

(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2006-137633

(P2006-137633A)

(43) 公開日 平成18年6月1日(2006.6.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/46 (2006.01)	CO4B 35/46 D	4G031
HO1B 3/12 (2006.01)	HO1B 3/12 303	5E001
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1G 4/12 358	5G303
	HO1G 4/12 361	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2004-328186 (P2004-328186)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成16年11月11日 (2004.11.11)		T D K株式会社
			東京都中央区日本橋1丁目13番1号
		(74) 代理人	100097180
			弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100099900
			弁理士 西出 眞吾
		(74) 代理人	100111419
			弁理士 大倉 宏一郎
		(74) 代理人	100117927
			弁理士 佐藤 美樹
		(72) 発明者	梅田 裕二
			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】 誘電体磁器組成物の製造方法、電子部品及び積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 積層セラミックコンデンサの誘電体層として使用し、微細な粒子から構成され、かつコンデンサを薄層化した場合においても、良好な電気特性や温度特性を有する誘電体磁器組成物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 組成式 $(BaO)_m \cdot TiO_2$ で表され、式中の m が $1.02 \sim 1.03$ であるチタン酸バリウムとガラス成分と添加物成分とを有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、組成式 $(BaO)_m \cdot TiO_2$ で表され、式中のモル比 m' がモル比 m に対して、 $m' < m$ の関係を満足し、かつ窒素吸着法により測定した比表面積 (SSA) が $10 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ のチタン酸バリウム原料とモル比 m' を $m' = m$ に調製可能な量の Ba 化合物を含む添加物成分原料とガラス成分原料とを準備する工程と、前記チタン酸バリウム原料に前記ガラス成分原料及び添加物成分原料を混合し、最終組成の誘電体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。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式 $(\text{BaO})_m \text{TiO}_2$ で表され、前記式中のモル比 m が $1.02 \sim 1.03$ であるチタン酸バリウムと、ガラス成分と、添加物成分とを有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

組成式 $(\text{BaO})_m \cdot \text{TiO}_2$ で表され、前記式中のモル比 m' が、前記モル比 m に対して、 $m' < m$ の関係を満足し、かつ窒素吸着法により測定した比表面積 (SSA) が $10 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ のチタン酸バリウム原料と、

前記モル比 m' を $m' = m$ に調製可能な量の Ba 化合物を含む添加物成分原料と、

ガラス成分原料とを準備する工程と、

前記チタン酸バリウム原料に前記ガラス成分原料及び添加物成分原料を混合し、誘電体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】

前記モル比 m と前記モル比 m' の差 ($m - m'$) が $0.005 \sim 0.035$ の関係を満足する請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記添加物成分原料 (但し、前記 Ba 化合物を除く) が、少なくとも Mg 化合物を含有し、

該 Mg 化合物を MgO に換算したとき、

前記チタン酸バリウム 100 モルに対する比率が、

Mg 化合物: $0 \sim 2$ モル (但し、0 モルを除く) である請求項 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】

前記添加物成分原料が、さらに、

Mn 化合物及び Cr 化合物の一方又は双方と、

V 化合物、W 化合物、Ta 化合物及び Nb 化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上と、

R (但し、R は、Sc、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Dy、Ho、Tb、Gd 及び Eu から選ばれる 1 種又は 2 種以上) の化合物とを含有し、

Mn 化合物を MnO に、Cr 化合物を Cr_2O_3 に、V 化合物を V_2O_5 に、W 化合物を WO_3 に、Ta 化合物を Ta_2O_5 に、Nb 化合物を Nb_2O_5 に、R の化合物を R_2O_3 に換算したとき、

前記チタン酸バリウム 100 モルに対する比率が、

Mn 化合物 + Cr 化合物: $0 \sim 0.5$ モル (但し、0 モルを除く)、

V 化合物 + W 化合物 + Ta 化合物 + Nb 化合物: $0 \sim 0.5$ モル (但し、0 モルを除く)、

R の化合物: $0 \sim 5$ モル (但し、0 モルを除く) である請求項 3 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記ガラス成分原料が、Ba 化合物、Ca 化合物及び Si 化合物を含有し、

Ba 化合物を BaO に、Ca 化合物を CaO に、Si 化合物を SiO_2 に換算したとき、

前記チタン酸バリウム 100 モルに対する比率が、

Ba 化合物 + Ca 化合物: $0.5 \sim 1.2$ モル、

Si 化合物: $0.5 \sim 1.2$ モルである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記ガラス成分原料が、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ (但し、 $x = 0.3 \sim 0.7$) である請求項 5 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 6 のいずれかの方法で製造された誘電体磁器組成物。

【請求項 8】

誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、請求項 7 に記載の誘電体磁器組成物で構成されている電子部品。

【請求項 9】

誘電体層と、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であって、前記誘電体層が、請求項 7 に記載の誘電体磁器組成物で構成されている積層セラミックコンデンサ。

【請求項 10】

前記内部電極層は、ニッケルまたはニッケル合金を主成分とする請求項 9 に記載の積層セラミックコンデンサ。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層セラミックコンデンサなどの電子部品の誘電体層などとして用いられる誘電体磁器組成物の製造方法と、該方法により製造される誘電体磁器組成物と、該誘電体磁器組成物を誘電体層として用いる積層セラミックコンデンサなどの電子部品とに、関する。

【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、近年、ますます小型大容量化が進んでおり、その取得容量を大きくするためには、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を薄層化することが求められる。 20

【0003】

しかしながら、何らの方策を講じることなしに誘電体層を薄層化していくと、電界強度の増加に伴って積層セラミックコンデンサの信頼性が低下し、またショート不良が多発するため、歩留まりが悪くなる傾向がある。

【0004】

こうした問題を解決する一つとして、誘電体層を構成する誘電体粒子（グレイン）を微細化する方法が考えられる。誘電体層は、誘電体粒子と粒界とで構成されているから、誘電体粒子のサイズが大きいと、おのずと薄層化に限界が出てくるからである。その一方で、誘電体粒子の微細化が図れても、誘電率などの電気特性が悪ければ、電子部品市場からの要求に応えることはできない。 30

【0005】

従って、誘電体粒子を単に微細化するだけでなく、微細化した際においても、良好な電気特性（例えば高い誘電率や静電容量の温度特性など）を維持することが必要である。

【0006】

ところで、積層セラミックコンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとを、シート法や印刷法等により積層し、一体同時焼成して製造される。内部電極層の導電材には、比較的安価な Ni や Ni 合金等の卑金属が使用されている。内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層が酸化してしまうため、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中で行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比抵抗が低くなってしまうため、非還元性の誘電体材料が提案されている。 40

【0007】

非還元性の誘電体材料として、現在、EIAJ（日本電子機械工業会規約）で規定する X7R 特性（- 55 ~ 125 の温度範囲で、25 を基準に静電容量変化率が ± 15 % 以内）や X5R 特性（- 55 ~ 85 の温度範囲で、25 を基準に静電容量変化率が ± 15 % 以内）、または JIS 規格で規定する B 特性（- 25 ~ 85 の温度範囲で、20 を基準に静電容量変化率が ± 10 % 以内）を満足する静電容量の温度安定性の良好 50

なものが主流であり、種々の提案が為されている。

【0008】

非還元性誘電体材料の一つである、チタン酸バリウムを含有する誘電体磁器組成物において、焼成後の誘電体磁器組成物に含まれるチタン酸バリウムのAサイト構成成分(Ba)とBサイト構成成分(Ti)との比(A/B値)を適正範囲(例えば1.02~1.03程度)に調整することで、焼結体中の誘電体粒子(グレイン)を微細化できる(=グレインサイズを小さくできる)ことは知られている(特許文献1)。このように、チタン酸バリウムのBaとTiの比(A/B値)を高める方法としては、種々の方法が考えられる。

【0009】

特許文献2には、BaCO₃ とTiO₂ を用い、固相法(仮焼法)によりBaTiO₃ を作成する際に、そのBa/Ti比を1.001~1.010とすることで、焼成温度に対して安定な誘電体磁器組成物を製造する方法が開示されている。

しかしながら、特許文献2の技術では、仮焼後のBaTiO₃ の粒子径が0.33μmと大きいため、そのようなBaTiO₃ を用いたとしても、粒径が微細な誘電体セラミックを得ることができない。

【0010】

また、特許文献3では、BaTiO₃ にBaCO₃ 等を混合し、その後、仮焼することでA/Bを高める方法が開示されている。この方法によって所望のA/Bを得ることができる。

しかしながら、特許文献3の方法では混合したBaCO₃ をBaTiO₃ に固溶させるために仮焼温度を高くすると、大きく粒成長してしまい、その結果、微細な誘電体セラミックを得ることが出来ない。一方、粒成長を抑制するために、仮焼温度を低くすると、BaCO₃ がBaTiO₃ 内に均一に固溶せず、BaCO₃ が単独で存在するか、あるいはBaTiO₃ の表面にBa₂TiO₄ などの異相として存在してしまう。

【0011】

【特許文献1】特開2001-316176号公報

【特許文献2】特開平11-199318号公報

【特許文献3】特開2000-34166号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、積層セラミックコンデンサの誘電体層として使用し、微細な粒子から構成され、かつコンデンサを薄層化した場合においても、良好な電気特性(例えば高い誘電率、CR積、IR寿命など)や温度特性(例えばX5Rを満足するなど)を有する誘電体磁器組成物の製造方法と、その製造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用いて製造され、良好な電気特性や温度特性を有し、信頼性の高い積層セラミックコンデンサなどの電子部品とを、提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成するために、本発明によれば、

組成式(BaO)_mTiO₂ で表され、前記式中のモル比mが1.02~1.03であるチタン酸バリウムと、ガラス成分と、添加物成分とを有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

組成式(BaO)_m・TiO₂ で表され、前記式中のモル比m'が、前記モル比mに対して、m'<mの関係を満足し、かつ窒素吸着法により測定した比表面積(SSA)が10~50m²/gのチタン酸バリウム原料と、

前記モル比m'をm'=mに調製可能な量のBa化合物を含む添加物成分原料と、ガラス成分原料とを準備する工程と、

10

20

30

40

50

前記チタン酸バリウム原料に前記ガラス成分原料及び添加物成分原料を混合し、誘電体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。

好ましくは、前記モル比 m と前記モル比 m' の差($m - m'$)が $0.005 \sim 0.035$ の関係を満足する。

【0014】

本発明では、組成式 $(BaO)_m \cdot TiO_2$ で表され、前記式中の m' が、チタン酸バリウムの m に対して、 $m' < m$ の関係を満足するチタン酸バリウム原料を用いる。つまり最終組成のチタン酸バリウムより、 A/B 値が小さいチタン酸バリウム原料を用いる。

【0015】

また、本発明では、窒素吸着法により測定した比表面積(SSA)が $10 \sim 50 m^2/g$ のチタン酸バリウム原料を用いる。本発明者らは、用いるチタン酸バリウム原料の SSA の如何により、焼成後の誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の微細化が図れたり図れなかったりするとの知見を得た。

【0016】

好ましくは、前記添加物成分原料(但し、前記 Ba 化合物を除く)が、少なくとも Mg 化合物を含有し、該 Mg 化合物を MgO に換算したとき、前記チタン酸バリウム 100 モルに対する比率が、 Mg 化合物： $0 \sim 2$ モル(但し、 0 モルを除く)である。

Mg 化合物を添加することで誘電体粒子の微細化が図れるものではあるが、上述した特許文献1に記載のように添加物成分としての MgO 添加量が 7 モル%と多すぎると、誘電体粒子の微細化は図れるものの、温度特性の劣化や絶縁抵抗の低下などの不都合を生じることがある。従って、このような各種電気特性を劣化させない範囲で、 MgO 添加量を少なくすることが望ましいのである。

本発明では、 Mg 化合物の添加量が少なくても、十二分に誘電体粒子の微細化が図れるものである。しかも添加量を抑えることができるので、電気特性が劣化することもない。

【0017】

好ましくは、前記添加物成分原料が、さらに、

Mn 化合物及び Cr 化合物の一方又は双方と、

V 化合物、 W 化合物、 Ta 化合物及び Nb 化合物から選ばれる1種または2種以上と、

R (但し、 R は、 Sc 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Y 、 Dy 、 Ho 、 Tb 、 Gd 及び Eu から選ばれる1種又は2種以上)の化合物とを含有し、

Mn 化合物を MnO に、 Cr 化合物を Cr_2O_3 に、 V 化合物を V_2O_5 に、 W 化合物を WO_3 に、 Ta 化合物を Ta_2O_5 に、 Nb 化合物を Nb_2O_5 に、 R の化合物を R_2O_3 に換算したとき、

前記チタン酸バリウム 100 モルに対する比率が、

Mn 化合物 + Cr 化合物： $0 \sim 0.5$ モル(但し、 0 モルを除く)、

V 化合物 + W 化合物 + Ta 化合物 + Nb 化合物： $0 \sim 0.5$ モル(但し、 0 モルを除く)、

R の化合物： $0 \sim 5$ モル(但し、 0 モルを除く)である。

【0018】

好ましくは、前記ガラス成分原料が、

Ba 化合物、 Ca 化合物及び Si 化合物を含有し、

Ba 化合物を BaO に、 Ca 化合物を CaO に、 Si 化合物を SiO_2 に換算したとき、

前記チタン酸バリウム 100 モルに対する比率が、

Ba 化合物 + Ca 化合物： $0.5 \sim 12$ モル、

Si 化合物： $0.5 \sim 12$ モルである。

【0019】

好ましくは、前記ガラス成分の原料が、 $(Ba_{1-x}Ca_x)SiO_3$ (但し、 $x = 0.3 \sim 0.7$)である。

10

20

30

40

50

【0020】

特に好ましい本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法は、上記全ての条件を満足するケースである。

【0021】

本発明によれば、上記いずれかの方法で製造された誘電体磁器組成物が提供される。

【0022】

本発明に係る電子部品は、上記いずれかの誘電体磁器組成物で構成されている誘電体層を有する。電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装（SMD）チップ型電子部品が例示される。

10

【0023】

本発明に係る積層セラミックコンデンサは、上記いずれかの誘電体磁器組成物で構成されている誘電体層と、内部電極層とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体を有する。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、例えばNiまたはNi合金である。

【発明の効果】

【0024】

本発明によると、まず、組成式 $(BaO)_m \cdot TiO_2$ （但し、 m は $1.02 \sim 1.03$ ）で表されるチタン酸バリウムのモル比 m より小さい m' と、特定範囲のSSAとを持つ組成式 $(BaO)_m \cdot TiO_2$ で表されるチタン酸バリウム原料を準備する。次に、前記モル比 m' を $m' = m$ に調製可能な量のBa化合物を、他の添加物成分原料及びガラス成分原料とともに混合して誘電体原料を得る。そして得られた誘電体原料を用いて誘電体磁器組成物を製造する。

20

このため、一旦準備したチタン酸バリウムと、 $BaCO_3$ の混合体を仮焼して仮焼粉体を得、その後、この仮焼粉体に対して、他の成分を混合して得られる誘電体原料を用いる場合と比較して、焼成後の誘電体粒子（グレイン）の粒径の肥大を抑制でき、その結果、焼成後の誘電体粒子の微細化を図ることができ（例えば誘電体粒子の平均粒径を $0.2 \mu m$ 以下にできる）、ひいては誘電体層の薄層化（例えば誘電体層の一層あたりの厚みを $4.5 \mu m$ 以下にできる）に寄与できる。しかも誘電体層を薄層化した場合においても、良好な電気特性（例えば高い誘電率、CR積、IR寿命など）や、良好な温度特性（例えばX5Rを満足する）を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品を得ることが可能である。

30

【0025】

すなわち、本発明によれば、積層セラミックコンデンサの誘電体層として使用し、微細な粒子から構成され、かつコンデンサを薄層化した場合においても、良好な電気特性や温度特性を有する誘電体磁器組成物の製造方法と、その製造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用いて製造され、良好な電気特性や温度特性を有し、信頼性の高い積層セラミックコンデンサなどの電子部品とを、提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。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は図1に示す誘電体層2の要部拡大断面図である。

40

【0027】

本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法について説明する前に、まず、電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサについて説明する。

【0028】

積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、本発明の電子部品の一例としての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

50

。このコンデンサ素子本体 10 の両側端部には、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。内部電極層 3 は、各側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。

【0029】

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。

【0030】

コンデンサ素子本体 10 の外形や寸法には特に制限はなく、用途に応じて適宜設定することができ、通常、外形はほぼ直方体形状とし、寸法は通常、縦 (0.4 ~ 5.6 mm) × 横 (0.2 ~ 5.0 mm) × 高さ (0.2 ~ 1.9 mm) 程度とすることができる。 10

【0031】

誘電体層 2 は、本発明の製造方法により得られる誘電体磁器組成物を含有する。本発明の製造方法により得られる誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムと、ガラス成分と、添加物成分とを有する。

【0032】

チタン酸バリウムは、組成式 $(BaO)_m TiO_2$ で表される。そして、上記式中の、A サイト構成成分としての Ba と B サイト構成成分としての Ti とのモル比 (A / B 値) m は、1.02 ~ 1.03、好ましくは 1.022 ~ 1.027 である。m を 1.02 以上とすることにより誘電体粒子の粒径を 0.2 μm 以下に微細化することができ、m を 1.03 以下とすることにより焼結不足を解消し、緻密化を十分に図ることができる。 20

【0033】

ガラス成分は、本実施形態では Ba 酸化物、Ca 酸化物及び Si 酸化物を含有する場合を例示する。好ましくは、前記ガラス成分は、 $(Ba_{1-x} Ca_x) SiO_3$ (但し、 $x = 0.3 \sim 0.7$) で表される。

【0034】

添加物成分は、本実施形態では、
Ba 酸化物と、
Mg 酸化物と、
Mn 酸化物及び Cr 酸化物の一方又は双方と、
V 酸化物、W 酸化物、Ta 酸化物及び Nb 酸化物から選ばれる 1 種または 2 種以上と、
R (但し、R は、Sc、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Dy、Ho、Tb、Gd 及び Eu から選ばれる 1 種又は 2 種以上、好ましくは Y、Dy 及び Ho から選ばれる 1 種または 2 種以上) の酸化物とを、含有する場合を例示する。 30

【0035】

図 2 に示すように、本実施形態の誘電体層 2 を構成する誘電体磁器組成物は、複数の誘電体粒子 (グレイン) 2 a と、隣接する複数の誘電体粒子 2 a 間に形成された粒界相 2 b とを含んで構成される。

【0036】

誘電体粒子 2 a は、組成式 $(BaO)_m TiO_2$ で表され、前記式中の m が 1.02 ~ 1.03 であるチタン酸バリウムを主成分とする。誘電体粒子 2 a の平均粒径 (= グレインサイズ G.S.) は、0.2 μm 以下、好ましくは 0.19 μm 以下と微細化されている。微細化されることで、CR 積や信頼性 (IR 寿命) が向上する。平均粒径の下限は特に限定されないが、通常 0.02 μm 程度である。 40

【0037】

粒界相 2 b は、誘電体材料 (ガラス成分中の SiO_2 の大半、BaO 及び CaO の極一部、添加物成分の一部) 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、通常は主としてガラスないしガラス質で構成される。

【0038】

なお、本明細書では、誘電体磁器組成物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、各成分の比率は、各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。

【0039】

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が、本実施形態では、一对の内部電極層3に挟まれる誘電体層2の厚みは、 $4.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.5\mu\text{m}$ 以下と薄層化されている。本実施形態では、このように誘電体層2の厚みを薄層化したときでも、コンデンサ1の各種電気特性、特に十分な温度特性を保持しつつも、CR積やIR寿命が改善されている。

10

【0040】

内部電極層3は、実質的に電極として作用する卑金属の導電材で構成されることが好ましい。導電材として用いる卑金属としては、Ni又はNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, Co, Cu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、 $0.05\sim 3\mu\text{m}$ 、特に $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0041】

外部電極4は、通常Ni, Pd, Ag, Au, Cu, Pt, Rh, Ru, Ir等の少なくとも1種又はそれらの合金で構成される。通常は、Cu, Cu合金、Ni又はNi合金等や、Ag, Ag-Pd合金、In-Ga合金等が使用される。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、 $10\sim 50\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

20

【0042】

積層セラミックコンデンサの製造方法

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1を製造する方法の一例を説明する。

【0043】

(1) 本実施形態では、焼成後に図1に示す誘電体層2を形成するための焼成前誘電体層を構成することとなる誘電体層用ペーストと、焼成後に図1に示す内部電極層3を形成するための焼成前内部電極層を構成することとなる内部電極層用ペーストを準備する。また、外部電極用ペーストも準備する。

30

【0044】

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て調製する。

【0045】

(1-1) 本実施形態で用いる誘電体原料は、上述した誘電体磁器組成物を構成する各原料を所定の組成比で含有する。このため、まずは、上記各原料たるチタン酸バリウム原料と、ガラス成分原料と、添加物成分原料とを準備する。

【0046】

チタン酸バリウム原料

チタン酸バリウム原料としては、組成式 $(\text{BaO})_m \cdot \text{TiO}_2$ で表されるものが用いられる。本発明では、前記組成式中のモル比 m' を、組成式 $(\text{BaO})_m \cdot \text{TiO}_2$ で表されるチタン酸バリウムのモル比 m より小さくしてある($m' < m$)。モル比 m' は、モル比 m よりも小さければよく、その程度は特に限定されない。ただし、前記モル比 m と前記モル比 m' の差($m - m'$)は、 $0.005\sim 0.035$ の関係を満足することが好ましい。 $m - m'$ が大きくなりすぎると絶縁抵抗が極めて悪くなる(半導体化)。逆に小さくなりすぎると、 BaCO_3 を後添加する効果が得られず、焼成温度が極めて高くなる。つまり、適度な範囲の量のBa化合物を添加することにより、格子欠陥などが抑制され、その結果、焼結体としての誘電体粒子が微細化されるものと考えられる。

40

【0047】

50

なお、本実施形態では、モル比 m' は、好ましくは $0.005 \sim 0.035$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.03$ である。

【0048】

モル比 m' (A/B 値) の測定は、ガラスビード法、蛍光 X 線分析法、IPC 分析などにより行うことができる。

【0049】

また、本発明で用いるチタン酸バリウム原料は、比表面積 (SSA) が $10 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 45 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるものを用いる。SSA が小さすぎると焼成後の誘電体粒子の微細化が困難となる傾向にあり、大きすぎると原料粉末が非常に微細であるため、製造時における原料粉末の分散が著しく困難となり分散不良が発生し、コンデンサとしての性能の低下の原因となる傾向にある。

【0050】

本発明者らは、このように SSA が適正範囲に調節されたチタン酸バリウム原料を用いることで、焼成後の誘電体粒子 (グレイン) の粒径の肥大を抑制でき、その結果、焼成後の誘電体粒子の平均粒径を $0.2 \mu\text{m}$ 以下にでき、誘電体層の一層あたりの厚みを $4.5 \mu\text{m}$ 以下にできることを見出した。

【0051】

本実施形態で用いるチタン酸バリウム原料は、いわゆる固相法その他、いわゆる液相法によっても得ることができる。固相法 (仮焼法) は、 BaCO_3 、 TiO_2 を出発原料として用いる場合、これらを所定量秤量して混合、仮焼、粉碎することにより、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、アルコキシド法、ゾルゲル法などが挙げられる。

【0052】

以下、固相法による例に挙げて説明する。

まず、所定の m' となるように、例えば BaCO_3 と TiO_2 の各原料を秤量して混合、乾燥することにより、仮焼前粉体を準備する。

次に、準備された仮焼前粉体を仮焼する。仮焼条件は、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 $50 \sim 400$ / 時間、より好ましくは $100 \sim 300$ / 時間である。保持温度は、好ましくは $600 \sim 1000$ 、より好ましくは $700 \sim 1000$ である。温度保持時間は、好ましくは $1 \sim 5$ 時間、より好ましくは $2 \sim 4$ 時間である。処理雰囲気は、好ましくは空気中および窒素中である。

【0053】

次に、仮焼後の仮焼済粉末を、アルミナロールなどにより、窒素吸着法により測定した比表面積 (SSA) が $10 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 45 \text{ m}^2 / \text{g}$ となるように粉碎し、本実施形態で用いるチタン酸バリウム原料とされる。

【0054】

ガラス成分原料

ガラス成分原料としては、Ba 化合物、Ca 化合物及び Si 化合物を含有するものが用いられる。ガラス成分原料中の Si 化合物は焼結助剤として作用し、Ca 化合物及び Ba 化合物は静電容量の温度特性 (温度に対する静電容量の変化率) を改善する効果を示す。

【0055】

本実施形態で用いるガラス成分原料は、混合物の形態でもよいし、あるいは複合酸化物の形態で用いてもよい。ただし、本実施形態では、混合物の形態よりも融点が低くなる複合酸化物の形態で用いることが好ましい。

【0056】

混合物の形態としては、Ca 化合物 (CaO や CaCO_3 など) + Si 化合物 (SiO_2 など) + Ba 化合物 (BaO や BaCO_3 など) などが例示される。複合酸化物の形態としては、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ などが例示される。上記式中の x は、好ましくは $0.3 \sim 0.7$ であり、さらに好ましくは $0.35 \sim 0.50$ である。 x が小さすぎると温度特性が劣化する傾向があり、 x が大きすぎると誘電率が低下する傾向

がある。

【 0 0 5 7 】

添加物成分原料

本実施形態では、添加物成分原料としては、

B a 化合物と、

M g 化合物と、

M n 化合物及び C r 化合物の一方又は双方と、

V 化合物、W 化合物、T a 化合物及び N b 化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上と、

R (但し、R は、S c、E r、T m、Y b、L u、Y、D y、H o、T b、G d 及び E u から選ばれる 1 種又は 2 種以上、好ましくは Y、D y 及び H o から選ばれる 1 種または 2 種以上) の化合物とを、用いる。 10

【 0 0 5 8 】

B a 化合物は、チタン酸バリウム原料のモル比 m' (A / B 値) を向上させ、その結果粒成長を抑制させる効果がある。M g 化合物は、容量温度特性を平坦化させる効果および粒成長を抑制する効果がある。M n 化合物及び C r 化合物は、焼結を促進する効果と、I R (絶縁抵抗) を高くする効果と、高温負荷寿命を向上させる効果とがある。V 化合物、W 化合物、T a 化合物及び N b 化合物は、高温負荷寿命を向上させる効果がある。R の化合物は、主として、高温負荷寿命を向上させる効果を示す。

【 0 0 5 9 】

なお、B a 化合物とは酸化バリウム及び / 又は焼成後に酸化バリウムになる化合物を意味し、M g 化合物とは酸化マグネシウム及び / 又は焼成後に酸化マグネシウムになる化合物を意味し、M n 化合物とは酸化マンガン及び / 又は焼成後に酸化マンガンになる化合物を意味し、C r 化合物とは酸化クロム及び / 又は焼成後に酸化クロムになる化合物を意味する。 20

【 0 0 6 0 】

V 化合物とは酸化バナジウム及び / 又は焼成後に酸化バナジウムになる化合物を意味し、W 化合物とは酸化タングステン及び / 又は焼成後に酸化タングステンになる化合物を意味し、T a 化合物とは酸化タンタル及び / 又は焼成後に酸化タンタルになる化合物を意味し、N b 化合物とは酸化ニオブ及び / 又は焼成後に酸化ニオブになる化合物を意味する。

【 0 0 6 1 】

R の化合物とは R 酸化物及び / 又は焼成後に R 酸化物になる化合物を意味する。 30

【 0 0 6 2 】

(1 - 2) 次に、チタン酸バリウム原料と、ガラス成分原料と、添加物成分原料とを混合して、最終組成にする。

【 0 0 6 3 】

前記チタン酸バリウム原料 1 0 0 モルに対するガラス成分原料の混合量 (比率) は、次の通りである。

【 0 0 6 4 】

B a 化合物を B a O に、C a 化合物を C a O に、S i 化合物を S i O₂ に換算したとき、 40

好ましくは、

B a 化合物 + C a 化合物 : 0 . 5 ~ 1 2 モル、

S i 化合物 : 0 . 5 ~ 1 2 モルであり、

より好ましくは、

B a 化合物 + C a 化合物 : 0 . 5 ~ 6 モル、

S i 化合物 : 0 . 5 ~ 6 モルである。

【 0 0 6 5 】

B a 化合物、C a 化合物及び S i 化合物の添加量が少なすぎると、比較的低温での緻密化が困難であり、しかも温度特性に悪影響を与えることがある。

【 0 0 6 6 】

前記チタン酸バリウム原料 100 モルに対する添加物成分原料の混合量（比率）は、次の通りである。

【0067】

Ba 化合物を BaO に換算したとき、Ba 化合物：前記モル比 m' を $m' = m$ に調製可能な量、具体的には、 $((m - m') \times 100)$ モルである。

【0068】

また、Mg 化合物を MgO に、Mn 化合物を MnO に、Cr 化合物を Cr_2O_3 に、V 化合物を V_2O_5 に、W 化合物を WO_3 に、Ta 化合物を Ta_2O_5 に、Nb 化合物を Nb_2O_5 に、R の化合物を R_2O_3 に換算したとき、

好ましくは、

Mg 化合物：0 ~ 2 モル（但し、0 モルを除く）

Mn 化合物 + Cr 化合物：0 ~ 0.5 モル（但し、0 モルを除く）、

V 化合物 + W 化合物 + Ta 化合物 + Nb 化合物：0 ~ 0.5 モル（但し、0 モルを除く）、

R の化合物：0 ~ 5 モル（但し、0 モルを除く）であり、

より好ましくは、

Mg 化合物：0.5 ~ 2 モル、

Mn 化合物 + Cr 化合物：0 ~ 0.25 モル（但し、0 モルを除く）、

V 化合物 + W 化合物 + Ta 化合物 + Nb 化合物：0.01 ~ 0.1 モル、

R の化合物：1 ~ 3.5 モルである。

【0069】

Mg 化合物の添加量が少なすぎると異常粒成長が生じる傾向にあり、多すぎると比誘電率が低下する傾向にある。Mn 化合物及び Cr 化合物の合計添加量が多すぎると比誘電率が低下する傾向にある。V 化合物、W 化合物、Ta 化合物及び Nb 化合物の合計添加量が多すぎると、IR が著しく低下する傾向にある。R の化合物の添加量が多すぎると焼結性が悪化する傾向にある。

【0070】

その後、この混合粉末を、必要に応じて、ボールミルなどで、純水などの分散媒とともに混合し、乾燥することによって、誘電体原料を得ることができる。

【0071】

なお、上記成分で構成される誘電体原料は、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。

【0072】

なお、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。

【0073】

塗料化する前の状態で、誘電体原料の平均粒径は、好ましくは $0.3 \mu m$ 以下、より好ましくは $0.01 \sim 0.2 \mu m$ 程度とされる。

【0074】

有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとしては、例えばエチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダを用いることができる。溶剤も、特に限定されるものではなく、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン、キシレン、エタノールなどの有機溶剤が用いられる。

【0075】

誘電体層用ペーストは、誘電体原料と、水中に水溶性バインダを溶解させたビヒクルを混練して、形成することもできる。水溶性バインダは、特に限定されるものではなく、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョンなどが用いられる。

10

20

30

40

50

【0076】

内部電極層用ペーストは、上述した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。

【0077】

外部電極用ペーストも、この内部電極層用ペーストと同様にして調製される。

【0078】

各ペーストの有機ビヒクルの含有量は、特に限定されず、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も良い。 10

【0079】

(2)次に、上記誘電体原料を含有する誘電体層用ペーストと、内部電極層用ペーストとを用いて、焼成前誘電体層と焼成前内部電極層とが積層されたグリーンチップを作製し、脱バインダ工程、焼成工程、必要に応じて行われるアニール工程を経て形成された、焼結体で構成されるコンデンサ素子本体10に、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を形成して、積層セラミックコンデンサ1が製造される。

【0080】

本実施形態では、組成式 $(BaO)_m \cdot TiO_2$ で表されるチタン酸バリウムのモル比 m より小さい m' と、特定範囲のSSAとを持つ組成式 $(BaO)_m \cdot TiO_2$ で表されるチタン酸バリウムを準備する。次に、前記モル比 m' を $m' = m$ に調製可能な量のBa化合物を、他の添加物成分原料及びガラス成分原料とともに混合して誘電体原料を得る。次に、この誘電体原料を用いて誘電体磁器組成物で構成される誘電体層2を形成する。その結果、焼成後の誘電体粒子(グレイン)の微細化が可能となり、ひいては誘電体層2の薄層化に寄与できる。しかも誘電体層2を薄層化した場合においても、良好な電気特性(例えば高い誘電率、CR積、IR寿命など)や、X5R特性を満足する良好な温度特性を有する積層セラミックコンデンサ1を得ることができる。 20

【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、上述した実施形態に何有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。 30

【0082】

例えば、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】

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。 40

【0084】

実施例1

誘電体原料の作製

まず、チタン酸バリウム原料、ガラス成分原料及び添加物成分原料を用意した。

【0085】

チタン酸バリウム原料としては、比表面積(SSA)が $12.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ の $(BaO)_m \cdot TiO_2$ (但し、 $m' = 1.005$)を用いた。チタン酸バリウム原料は、1.005モルの $BaCO_3$ に対して、1.000モルの TiO_2 を準備し、これらをボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、750で空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより100時間湿式粉碎して製造した。 50

なお、SSAは、窒素吸着法により測定した値であり、 m' はガラスビード法により求めた。

【0086】

ガラス成分原料としては、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 及び SiO_2 を所定割合でボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、1150で空气中で焼成し、さらに、ボールミルにより100時間湿式粉碎することにより得られた複合酸化物としての($Ba_{0.6}Ca_{0.4}$) SiO_3 (以下、BCGともいう)を用いた。

【0087】

添加物成分原料としては、平均粒径が0.01~0.1 μm の、 $BaCO_3$ 、 MgO 、 MnO 、 Y_2O_3 及び V_2O_5 を用いた。

10

【0088】

次に、100モルのチタン酸バリウム原料に対して、ガラス成分原料としてのBCGと、添加物成分原料としての $BaCO_3$ 、 MgO 、 MnO 、 Y_2O_3 、 V_2O_5 を添加し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合(水粉碎)した。その後130で熱風乾燥させて誘電体原料を得た。

【0089】

誘電体原料は、100モルのチタン酸バリウム原料に対して、BCG:3モル、 $BaCO_3$:0.4~2.7モル(表1の試料1~9参照)、 MgO :0.5モル、 MnO :0.2モル、 Y_2O_3 :2モル、 V_2O_5 :0.03モルが含有してあった。

なお、表1の「チタン酸バリウムの m 」とは、チタン酸バリウム原料の m' に、上記 $BaCO_3$ の添加量を加えたものであり、チタン酸バリウムのAサイト構成成分(Ba)とBサイト構成成分(Ti)との比(A/B 値)を意味している。

20

【0090】

次に、得られた誘電体原料にポリビニルブチラル樹脂およびエタノール系の有機溶媒を添加し、再度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。

【0091】

次に、 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本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストを得た。

【0092】

30

焼結体の作製

得られた誘電体層用ペーストを用いてドクターブレード法により、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スクリーン印刷法により印刷した。その後、ふたとなるグリーンシートをPETフィルムから剥離し、厚さが約300 μm となるように複数枚積層し、その上に内部電極用ペーストを印刷したシートをPETフィルムから剥離しつつ所望の枚数(この場合は5枚)積層し、更に再びふたとなるグリーンシートを積層し、圧着して、グリーンチップを得た。なお、このとき、グリーン状態の誘電体層の厚みは、3 μm とした。

【0093】

次に、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、チップ焼結体を得た。脱バインダ処理条件は、昇温速度:32.5/時間、保持温度:260、温度保持時間:8時間、雰囲気:空气中とした。焼成条件は、昇温速度:200/時間、保持温度:1200前後(1180~1240)、温度保持時間:2時間、冷却速度:200/時間、雰囲気ガス:加湿した $N_2 + H_2$ 混合ガスとした。アニール条件は、昇温速度:200/時間、保持温度:1050、温度保持時間:2時間、冷却速度:200/時間、雰囲気ガス:加湿した N_2 ガスとした。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20としたウェッターを用いた。

40

【0094】

得られた焼結体のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、内部電極層

50

に挟まれた誘電体層の数は4であった。

【0095】

焼結体（誘電体磁器組成物）中の誘電体粒子の平均粒径

得られた焼結体を研磨し、エッチングを施した後、走査型電子顕微鏡（SEM）にて研磨面の観察を行い、コード法によって、誘電体粒子2aの形状を球と仮定して、該誘電体粒子の平均粒径を測定した。平均粒径は、測定点数250点の平均値とした。評価基準は、グレインサイズG・S・が $0.2\mu\text{m}$ 以下である場合を良好とした。結果を表1に示す。

【0096】

誘電体層の厚み

得られた焼結体を内部電極に垂直な面で切断し、その切断面を研磨し、その研磨面の複數箇所を金属顕微鏡で観察した。次に、金属顕微鏡で観察した画像についてデジタル処理を行うことにより焼結後の誘電体層の平均厚みを求めた。各試料の誘電体層の平均厚みは $2.5\mu\text{m}$ であった。

【0097】

コンデンサ試料の作製及び特性評価

得られたチップ焼結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試料を得た。

【0098】

得られた各コンデンサ試料について、誘電体粒子 $1\mu\text{m}$ あたりの比誘電率 ϵ 、静電容量の温度特性（TC）、CR積及び高温負荷寿命（IR寿命）を評価した。

【0099】

誘電体粒子 $1\mu\text{m}$ あたりの比誘電率 ϵ （ $\epsilon/G\cdot S$ ）については、まず、得られたコンデンサ試料に対し、基準温度20において、デジタルLCRメータ（横河電機（株）製YHP4284）にて、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧） $1\text{Vrms}/\mu\text{m}$ の条件下で、静電容量Cを測定した。そして、得られた静電容量から、比誘電率 ϵ （単位なし）を算出した。次に、得られた比誘電率 ϵ を、上記方法によって測定した誘電体粒子の平均粒径で除し、誘電体粒子 $1\mu\text{m}$ あたりの比誘電率 ϵ を求めた。誘電体粒子 $1\mu\text{m}$ あたりの比誘電率は大きいほど好ましい。本実施例での評価基準は、誘電体粒子 $1\mu\text{m}$ あたりの比誘電率が10000以上である場合を良好とした。

【0100】

静電容量の温度特性（TC）については、EIAJ規格のX5R特性について評価した。つまり、コンデンサ試料に対し、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、 $-55\sim 85$ の温度範囲内で、温度に対する静電容量変化率（ $\Delta C/C$ ）がX5R特性を満足する（ $\pm 15\%$ 以内）かどうかを調べ、満足する場合を○、満足しない場合を×とした。

【0101】

CR積については、上記測定の静電容量C（ μF ）と、絶縁抵抗IR（ $\text{M}\Omega$ ）との積で表した。絶縁抵抗IR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 $DC4\text{V}/\mu\text{m}$ を、得られた各コンデンサ試料に60秒間印加した後に測定した値である。本実施例での評価基準は、CR積が $7000\Omega\cdot\text{F}$ 以上である場合を良好とした。

【0102】

高温負荷寿命（IR寿命）については、コンデンサ試料に対し、180で $16\text{V}/\mu\text{m}$ 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、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個のコンデンサ試料に対して行い、その平均寿命時間を算出した。本実施例での評価基準は、IR寿命が5時間以上である場合を良好とした。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 3 】

これらの結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

【 表 1 】

試料 番号	焼成前					焼成後						
	チタン酸バリウム原料		添加物成分原料			チタン酸バリウム	焼結体(コンデンサ試料)					
	SSA (m^2/g)	m'(A/B値)	BaCO ₃ (モル)	TiO ₂ (モル)	MgO (モル)	m(A/B値)	ϵ	G.S. (μm)	ϵ /G.S.	X5R	CR積 ($\Omega \cdot \text{F}$)	IR寿命 (h)
*1	12.8	1.005	0.4	0	0.5	1.009	2380	0.247	9636	○	5670	3.9
*2	12.8	1.005	0.7	0	0.5	1.012	2310	0.241	9585	○	6010	4.6
*3	12.8	1.005	1.2	0	0.5	1.017	2150	0.223	9641	○	6450	5.1
4	12.8	1.005	1.5	0	0.5	1.020	2030	0.190	10684	○	7150	6.1
5	12.8	1.005	1.7	0	0.5	1.022	1910	0.187	10214	○	7900	7.0
6	12.8	1.005	1.7	0	0.5	1.022	1920	0.181	10608	○	8210	7.6
7	12.8	1.005	2.2	0	0.5	1.027	1790	0.178	10056	○	8180	6.8
8	12.8	1.005	2.5	0	0.5	1.030	2050	0.194	10567	○	7470	5.6
*9	12.8	1.005	2.7	0	0.5	1.032	1980	0.203	9754	○	7380	5.2

表中の「*」は、本発明の比較例に相当することを示す

表 1

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

表 1 に示すように、 BaCO_3 量が少なくチタン酸バリウム の m (A/B 値) が 1.02 を下回っても (試料 1 ~ 3)、 BaCO_3 量が多く最終組成の m が 1.03 を上回っても (試料 9)、X5R 特性は満足するが、微細な焼結体が得られず (0.2 μm 超)、電気特性に悪影響を与えている。

【0106】

これに対し、 BaCO_3 量がチタン酸バリウム原料の m' に対して適正範囲にあり、かつチタン酸バリウム の m が 1.02 ~ 1.03 の範囲内に入ると (試料 4 ~ 7)、X5R 特性を満足するとともに、微細な焼結体が得られている (0.2 μm 以下)。これに伴い、さらに測定した誘電率を焼結体粒径で除すことにより求められる焼結体 1 μm あたりの誘電率 ($\epsilon/G.S.$) についても、試料 4 ~ 7 の方がより高い値が得られた。さらに

10

【0107】

実施例 2

チタン酸バリウム原料として、SSA を表 2 に示すように変化させた (BaO) $_m \cdot \text{TiO}_2$ (但し、 $m' = 1.005$) を用いた以外は、実施例 1 の試料 5 と同様にし、その後も同様に試料を作製して評価した。結果を表 2 に示す。なお、表 2 には、参考までに実施例 1 の試料 5 についても掲載した。

【0108】

【表 2】

試料 番号	焼成前					焼成後					
	チタン酸バリウム原料	添加物成分原料			チタン酸バリウム m(A/B値)	焼結体(コンデンサ試料)					IR寿命 (h)
	SSA (m^2/g)	m'(A/B値)	BaCO ₃ (モル)	TiO ₂ (モル)	MgO (モル)	ϵ	G.S. (μm)	ϵ /G.S.	X5R	CR積 ($\Omega \cdot \text{F}$)	
*11	6.1	1.005	1.7	0	0.5	1.022	0.253	9644	○	7170	3.4
5	12.8	1.005	1.7	0	0.5	1.022	0.187	10214	○	7900	7.0
10	43.7	1.005	1.7	0	0.5	1.022	0.191	10052	○	7200	5.4
*12	50超	1.005	分散困難			—	—	—	—	—	—

表中の「*」は、本発明の比較例に相当することを示す

表 2

【0109】

表2に示すように、チタン酸バリウム原料のSSAが小さすぎると、つまり平均粒径が大きすぎても(試料11)、X5R特性は満足するが、微細な焼結体を得られず(0.2 μm 超過)、電気特性に悪影響を与えている。チタン酸バリウム原料のSSAが大きすぎるケースでは、分散が困難であったため、特性評価を行わなかった。

10

20

30

40

50

【0110】

これに対し、SSAが適正範囲にあるチタン酸バリウム原料を用いた場合（試料5，10）、XR特性を満足するとともに、微細な焼結体を得られることが確認できた（0.2 μm 以下）。これに伴い、焼結体1 μm あたりの誘電率（ $\epsilon / G.S.$ ）についても、試料5，10の方がより高い値が得られた。さらにまた試料5，10では微細な焼結体を得られたことにより、CR積及びIR寿命についても優れていることが確認できる。

【0111】

実施例3

添加物成分原料として、 BaCO_3 を添加せず、焼成後にチタン酸バリウムのmを減少させる方向に進める TiO_2 を、100モルのチタン酸バリウム原料に対して表3に示す量で添加した以外は、実施例1の試料5と同様にし、その後も同様に試料を作製して評価した（試料13，14）。また、添加物成分原料として、 BaCO_3 も TiO_2 も添加しなかった以外は、実施例1の試料5と同様にし、その後も同様に試料を作製して評価した（試料15）。結果を表3に示す。なお、表3には、参考までに実施例1の試料5についても掲載した。

10

【0112】

【表 3】

試料 番号	焼成前					焼成後						
	チタン酸バリウム原料		添加物成分原料			チタン酸バリウム m(A/B値)	焼結体(コンデンサ試料)					
	SSA (m^2/g)	m'(A/B値)	BaCO ₃ (モル)	TiO ₂ (モル)	MgO (モル)		ϵ	G.S. (μm)	ϵ /G.S.	X5R	CR積 ($\Omega \cdot \text{F}$)	IR寿命 (h)
*13	12.8	1.005	0	0.8	0.5	0.997	2700	0.300	9000	×	3710	1.6
*14	12.8	1.005	0	0.4	0.5	1.001	2350	0.254	9252	×	5150	3.1
*15	12.8	1.005	0	0	0.5	1.005	2280	0.243	9383	○	5440	2.8
5	12.8	1.005	1.7	0	0.5	1.022	1910	0.187	10214	○	7900	7.0

表中の「*」は、本発明の比較例に相当することを示す

【0113】

表3に示すように、チタン酸バリウムのmが適正範囲に入らないと(試料13~15)、X5R特性は満足せず、しかも微細な焼結体を得られず($0.2\mu\text{m}$ 超)、電気特性に悪影響を与えることが確認できた。

10

20

30

40

50

【0114】

実施例 4

100モルのチタン酸バリウム原料に対するMgOの添加量を1モル、1.5モル、2モル、2.5モル、3モルと変化させた以外は、実施例1の試料5(MgO量0.5モル)と同様にし、その後も同様に試料を作製し、それぞれの試料を評価した。

その結果、Mg量が多くなるにつれて、焼結体粒径が減少していくが、温度特性(特に高温側の容量変化率)が悪化していく傾向にあることが確認できた。

ちなみに、MgO:3モルのケースでは、X5R特性を満足しなくなることが確認できた。

【0115】

10

比較例 1

BaCO₃ を添加物成分原料としてではなく、チタン酸バリウム原料を製造する際に添加した以外は、実施例1の試料5と同様に試料を作製した。

【0116】

具体的には、1.022モルのBaCO₃ に対して、1.000モルのTiO₂ を準備し、これらをボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、800 で空气中で焼成し、さらに、ボールミルにより100時間湿式粉碎してチタン酸バリウム原料を得た。このチタン酸バリウム原料のm'をガラスビード法により求めたところ、1.022まで向上しておらず、1.018であった。得られたチタン酸バリウム原料100モルに対して、ガラス成分原料としてのBCG:3モルと、添加物成分原料としてのMgO:0.5モル、MnO:0.2モル、Y₂O₃ :2モル、V₂O₅ :0.03モルを添加し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合し、その後熱風乾燥させて誘電体原料(添加物成分原料としてのBaCO₃ は含まれていない)を得た。こうして得られた誘電体原料を用いて、実施例1と同様に試料を作製して評価した。

20

【0117】

その結果、チタン酸バリウムのmも適正範囲に入らず、X5R特性は満足するが、微細な焼結体を得られず(0.2μm超)、電気特性に悪影響を与えることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【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。

30

【図2】図2は図1に示す誘電体層2の要部拡大断面図である。

【符号の説明】

【0119】

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

2a ... 誘電体粒子(グレイン)

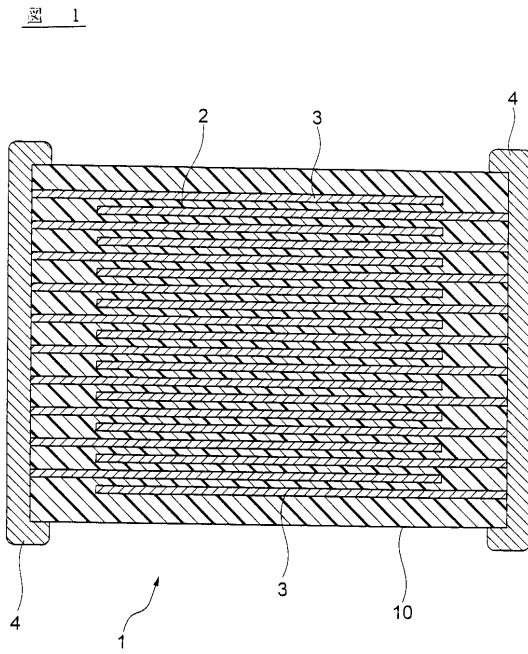
2b ... 粒界相

3 ... 内部電極層

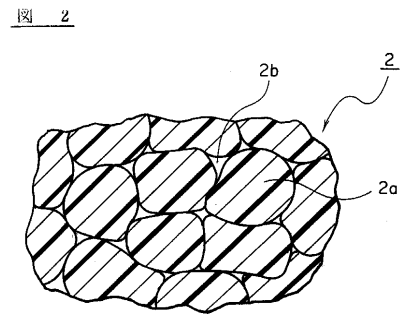
4 ... 外部電極

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 藤村 友義

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内

(72)発明者 佐藤 陽

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内

F ターム(参考) 4G031 AA03 AA06 AA07 AA08 AA11 AA13 AA14 AA15 AA16 AA18
AA19 AA30 BA09 CA04 CA07 CA08 GA02 GA03 GA07
5E001 AB03 AC09 AE02 AE03 AE04 AH01 AJ01 AJ02
5G303 AA01 AB06 AB11 BA12 CA01 CB03 CB10 CB17 CB18 CB21
CB33 CB35 CB36 CB37 CB40 CB41 CB43