

(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2017-120856

(P2017-120856A)

(43) 公開日 平成29年7月6日(2017.7.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 G 4/12 (2006.01)	H O 1 G 4/12 3 5 8	4 G O 3 1
H O 1 G 4/30 (2006.01)	H O 1 G 4/30 3 0 1 E	5 E 0 0 1
C O 4 B 35/468 (2006.01)	C O 4 B 35/46 D	5 E 0 8 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-257400 (P2015-257400)	(71) 出願人	000003067 T D K 株式会社 東京都港区芝浦三丁目9番1号
(22) 出願日	平成27年12月28日 (2015.12.28)	(74) 代理人	110001494 前田・鈴木国際特許業務法人
		(72) 発明者	佐藤 雅之 東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式会社内
		(72) 発明者	今野 陽介 秋田県にかほ市平沢字前田151 T D K - M C C 株式会社内
		(72) 発明者	由利 俊一 東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック電子部品

(57) 【要約】

【課題】 高温負荷寿命の向上を実現し、信頼性の高いセラミック電子部品を提供する。

【解決手段】 誘電体層および電極層を有するセラミック電子部品である。誘電体層は、チタン酸バリウムおよびイットリウムを含む。誘電体層は、誘電体粒子および Y - T i 偏析粒子を含む。誘電体層の断面において Y - T i 偏析粒子が占める面積割合が 1 . 3 % 以下である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

誘電体層および電極層を有するセラミック電子部品であって、
前記誘電体層は、チタン酸バリウムおよびイットリウムを含み、
前記誘電体層は、誘電体粒子および Y - T i 偏析粒子を含み、
前記誘電体層の断面において前記 Y - T i 偏析粒子が占める面積割合が 1 . 3 % 以下であることを特徴とするセラミック電子部品。

【請求項 2】

前記誘電体層は、マグネシウム、クロム、バナジウム、カルシウムおよびケイ素を含み、

前記チタン酸バリウムの含有量を $B a T i O_3$ 換算で 100 モル部とした場合に、前記イットリウムの含有量が $Y_2 O_3$ 換算で 1 . 0 ~ 1 . 5 モル部、前記マグネシウムの含有量が $M g O$ 換算で 1 . 8 ~ 2 . 5 モル部、前記クロムの含有量が $C r_2 O_3$ 換算で 0 . 2 ~ 0 . 7 モル部、前記バナジウムの含有量が $V_2 O_5$ 換算で 0 . 05 ~ 0 . 2 モル部、前記カルシウムの含有量が $C a O$ 換算で 0 . 5 ~ 2 . 0 モル部、前記ケイ素の含有量が $S i O_2$ 換算で 1 . 65 ~ 3 . 0 モル部であることを特徴とする請求項 1 記載のセラミック電子部品

【請求項 3】

前記誘電体粒子の d_{50} は、0 . 47 μm 以下である請求項 1 または 2 に記載のセラミック電子部品。

【請求項 4】

前記誘電体層において $Y_2 O_3$ 換算した前記イットリウムの含有量を、 $S i O_2$ 換算した前記ケイ素の含有量で割った値が 0 . 79 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のセラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

セラミック電子部品は、小型、高性能、高信頼性の電子部品として広く利用されており、電気機器および電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、電気機器および電子機器の小型化かつ高性能化に伴い、セラミック電子部品に対する小型化、高性能化、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

【0003】

このような要求に対し、特許文献 1 には、チタン酸バリウムの原料粉末の B E T 値と、誘電体磁器組成物の原料粉末の B E T 値と、を特定の関係とすることで、絶縁破壊電圧等の信頼性の向上を図った積層セラミックコンデンサが開示されている。しかしながら、現在では、さらなる高温負荷寿命の向上が要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2006 - 290675 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、高温負荷寿命の向上を実現し、信頼性の高いセラミック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】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明者らは、上記の課題を解決するために検討を行った結果、セラミック電子部品の誘電体層に、誘電体粒子の他に Y - T i 偏析粒子を含有させることを見出した。Y - T i 偏析粒子の含有量を特定の範囲内とし、さらに、後述する化合物を後述する範囲内で含有させることで、高温負荷寿命を向上させることができ、その結果、信頼性を高めることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

本発明に係るセラミック電子部品は、具体的には、
 誘電体層および電極層を有するセラミック電子部品であって、
 前記誘電体層は、チタン酸バリウムおよびイットリウムを含み、
 前記誘電体層は、誘電体粒子および Y - T i 偏析粒子を含み、
 前記誘電体層の断面において前記 Y - T i 偏析粒子が占める面積割合が 1 . 3 % 以下であることを特徴とする。

10

【0008】

前記誘電体層は、マグネシウム、クロム、バナジウム、カルシウムおよびケイ素を含み、
 前記チタン酸バリウムの含有量を B a T i O₃ 換算で 100 モル部とした場合に、前記イットリウムの含有量が Y₂O₃ 換算で 1 . 0 ~ 1 . 5 モル部、前記マグネシウムの含有量が M g O 換算で 1 . 8 ~ 2 . 5 モル部、前記クロムの含有量が C r₂O₃ 換算で 0 . 2 ~ 0 . 7 モル部、前記バナジウムの含有量が V₂O₅ 換算で 0 . 05 ~ 0 . 2 モル部、前記カルシウムの含有量が C a O 換算で 0 . 5 ~ 2 . 0 モル部、前記ケイ素の含有量が S i O₂ 換算で 1 . 65 ~ 3 . 0 モル部であることが好ましい。

20

【0009】

前記誘電体粒子の d₅₀ は、0 . 47 μm 以下であることが好ましい。

【0010】

また、前記誘電体層において Y₂O₃ 換算した前記イットリウムの含有量を、S i O₂ 換算した前記ケイ素の含有量で割った値が 0 . 79 以下であることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【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。

【発明を実施するための形態】

30

【0012】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0013】

積層セラミックコンデンサ 1

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。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。一对の外部電極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

【0014】

コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、図1に示すように、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。

【0015】

誘電体層 2

誘電体層2は、チタン酸バリウム、イットリウム、マグネシウム、クロム、バナジウム、カルシウムおよびケイ素を含有する誘電体磁器組成物から構成されている。少なくともチタン酸バリウムおよびイットリウムを含有することは必須である。

【0016】

50

本実施形態で用いられるチタン酸バリウムは、組成式 $Ba_m TiO_{2+m}$ で表される。m および Ba と Ti とのモル比に特に限定はないが、m が 0.995 ~ 1.010 であり、Ba と Ti とのモル比が 0.995 Ba / Ti 1.010 であるチタン酸バリウムが好適に使用できる。以下、チタン酸バリウムの組成式を、単に $BaTiO_3$ と記載する。

【0017】

イットリウムは、チタン酸バリウム 100 モル部に対して、 Y_2O_3 換算で、好ましくは 1.0 ~ 1.5 モル部、さらに好ましくは 1.3 ~ 1.5 モル部含有される。イットリウムの含有量が大きいほど後述する Y - Ti 偏析割合が大きくなる傾向にある。イットリウムを上記の範囲内とすることで、Y - Ti 偏析割合を 1.3 % 未満に制御することが容易となる。イットリウムが多いほど静電容量温度特性が良好になる傾向にある。また、イットリウムに加えて、その他の希土類元素 R を添加してもよい。その他の希土類元素 R の化合物の添加量に特に制限はなく、例えば R_2O_3 換算で 1.5 モル部以下とすることができる。

10

【0018】

マグネシウムは、チタン酸バリウム 100 モル部に対して、 MgO 換算で、好ましくは 1.8 ~ 2.5 モル部、さらに好ましくは 1.8 ~ 2.2 モル部含有される。マグネシウムの含有量が大きいほど後述する Y - Ti 偏析割合が小さくなる傾向にある。マグネシウムの含有量を 2.5 モル部以下とすることで、過剰な Mg の偏析を抑制し、高温負荷寿命の悪化を防ぐ場合がある。マグネシウムの含有量を 1.8 モル部以上とすることで、後述する Y - Ti 偏析割合を 1.3 % 以下に制御することが容易となる。また、マグネシウムが少ないほど比誘電率が良好になる傾向にある。

20

【0019】

クロムは、チタン酸バリウム 100 モル部に対して、 Cr_2O_3 換算で、好ましくは 0.2 ~ 0.7 モル部、さらに好ましくは 0.2 ~ 0.4 モル部含有される。クロムの含有量が大きいほど後述する Y - Ti 偏析割合が小さくなる傾向にある。クロムを 0.7 モル部以下とすることで、過剰な Cr の偏析を抑制し、高温負荷寿命の悪化を防ぐ場合がある。クロムを 0.2 モル部以上とすることで、後述する Y - Ti 偏析割合を 1.3 % 以下に制御することが容易となる。また、クロムが少ないほど比誘電率および静電容量温度特性が良好になる傾向にある。なお、クロムの代わりにマンガンを含んでもよい。

30

【0020】

バナジウムは、チタン酸バリウム 100 モル部に対して、 V_2O_5 換算で、好ましくは 0.05 ~ 0.2 モル部、さらに好ましくは 0.05 ~ 0.10 モル部含有される。バナジウムの含有量が大きいほど後述する Y - Ti 偏析割合が小さくなる傾向にある。バナジウムを 0.2 モル部以下とすることで、過剰な V の偏析を抑制し、高温負荷寿命の悪化を防ぐ場合がある。バナジウムを 0.05 モル部以上とすることで、後述する Y - Ti 偏析割合を 1.3 % 以下に制御することが容易となる。また、バナジウムが少ないほど比誘電率が良好になる傾向にある。バナジウムが多いほど静電容量温度特性が良好になる傾向にある。

40

【0021】

カルシウムは、チタン酸バリウム 100 モル部に対して、 CaO 換算で、好ましくは 0.5 ~ 2.0 モル部、より好ましくは 0.7 ~ 1.5 モル部含有される。カルシウムの含有量を 2.0 モル部以下とすることで、過剰な Ca を抑制し、高温負荷寿命の悪化を防ぐ場合がある。カルシウムの含有量を 0.5 モル部以上とすることで、後述する Y - Ti 偏析割合を 1.3 % 以下に制御することが容易となる。また、カルシウムが少ないほど静電容量温度特性が良好になる傾向にある。

【0022】

ケイ素は、チタン酸バリウム 100 モル部に対して、 SiO_2 換算で、好ましくは 1.65 ~ 3.0 モル部、より好ましくは 1.7 ~ 2.5 モル部含有される。ケイ素の含有量を 3.0 モル部以下とすることで、過剰な Si の偏析を抑制し、高温負荷寿命の悪化を防

50

ぐ場合がある。ケイ素の含有量を1.65モル部以上とすることで、後述するY-Ti偏析割合を1.3%以下に制御することが容易となる。また、ケイ素が少ないほど静電容量温度特性が良好になる傾向にある。ケイ素が多いほど比誘電率が良好になる傾向にある。

【0023】

偏析領域20

本実施形態では、誘電体層2には、誘電体粒子と、YおよびTiがそれぞれ後述する特定濃度以上含まれるY-Ti偏析粒子と、が存在している。誘電体粒子は、主にチタン酸バリウムからなる。Y-Ti偏析粒子が占める領域(以下、Y-Ti偏析領域と記載する場合がある)が誘電体層2の断面に対して面積比で1.3%以下、存在することで、コンデンサの高温負荷寿命を向上させることができ、その結果、信頼性を高めることができる。また、本実施形態では、Y-Ti偏析領域が存在していればよく、Y-Ti偏析領域の面積比に下限は存在しないが、通常は0.1%以上である。

10

【0024】

Y-Ti偏析粒子が発生するメカニズムは不明であるが、還元雰囲気焼成することでチタン酸バリウムに含まれるTiの価数変動し、価数変動したTiがBaのかわりにYと結合することで、YとTiとを含む複合酸化物からなるY-Ti偏析粒子が発生するとも考えられる。

【0025】

誘電体層2には、誘電体粒子およびY-Ti偏析粒子以外の相が存在していてもよい。誘電体粒子およびY-Ti偏析粒子以外の相の組成には特に限定はなく、Ba、Ti、Y、Mg、Cr、VおよびSiなどを含有していてもよい。また、誘電体粒子は、BaTiO₃を主成分とし、Y元素が固溶している。

20

【0026】

Y-Ti偏析粒子が占める領域では、誘電体粒子が占める領域およびその他の領域よりも高濃度でイットリウムの化合物が存在し、さらにチタンの化合物も存在している。そして、Y-Ti偏析粒子のYはBaが欠損している箇所が存在するので、Y-Ti偏析粒子に含まれるBaの濃度は誘電体粒子に含まれるBaの濃度より低い。また、Y-Ti偏析粒子には、Ba、Mg、Cr、VおよびSiなどが含まれていてもよいが、これらの元素の酸化物は偏析していないことが好ましい。これらの元素の化合物が偏析していない場合には、高温負荷寿命が良好になる傾向にある。なお、BaTiO₃は、誘電体粒子の主成分であるため、「BaTiO₃のみが偏析している偏析領域」は存在しない。

30

【0027】

本実施形態では、Y-Ti偏析領域の面積割合は以下のようにして判断する。

【0028】

まず、誘電体層2の断面を、走査透過型電子顕微鏡(STEM)により観察し、付属のエネルギー分散型X線分光装置を用いて、(2.0~5.0)μm×(2.0~5.0)μmの視野に対して、Y元素についての元素マッピング画像を得る。なお、視野の大きさは上記の範囲内で適宜変化させてよい。

【0029】

そして、上記で得られたY元素についてのマッピング画像を画像処理することにより、当該視野内におけるY元素の平均濃度の2倍以上の領域と、平均濃度の2倍未満の領域とに分ける。

40

【0030】

次に、Ti元素についてのマッピング画像をY元素についてのマッピング画像と同様に作成する。そして、Ti元素についてのマッピング画像を画像処理することにより、当該視野内におけるTi元素の平均濃度の0.7~1.1倍である領域と、それ以外の領域とに分ける。

【0031】

次に、Ba元素についてのマッピング画像をY元素についてのマッピング画像と同様に作成する。そして、Ba元素についてのマッピング画像を画像処理することにより、当該

50

視野内における Ba 元素の平均濃度の 0.5 倍以下の領域と、平均濃度の 0.5 倍超の領域とに分ける。

【0032】

次に、Y 元素のマッピング画像を画像処理して得られた画像、Ti 元素のマッピング画像を画像処理して得られた画像および Ba 元素のマッピング画像を画像処理して得られた画像を重ねあわせ、Y 元素の濃度が Y 元素の平均濃度の 2 倍以上であって、Ti 元素の濃度が Ti 元素の平均濃度の 0.7 ~ 1.1 倍であって、かつ、Ba 元素の濃度が Ba 元素の平均濃度の 0.5 倍以下である領域を Y - Ti 偏析領域とする。そして、本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、誘電体磁器組成物全体に対する Y - Ti 偏析領域の面積割合が 1.3 % 以下である。

10

【0033】

ただし、1つの Y - Ti 偏析領域の大きさは $0.01 \mu\text{m}^2$ 以上とする。Y 元素の濃度が Y 元素の平均濃度の 2 倍以上であって、Ti 元素の濃度が Ti 元素の平均濃度の 0.7 ~ 1.1 倍であって、かつ、Ba 元素の濃度が Ba 元素の平均濃度の 0.5 倍以下である領域であっても、当該領域の大きさが $0.01 \mu\text{m}^2$ 未満である場合には、当該領域は Y - Ti 偏析領域とはみなさない。なお、Y - Ti 偏析領域 1 つあたりの面積は、概ね $0.04 \mu\text{m}^2$ 以下である。

【0034】

Y - Ti 偏析領域の面積割合を 1.3 % 以下に制御することで、高温負荷寿命を向上させることができる。また、Y - Ti 偏析領域が存在しない、または Y - Ti 偏析領域の面積割合が大きすぎる場合には、高温負荷寿命が悪化する。

20

【0035】

さらに、誘電体粒子の粒径には特に制限はないが、 d_{50} が $0.47 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。誘電体粒子の粒径が大きいほど Y - Ti 偏析割合が大きくなる傾向にある。そして、 d_{50} が $0.47 \mu\text{m}$ 以下であることにより、Y - Ti 偏析割合を 1.3 % 以下に制御しやすくなる。誘電体粒子の粒径が大きいほど比誘電率が向上する傾向にある。誘電体粒子の粒径が小さいほど高温負荷寿命および静電容量温度特性が向上する傾向にある。なお、 d_{50} とは、積算値が 50 % である粒度の直径を指す。

【0036】

さらに、本実施形態において、 Y_2O_3 換算したイットリウムの含有量と、 SiO_2 換算したケイ素の含有量とのモル比 ($\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$) を 0.79 以下とすることが好ましい。 $\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ が大きいほど Y - Ti 偏析割合が大きくなる傾向にある。そして、 $\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ を 0.79 以下とすることで Y - Ti 偏析割合を 1.3 % 以下に制御しやすくなる。 $\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ の下限には特に制限はない。また、 $\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ が大きいほど静電容量温度特性が向上する傾向にある。

30

【0037】

誘電体層 2 の厚みは、特に限定されないが、一層あたり $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0038】

誘電体層 2 の積層数は、特に限定されないが、 $300 \sim 400$ 層程度であることが好ましい。積層数の上限は、特に限定されないが、たとえば 2000 程度である。

40

【0039】

内部電極層 3

内部電極層 3 に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層 2 の構成材料が耐還元性を有するため、比較的安価な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、 $1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

50

【0040】

外部電極4

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi, Cuや、これらの合金を用いることができる。外部電極4の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、10~50 μ m程度であることが好ましい。

【0041】

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。

【0042】

まず、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体原料(混合原料粉末)を準備し、これを塗料化して、誘電体層用ペーストを調製する。

【0043】

誘電体原料として、まずチタン酸バリウムの原料とイットリウムの原料とを準備する。これらの原料としては、上記した成分の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、たとえば、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。

【0044】

チタン酸バリウムの原料は、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。

【0045】

また、チタン酸バリウムの原料のBET比表面積値は、好ましくは2.0~5.0 m^2/g 、より好ましくは2.5~3.5 m^2/g である。このようなBET比表面積値を有するチタン酸バリウムの原料と、イットリウムの原料とを用いることで、誘電体粒子への拡散に寄与しなかったYおよび誘電体粒子中のTiを所望の状態に析出させることができる。その結果、Y-Ti偏析領域の面積割合を、本発明の範囲内とすることが容易となる。

【0046】

また、チタン酸バリウムの原料粉末の表面に、少なくともイットリウムの原料粉末を被覆してもよい。被覆する方法は特に制限されず、公知の方法を用いればよい。たとえば、イットリウムの原料粉末を溶液化し、熱処理することで、被覆してもよい。このような被覆された粉末を用いることで、効率的に、Y-Ti偏析粒子を形成することができる。また、その他の成分の原料粉末を、チタン酸バリウムの原料粉末の表面に被覆してもよい。

【0047】

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。なお、通常は、焼成の前後で誘電体磁器組成物の組成は変化しない。

【0048】

また、上記誘電体原料には、チタン酸バリウム粉末とは別に、バリウム化合物粉末(例えば酸化バリウム粉末または焼成により酸化バリウムとなる粉末)を添加してもよい。バリウム化合物粉末の添加量には特に制限はなく、バリウム化合物粉末を添加しなくてもよい。バリウム化合物粉末を添加する場合には、例えばチタン酸バリウム100モル部に対して、酸化バリウム換算で0.20~1.50モル部とすることができる。バリウム化合物を添加することで比誘電率が良好になる傾向にある。バリウム化合物の添加量が多いほど、Y-Ti偏析割合が大きくなる傾向にある。また、バリウム化合物の添加量が多いほど、静電容量温度特性が良好になる傾向にある。

10

20

30

40

50

【0049】

本実施形態では、バリウム化合物、カルシウム、ケイ素の原料粉末として各元素の酸化物を用いる場合には、それぞれBaO粉末、CaO粉末、SiO₂粉末の形で準備してもよく、複合酸化物である(Ba, Ca)SiO₃粉末(BCG粉末)の形で準備してもよい。なお、(Ba, Ca)SiO₃の組成、すなわちBa、Ca、Siの含有量の比には特に制限はない。

【0050】

ここで、誘電体原料のd50には特に制限はないが、0.45μm以下であることが好ましい。誘電体原料のd50が大きいほどY-Ti偏析領域が大きくなる傾向にある。そして、誘電体原料のd50を0.45μm以下とすることにより、焼成後の誘電体粒子のd50を0.47μm以下に制御しやすくなり、Y-Ti偏析領域を1.3%以下に制御しやすくなる。また、誘電体原料のd50が大きいほど比誘電率が良好になる傾向にある。誘電体原料のd50が小さいほど高温負荷寿命および静電容量温度特性が良好になる傾向にある。

10

【0051】

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

【0052】

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。

20

【0053】

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。

【0054】

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。

30

【0055】

外部電極層用ペーストは、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。

【0056】

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。

40

【0057】

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。

【0058】

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。

50

【0059】

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0.5～2.4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。

【0060】

グリーンチップの焼成では、昇温速度を好ましくは200～600 /時間、より好ましくは200～500 /時間とする。このような昇温速度とすることで、Y偏析領域およびTi存在領域の存在状態を好適に制御することが可能となる。その結果、Y-Ti偏析領域の面積割合を、1.3%以下とすることが容易となる。

10

【0061】

焼成時の保持温度は、好ましくは1200～1350、より好ましくは1220～1300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1200以上であることで、誘電体磁器組成物が十分に緻密化しやすくなる。保持温度が1350以下であることで、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などを防止しやすくなる。

【0062】

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、 N_2 と H_2 との混合ガスを加湿して用いることができる。

20

【0063】

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} ～ 10^{-10} MPaとすることが好ましい。酸素分圧を 10^{-14} MPa以上とすることで、内部電極層の導電材が異常焼結を起こすことを防止しやすくなり、内部電極層が途切れてしまうことを防止しやすくなる。また、酸素分圧を 10^{-10} MPa以下とすることで、内部電極層の酸化を防止しやすくなる。降温速度は、好ましくは50～500 /時間である。

【0064】

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(高温負荷寿命)を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

30

【0065】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-9} ～ 10^{-5} MPaとすることが好ましい。酸素分圧を 10^{-9} MPa以上とすることで、誘電体層の再酸化を効率的に行いやすくなる。また、酸素分圧を 10^{-5} MPa以下とすることで、内部電極層の酸化を防止しやすくなる。

【0066】

アニールの際の保持温度は、950～1150とすることが好ましい。保持温度を950以上とすることで誘電体層を十分に酸化させやすくなり、IR(絶縁抵抗)およびIR寿命を向上させやすくなる。一方、保持温度を1150以下とすることで、内部電極層の酸化および内部電極層と誘電体素地との反応を防止しやすくなる。その結果、静電容量、静電容量温度特性、IRおよびIR寿命を向上させやすくなる。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。

40

【0067】

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 N_2 ガス等を用いることが好ましい。

50

【0068】

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、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。

【0069】

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。

【0070】

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。

10

【0071】

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。

【0072】

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、上述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に改変することができる。

【0073】

また、上述した実施形態では、本発明に係るセラミック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、本発明に係るセラミック電子部品は、積層セラミックコンデンサに限定されず、誘電体層と電極層とを有するセラミック電子部品であれば何でも良い。例えば、単板型セラミックコンデンサ、圧電アクチュエータ、強誘電体メモリなどが挙げられる。

20

【実施例】

【0074】

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。

【0075】

実施例1

まず、チタン酸バリウム粉末、および、イットリウムの原料として Y_2O_3 粉末を、それぞれ準備した。チタン酸バリウム粉末としては、組成式 Ba_mTiO_{2+m} で表され、 m が0.995～1.010であり、 Ba と Ti とのモル比が0.995 Ba/Ti 1.010であるチタン酸バリウムを用いた。以下、チタン酸バリウムの組成式を単に $BaTiO_3$ と記載する。また、マグネシウムの原料として $MgCO_3$ 粉末、クロムの原料として Cr_2O_3 粉末、バナジウムの原料として V_2O_5 粉末を準備した。さらに、バリウム化合物の原料として BaO 粉末、カルシウムの原料として CaO 粉末、ケイ素の原料として SiO_2 粉末を準備した。

30

【0076】

次に、準備した各原料粉末をボールミルで10時間湿式混合・粉碎し、乾燥して、混合原料粉末を得た。また、原料粉末の粒径を材料粒径として、材料粒径の d_{50} が0.40 μm となるようにした。

40

【0077】

次いで、得られた混合原料粉末：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。

【0078】

また、上記とは別に、 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

50

より混練し、スラリー化して内部電極層用ペーストを作製した。

【0079】

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4.5 μm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、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、電極層を有するグリーンシートを作製した。次いで、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。

【0080】

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、積層セラミック焼成体を得た。

【0081】

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。

【0082】

焼成条件は、昇温速度：200 /時間、保持温度：1200~1350とし、保持時間を1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N₂ + H₂ 混合ガスとし、酸素分圧が10⁻¹² MPaとなるようにした。

【0083】

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N₂ ガス（酸素分圧：10⁻⁷ MPa）とした。

【0084】

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。

【0085】

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、誘電体層の厚み3.6 μm、内部電極層の厚み1.0 μm、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4とした。

【0086】

得られたコンデンサ試料について、焼成後の誘電体粒子のd50、偏析領域の観察および高温負荷寿命の測定を、それぞれ下記に示す方法により行った。

【0087】

焼成後の誘電体粒子のd50

焼成後の誘電体粒子のd50は、チップ側面を鏡面研磨したサンプルをFE-SEMにて観察し、30000倍に拡大した画像を得て、その画像から得られた粒子の円相当径により測定した。なお、サンプル粒子数は500~2000個となる。

【0088】

偏析領域の観察

コンデンサ試料の誘電体層の切断面についてSTEM観察を行い、視野3.0 × 3.0 μmの範囲について、STEMに付属のエネルギー分散型X線分光装置（STEM-EDX）を用いて、Y元素の元素マッピングを行い、Y元素の元素マッピング画像を作成した。元素マッピング画像はそれぞれ異なる観察箇所にて5枚作成した。

【0089】

そして、上記のY元素マッピング画像を画像処理することにより、当該視野内におけるY元素の平均濃度の2倍以上の領域と、平均濃度の2倍未満の領域とに区別した。

【0090】

次に、上記と同様の方法で、Y元素の元素マッピングを行った観察箇所と同一の観察箇所にて、Ti元素のマッピング画像を作成した。そして、上記のTi元素マッピング画像を

10

20

30

40

50

画像処理することにより、当該視野内における T i 元素の平均濃度の 0.7 ~ 1.1 倍の領域と、それ以外の領域とに区別した。

【0091】

次に、上記と同様の方法で、Y 元素の元素マッピングを行った観察箇所と同一の観察箇所で、B a 元素のマッピング画像を作成した。上記の B a 元素マッピング画像を画像処理することにより、当該視野内における B a 元素の平均濃度の 0.5 倍以下の領域と、平均濃度の 2 倍超の領域とに区別した。

【0092】

次いで、画像処理後の Y 元素マッピング画像と、画像処理後の T i 元素マッピング画像と、画像処理後の B a 元素マッピング画像と、を重ねあわせ、Y 元素が平均濃度の 2 倍以上であり、T i 元素が平均濃度の 0.7 ~ 1.1 倍であり、B a 元素が平均濃度の 0.5 倍以下である領域を Y - T i 偏析領域とした。そして、観察視野全体の面積に対する Y - T i 偏析領域の面積割合を算出して Y - T i 偏析割合とした。結果を表 1 に示す。

10

【0093】

高温負荷寿命 H A L T -

本実施例においては、コンデンサ試料に対し、200 にて、25 V / μ m の電界下で直流電圧の印加状態に保持し、印加開始から絶縁抵抗が一桁落ちるまでの時間を高温負荷寿命 H A L T - と定義した。また、本実施例では、上記の評価を 10 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 H A L T - とした。評価基準は 10 時間以上を良好とした。結果を表 1 に示す。

20

【0094】

比誘電率 s

コンデンサ試料に対し、L C R メータを用いて、温度 20、周波数 1 k H z で比誘電率 s を測定した。結果を表 1 に示す。なお、本実施例では、s 1900 を良好とした。

【0095】

静電容量温度特性 T C

コンデンサ試料に対し、恒温槽と L C R メータを用いて、温度 25 および 125 で静電容量を測定した。そして、温度 25 での静電容量を基準とした場合における温度 125 での静電容量の変化割合を求め、静電容量温度特性 T C @ 125 とした。結果を表 1 に示す。なお、本実施例では、- 15.0 % T C @ 125 15.0 % である場合を良好とした。また、- 15.0 % T C @ 125 15.0 % であるコンデンサ試料は、全て X 7 R 特性を満足することを確認した。

30

【0096】

評価

まず、高温負荷寿命 H A L T - が 10 時間未満である試料は本発明の課題を解決していない。この場合には、比誘電率および静電容量温度特性の結果に関わらず x とした。次に、高温負荷寿命が 10 時間以上である場合において、比誘電率および静電容量温度特性の両方が良好である場合を、比誘電率および静電容量温度特性のいずれか一方が良好である場合を、比誘電率および静電容量温度特性がいずれも良好ではない場合を とした (ただし、実施例 1 および後述する実施例 2 では と評価される試料は無かった)。なお、 、 、 、 x の順で評価が高い。

40

【0097】

【表 1】

試料番号	BaTiO ₃		CaO		SiO ₂		Y ₂ O ₃		MgO		Cr ₂ O ₃		V ₂ O ₅		Y ₂ O ₃ /SiO ₂		焼成後粒径d50 μm	Y-Ti偏析割合 %	HALT-η hr	ε s	TC@125°C %	判定
	モル部	質量部	モル部	質量部	モル部	質量部	モル部	質量部	モル部	質量部	モル部	質量部	モル部	質量部	モル部	質量部						
1a*	100.00	1.20	0.80	2.00	2.00	2.00	0.00	0.00	2.00	2.00	0.20	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.1	2603	-19.4	x
1	100.00	1.20	0.80	3.00	1.00	2.00	1.00	0.33	2.00	2.00	0.20	0.10	0.33	0.33	0.33	0.33	0.42	0.49	18.6	2120	-15.0	◎
2	100.00	1.20	0.80	2.50	1.50	2.00	1.50	0.60	2.00	2.00	0.20	0.10	0.60	0.60	0.60	0.60	0.42	0.79	19.18	1918	-10.1	◎
3	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.02	12.4	2011	-9.4	◎
4	100.00	1.20	0.80	1.65	1.30	2.00	1.30	0.79	2.00	2.00	0.20	0.10	0.79	0.79	0.79	0.79	0.42	1.29	10.0	2229	-13.1	◎
5*	100.00	1.20	0.80	2.35	2.00	2.00	2.00	0.85	2.00	2.00	0.20	0.10	0.85	0.85	0.85	0.85	0.42	2.21	6.0	2314	-6.2	x
6*	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.70	8.2	2153	-7.3	x
7	100.00	1.20	0.50	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.28	10.3	2109	-8.2	◎
8	100.00	1.20	0.75	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.05	12.2	2019	-9.1	◎
3	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.02	12.4	2011	-9.4	◎
9	100.00	1.20	1.00	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.84	14.0	2023	-10.5	◎
10	100.00	1.20	1.50	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.59	17.0	1946	-11.7	◎
11	100.00	1.20	2.00	2.00	2.00	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.52	18.1	2054	-12.3	◎
12*	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	2.34	5.5	2151	-10.0	x
13	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	1.80	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.30	10.0	2066	-9.6	◎
3	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.02	12.4	2011	-9.4	◎
14	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.83	14.1	2001	-9.6	◎
15	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.50	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.75	15.0	1881	-9.7	○
16*	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.10	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.91	7.2	2100	-8.3	x
3	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.02	12.4	2011	-9.4	◎
17	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.30	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.82	14.3	2041	-9.8	◎
18	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.60	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.71	15.5	2001	-11.4	◎
19	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.70	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.68	15.8	1980	-11.8	◎
20*	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.01	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.82	7.6	2314	-17.9	x
21	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.05	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.17	11.3	2197	-14.5	◎
3	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.02	12.4	2011	-9.4	◎
22	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.15	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.85	14.0	2006	-7.5	◎
23	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.20	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.41	20.1	1876	-6.1	○
24	100.00	0.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.46	19.0	1898	-12.2	○
25	100.00	0.50	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.58	17.2	1946	-11.6	◎
26	100.00	1.00	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	0.84	14.1	2023	-10.7	◎
3	100.00	1.20	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.02	12.4	2011	-9.4	◎
27	100.00	1.50	0.80	2.00	1.50	2.00	1.50	0.75	2.00	2.00	0.20	0.10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.42	1.28	10.4	2004	-8.0	◎

*は比較例

表1

【0098】

表1より、Y-Ti偏析領域が占める面積割合(Y-Ti偏析割合)が1.3%以下(0.0%を除く)である場合には、高温負荷寿命が10時間以上と良好となっており、信頼性が向上していることが確認できる。

【0099】

実施例2

材料粒径のd50を0.25μm~0.50μmまでの範囲内で変化させた点以外は実施例1の試料番号3と同様にして試料番号31~35の積層セラミックコンデンサの試料を作製した。そして、実施例1と同様の特性評価を行った。結果を表2に示す。

【0100】

10

20

30

40

【表 2】

表2

試料番号	材料粒径d50	焼成後粒径d50	Y-Ti偏析割合	HALT-η	εs	TC@125°C	判定
	μm	μm	%	hr		%	
31	0.25	0.26	0.87	21.2	1559	-6.9	○
32	0.30	0.32	0.98	19.1	1702	-8.2	○
33	0.35	0.37	1.10	16.8	1769	-8.8	○
3	0.40	0.42	1.23	12.4	2011	-9.4	◎
34	0.45	0.47	1.30	10.2	2110	-10.4	◎
35*	0.50	0.53	1.42	6.0	2223	-11.0	×

*は比較例

10

【0101】

表 2 より、誘電体粒子粒径 d 5 0 が大きくなるほど、Y - T i 偏析割合が大きくなること分かる。そして、Y - T i 偏析割合が 1 . 3 % 以下の範囲内である場合には、1 . 3 % 超である場合と比較して信頼性の高い積層セラミックコンデンサが得られた。

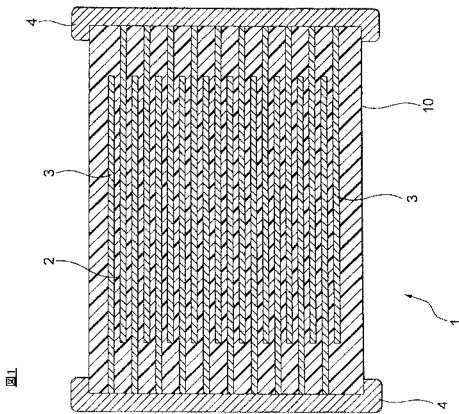
【符号の説明】

【0102】

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

20

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 森田 貴志
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式会社内

(72)発明者 小田嶋 努
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式会社内

(72)発明者 伊藤 康裕
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA06 AA08 AA11 AA13 AA16 BA09 CA01 GA10
GA11
5E001 AB03 AE02 AE03 AE04 AE05
5E082 AB03 FG26 FG27 PP03 PP09