05	1.000	1.0	0.5	0.2
35	0.93	0.07	0.95	0.05	1.030	1.0	0.5	0.2
36	0.93	0.07	0.95	0.05	1.035	1.0	0.5	0.2

* は本発明範囲外

次に、静電容量の温度特性、最大比誘電率、交流破壊電圧、及び絶縁抵抗を測定した。

【0061】

まず、静電容量の温度特性を以下のようにして評価した。

【0062】

すなわち、1 kHz、1 V rms の条件下、静電容量が最大を示す点（転移点）の温度を基準（0%）とし、転移点から±50℃偏位した時の静電容量の温度変化率（以下、「容量温度変化率」という） ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} を測定し、静電容量の温度特性を評価した。

【0063】

尚、温度特性をこのように評価したのは、例えば、−25℃と+85℃の静電容量の温度変化率で評価した場合、転移点が常温近傍にない試料もあるため比較し難くなるためである。

【0064】

また、各試料の静電容量の最大値、すなわち転移点における静電容量 C_{max} (F) と試料の電極の直径 D (m) 及び厚み T (m) とから数式(1)に基づき最大比誘電率 ϵ_{max} を算出した。

【0065】

【数1】

10

20

30

40

$$\varepsilon_{\max} = \frac{C_{\max} \times T}{\varepsilon_0 \times (D/2)^2 \times \pi} \quad \dots (1)$$

ここで、 ε_0 は真空誘電率 ($= 8.854 \times 10^{-12}$ (F/m)) である。

【0066】

交流破壊電圧は、試料の両端に交流電圧を印加し、破壊したときの電圧を厚み 1 mm 当りに換算して算出した。

【0067】

絶縁抵抗は、絶縁抵抗計を使用し、250 V の電圧を 2 分間印加して測定した。

【0068】

表 3、表 4 は、これらの測定結果を示している。

【0069】

【表 3】

試料番号	焼成温度 (°C)	初期特性				
		容量温度変化率 ΔC_{-50} (%)	容量温度変化率 ΔC_{+50} (%)	最大比誘電率 (-)	交流破壊電圧 (kV/mm)	絶縁抵抗 (Ω)
1	1390	-56	-59	11500	5.8	7.9×10^{11}
2	1390	-54	-55	11100	5.9	6.9×10^{11}
3	1390	-49	-47	9500	5.5	1.8×10^{11}
4	1390	-52	-44	8900	5.8	9.3×10^{11}
5	1390	-41	-44	6100	5.9	8.9×10^{11}
6	1390	-42	-41	6100	5.9	7.2×10^{11}
7	1390	-39	-41	6300	5.5	3.8×10^{11}
8*	1400	焼結不足				
9*	1400	焼結不足				
10*	1400	焼結不足				
11*	1400	焼結不足				
12*	1390	-63	-65	13000	5.0	9.2×10^{11}
13	1390	-59	-57	11500	5.1	7.1×10^{11}
14	1390	-53	-55	9700	5.2	5.3×10^{11}
15	1390	-49	-48	6800	5.1	3.7×10^{10}
16*	1390	-45	-43	5600	5.1	4.8×10^9

* は本発明範囲外

【0070】

【表 4】

試料 番号	焼成温度 (°C)	初期特性				
		容量温度変化率 ΔC_{-50} (%)	容量温度変化率 ΔC_{+50} (%)	最大比誘電率 (-)	交流破壊電圧 (kV/mm)	絶縁抵抗 (Ω)
17*	1390	-62	-64	10900	5.4	4.9×10^{11}
18	1390	-53	-54	10200	5.2	6.0×10^{11}
19	1390	-49	-47	6700	5.7	7.9×10^{11}
20*	1390	-42	-43	5500	5.3	5.5×10^{11}
21*	1390	-54	-53	8300	4.6	5.8×10^{11}
22	1390	-49	-50	8100	5.3	8.3×10^{11}
23	1390	-47	-54	7900	5.5	7.8×10^{11}
24	1390	-48	-53	7800	5.8	1.7×10^{10}
25*	1390	-50	-55	7700	5.0	3.3×10^8
26*	1390	-70	-71	13100	4.6	4.8×10^{11}
27*	1390	-64	-65	11200	4.8	4.6×10^{11}
28*	1390	-66	-62	10800	4.8	2.7×10^{11}
29*	1390	-71	-69	13000	5.2	5.0×10^{11}
30	1390	-54	-54	9700	5.4	8.1×10^{11}
31	1390	-59	-59	11300	5.3	6.6×10^9
32	1390	-58	-58	10200	5.5	1.7×10^{11}
33	1390	-57	-56	10200	5.8	5.4×10^{11}
34	1390	-54	-56	8700	5.3	2.6×10^{11}
35	1390	-50	-48	7300	5.5	8.5×10^{11}
36	1390	-48	-44	6100	5.2	7.5×10^9

* は本発明範囲外

試料番号 1 ~ 11 は、x、y が本発明範囲内と本発明範囲外の試料を示している。

【0071】

試料番号 10、11 は x が 0.30 であり 0.25 を超えているため、Ca の含有量が過剰となり、このため焼結性が低下し、1400℃で焼成しても焼結不足になることが確認された。すなわち、試料番号 10、11 では、焼結させるには 1400℃を超える温度で焼成する必要がある、生産コストの高騰化を招くおそれがある。

【0072】

また、試料番号 8、9 は y が 0.30 であり 0.25 を超えているため、Zr の含有量が過剰となり、このため焼結性が低下し、1400℃で焼成しても焼結不足になることが確認された。すなわち、試料番号 8、9 は、試料番号 10、11 と同様、焼結させるには 1400℃を超える温度で焼成する必要がある、生産コストの高騰化を招くおそれがある。

【0073】

これに対して試料番号 1 ~ 7 は x、y が本発明範囲内であるので、1400℃未満での焼成温度で焼結可能なことが分った。

【0074】

試料番号 12 ~ 16 は、Er₂O₃ の含有量が本発明範囲内と本発明範囲外とを示している。

【0075】

試料番号 12 は、組成物中に Er₂O₃ を含んでいないため、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 C_{+50} のいずれもが -60% よりも負側に偏位し、温度特性が劣化している。また、試料番号 16 は、Er₂O₃ の含有量が、5重量部を超えているため、最大比誘電率が 5600 であり、6000 未満に低下することが分った。

10

20

30

40

50

【0076】

これに対して試料番号13～15は、 Er_2O_3 の含有量が本発明範囲内であるので、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} のいずれもが -60% 以内であり、 6000 以上の最大比誘電率を確保しつつ、良好な静電容量の温度特性を得ることができる。

【0077】

試料番号17～20は、 MgO の含有量が本発明範囲内と本発明範囲外とを示している。

【0078】

試料番号17は、組成物中に MgO を含んでいないため、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} のいずれもが -60% よりも負側に偏位し、温度特性が劣化している。また、試料番号20は、 MgO の含有量が、2重量部を超えているため、最大比誘電率が 5500 10であり、 6000 未満に低下することが分った。

【0079】

これに対して試料番号18、19は、 MgO の含有量が本発明範囲内であるので、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} のいずれもが -60% 以内であり、 6000 以上の最大比誘電率を確保しつつ、良好な静電容量の温度特性を得ることができる。

【0080】

試料番号21～25は、 Al_2O_3 の含有量が本発明範囲内と本発明範囲外とを示している。

【0081】

試料番号21は、組成物中に Al_2O_3 を含んでいないため、交流破壊電圧が 4.6 kV/mm 20と小さい。また、試料番号25は、 Al_2O_3 の含有量が、2.5重量部を超えているため、絶縁抵抗が $3.3 \times 10^8 \Omega$ に低くなることが分った。

【0082】

これに対し、試料番号22～24は、 Al_2O_3 の含有量が本発明範囲内であるので、 $1.0 \times 10^{10} \Omega$ 以上の絶縁抵抗を確保しつつ、 5.0 kV/mm 以上の高い交流破壊電圧を得ることができる。

【0083】

試料番号26～29は、 Er_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 の含有量のうち、2種の材料が本発明範囲外の試料を示している。

【0084】

試料番号26は、 Er_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 のいずれも含まれていないため、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} のいずれもが、 -60% よりも負側に偏位し、また交流破壊電圧が、 4.6 kV/mm であり、 5.0 kV/mm よりも小さくなることが分った。 30

【0085】

試料番号27は、 Er_2O_3 は0.9重量部含まれているが、 MgO と Al_2O_3 が含まれていないため、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} のいずれもが、 -60% よりも負側に偏位し、また交流破壊電圧が、 4.8 kV/mm であり、 5.0 kV/mm よりも小さくなることが分った。

【0086】

試料番号28は、 MgO は0.6重量部含まれているが、 Er_2O_3 と Al_2O_3 が含まれていないため、試料番号33と同様、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} のいずれもが、 -60% よりも負側に偏位し、また交流破壊電圧が、 4.8 kV/mm であり、 5.0 kV/mm よりも小さくなることが分った。 40

【0087】

試料番号29は、 Al_2O_3 は0.1重量部含まれているため交流破壊電圧は 5.2 kV/mm と良好であるが、 Er_2O_3 と MgO が含まれていないため、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} のいずれもが、 -60% よりも負側に偏位し、温度特性が悪いことが分った。

【0088】

これに対し試料番号30は、 Er_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 のいずれもが本発明範囲内であるので、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} は -60% よりも正側を維持し、しかも交流破壊電圧が 5.4 kV/mm であり、 5.0 kV/mm 以上の高い交流破壊電圧を得ることのできる事が分った。

【0089】

試料番号31～36はaを本発明範囲内で増減させた場合の特性を示している。

【0090】

各測定結果は、いずれも容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} が -60% 以内、最大比誘電率は6000以上、交流破壊電圧は 5.0 kV/mm 以上であり、絶縁抵抗は $1.0 \times 10^9 \Omega$ 以上となり、良好な電気的特性を得ている。

10

【0091】

特に、試料番号32～35は、モル比aが $0.965 \sim 1.030$ であるので、絶縁抵抗が $1.0 \times 10^{11} \Omega$ 以上となり、より一層高い絶縁抵抗を得ることができた。

【0092】

〔第2の実施例〕

出発材料として、第1の実施例の出発材料に加え、 MnO 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 のうちの少なくとも1種を適宜添加し、第1の実施例と同様の方法・手順で試料番号41～58の試料を作製した。

【0093】

表5はその成分組成を示す。

20

【0094】

【表5】

試料番号	主成分					副成分					
	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$										
	1-x	x	1-y	y	a	Er_2O_3 重量部	MgO 重量部	Al_2O_3 重量部	MnO 重量部	SiO_2 重量部	Nb_2O_5 重量部
41	0.90	0.10	0.88	0.12	1.007	1.3	0.4	0.2	0.2	0	0
42	0.90	0.10	0.88	0.12	1.007	1.3	0.4	0.2	0.6	0	0
43	0.90	0.10	0.88	0.12	1.007	1.3	0.4	0.2	2	0	0
44	0.90	0.10	0.88	0.12	1.007	1.3	0.4	0.2	3	0	0
45	0.94	0.06	0.92	0.08	1.008	1.6	0.6	0.1	0	0	0
46	0.94	0.06	0.92	0.08	1.008	1.6	0.6	0.1	0	0.3	0
47	0.94	0.06	0.92	0.08	1.008	1.6	0.6	0.1	0	0.7	0
48	0.94	0.06	0.92	0.08	1.008	1.6	0.6	0.1	0	2	0
49	0.94	0.06	0.92	0.08	1.008	1.6	0.6	0.1	0	3	0
50	0.84	0.16	0.96	0.04	1.009	0.6	0.2	0.4	0	0	0
51	0.84	0.16	0.96	0.04	1.009	0.6	0.2	0.4	0	0	0.2
52	0.84	0.16	0.96	0.04	1.009	0.6	0.2	0.4	0	0	0.5
53	0.84	0.16	0.96	0.04	1.009	0.6	0.2	0.4	0	0	1
54	0.84	0.16	0.96	0.04	1.009	0.6	0.2	0.4	0	0	2
55	0.86	0.14	0.91	0.09	1.004	1.0	0.3	0.2	0	0.5	0.3
56	0.86	0.14	0.91	0.09	1.004	1.0	0.3	0.2	0.2	0	0.3
57	0.86	0.14	0.91	0.09	1.004	1.0	0.3	0.2	0.2	0.5	0
58	0.86	0.14	0.91	0.09	1.004	1.0	0.3	0.2	0.2	0.5	0.3

30

40

* は本発明範囲外

次に、第1の実施例と同様、容量温度変化率 ΔC_{-50} 、 ΔC_{+50} 、最大比誘電率、絶

50

縁抵抗、及び交流破壊電圧を測定した。

【0095】

表6はその測定結果を示している。

【0096】

【表6】

試料 番号	焼成温度 (℃)	初期特性				
		容量温度変化率 ΔC_{-50} (%)	容量温度変化率 ΔC_{+50} (%)	最大比誘電率 (-)	交流破壊電圧 (kV/mm)	絶縁抵抗 (Ω)
41	1380	-52	-54	7600	5.4	3.1×10^{11}
42	1370	-49	-46	6900	5.2	2.1×10^{11}
43	1360	-44	-43	6200	5.6	6.8×10^{10}
44	1360	-41	-42	6100	5.3	8.3×10^9
45	1390	-53	-54	10300	5.5	8.3×10^{11}
46	1380	-50	-51	9900	5.5	8.9×10^{11}
47	1370	-49	-50	9700	5.4	4.7×10^{11}
48	1360	-50	-48	9500	5.7	3.7×10^{11}
49	1360	-48	-46	9300	5.6	7.3×10^9
50	1380	-53	-51	7600	5.6	4.2×10^{11}
51	1380	-51	-49	7500	5.3	6.0×10^{11}
52	1380	-50	-48	7700	5.5	7.9×10^{11}
53	1380	-49	-47	7300	5.7	9.3×10^{11}
54	1380	-47	-50	7000	5.3	2.3×10^9
55	1380	-55	-54	8900	5.6	4.8×10^{11}
56	1380	-52	-51	8300	5.4	6.8×10^{11}
57	1370	-50	-49	8100	5.7	3.2×10^{11}
58	1370	-51	-48	8000	5.7	5.6×10^{11}

試料番号41～44は、MnOの含有量に対する特性変化を示している。

【0097】

試料番号41～43から明らかなように、誘電体磁器組成物にMnOを含有させることにより、焼成温度を低下させることができる。

【0098】

しかしながら、試料番号44のようにMnOの含有量が主成分100重量部に対し2重量部を超えると、焼成温度をさらに低下させることができず、絶縁抵抗が $8.3 \times 10^9 \Omega$ に低下することが分かった。

【0099】

試料番号45～49は、SiO₂の含有量に対する特性変化を示している。

【0100】

試料番号45～48から明らかなように、誘電体磁器組成物にSiO₂を含有させることにより、焼成温度を低下させることができる。

【0101】

しかしながら、試料番号49のようにSiO₂の含有量が主成分100重量部に対し2重量部を超えると、焼成温度をさらに低下させることができず、絶縁抵抗が $7.3 \times 10^9 \Omega$ に低下することが分った。

【0102】

試料番号50～54は、Nb₂O₅の含有量に対する特性変化を示している。

【0103】

10

20

30

40

50

試料番号 50～53 から明らかなように、誘電体磁器組成物に Nb_2O_5 を含有させることにより、絶縁抵抗を大きくすることができる。

【0104】

しかしながら、試料番号 54 のように Nb_2O_5 の含有量が主成分 100 重量部に対し 1 重量部を超えると、過剰添加となり絶縁抵抗が $2.3 \times 10^9 \Omega$ に低下することが分った。

【0105】

試料番号 55～58 は、 MnO 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 のうちの少なくとも 2 つ以上を所定量添加した場合を示している。

【0106】

この試料番号 55～58 から明らかなように、 MnO 又は／及び SiO_2 を添加することにより、焼成温度を低下させることができ、さらにこれら MnO 又は／及び SiO_2 に加え、 Nb_2O_5 を添加することにより、焼成温度を低下させることができ、また絶縁抵抗を大きくできることが確認された。

【0107】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る誘電体磁器組成物は、主成分が、一般式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ で表されると共に、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.25$ 、 $0.960 \leq a \leq 1.035$ とされ、かつ、前記主成分 100 重量部に対し、 Er 化合物が、 Er_2O_3 に換算して 5 重量部以下（但し、0 重量部を除く）、 Mg 化合物が、 MgO に換算して 2 重量部以下（但し、0 重量部を除く）、 Al 化合物が、 Al_2O_3 に換算して 2.5 重量部以下（但し、0 重量部を除く）でそれぞれ含有されているので、静電容量の温度特性や絶縁性を損なうこともなく、最大比誘電率が高く、かつ高い交流破壊電圧を有する誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0108】

また、前記主成分 100 重量部に対し、 Mn 化合物を、 MnO に換算して 2 重量部以下又は／及び Si 化合物が、 SiO_2 に換算して 2 重量部以下含有することにより、焼成温度の低温化が可能となる。

【0109】

また、前記主成分 100 重量部に対し、 Nb 化合物を、 Nb_2O_5 に換算して 1 重量部以下含有することにより、絶縁抵抗を向上させることが可能となる。

【0110】

また、本発明に係るセラミック電子部品は、セラミック焼結体が上記誘電体磁器組成物からなり、前記セラミック焼結体に電極が形成されているので、転移点の静電容量を基準に該転移点から $\pm 50^\circ\text{C}$ 偏位した時の容量温度変化率が -60% 以内であり、最大比誘電率が 6000 以上と高く、交流破壊電圧も 5.0 kV/mm 以上と高く、絶縁抵抗も $1.0 \times 10^9 \Omega$ 以上（好ましくは $1.0 \times 10^{11} \Omega$ 以上）を確保することができる電気的特性に優れた高誘電率系のセラミック電子部品を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の誘電体磁器組成物を使用して製造されたセラミック電子部品としての単板コンデンサの一実施の形態を示す一部破断正面図である。

【符号の説明】

- 1 セラミック焼結体
- 2 電極部

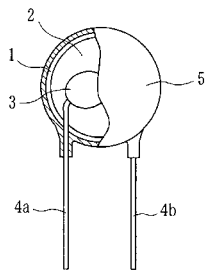
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5G303 AA01 AB02 AB11 CA01 CB01 CB04 CB06 CB17 CB35 CB39
CB43