

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3600701号

(P3600701)

(45) 発行日 平成16年12月15日(2004.12.15)

(24) 登録日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 4 B 35/46

C O 4 B 35/46

C

H O 1 B 3/12

H O 1 B 3/12

3 O 3

請求項の数 1 (全 16 頁)

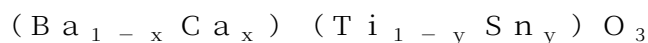
(21) 出願番号	特願平8-320495	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成8年11月29日(1996.11.29)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開平10-167813		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成10年6月23日(1998.6.23)	(72) 発明者	山口 泰史
審査請求日	平成12年9月28日(2000.9.28)		鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	小泉 成一
			鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		審査官	武重 電男
		(56) 参考文献	特開平07-073734 (JP, A)
			特開平10-045468 (JP, A)
			特開平09-071456 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属元素として少なくともBa、Ca、TiおよびSnを含有し、これらの金属元素酸化物のモル比による組成式を



と表した時、前記x、yがそれぞれ

$$0.01 \leq x \leq 0.10$$

$$0.04 < y < 0.10$$

を満足する主成分と、該主成分100重量部に対して、亜鉛化合物をZnO換算で0.1～0.9重量部、マンガン化合物をMnO₂換算で0.1～0.5重量部、チタン化合物をTiO₂換算で0.1～1.3重量部、ケイ素化合物をSiO₂換算で0.05～0.20重量部、希土類元素化合物をNd₂O₃、Sm₂O₃、Gd₂O₃、La₂O₃、Pr₆O₁₁、CeO₂、Tb₄O₇およびEu₂O₃のうち少なくとも一種に換算して0.8～1.8重量部含有してなる(但し、Bi₂O₃及びNb₂O₅を含まず)ことを特徴とする誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温焼成が可能な薄板成形用の高誘電率系誘電体磁器組成物に関するもので、とりわけ静電容量の温度特性に優れた高誘電率系セラミックコンデンサや積層型セラミッ

クコンデンサ、更にはアキシャルコンデンサ、ディスクコンデンサ、厚膜コンデンサ等の誘電体材料として好適な誘電体磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、高誘電率系セラミックコンデンサや積層型セラミックコンデンサに用いられる誘電体材料としては、比誘電率が6000～10000程度のチタン酸バリウム (BaTiO_3) 系の誘電体磁器組成物があり、なかでも前記誘電体磁器組成物を用いたものとして電気容量の観点から積層型セラミックコンデンサに多く適用されてきた。

【0003】

前記積層型セラミックコンデンサは、一般に誘電体磁器組成物から成るグリーンシート上に電極を形成し、該グリーンシートを所定の電気容量となるように複数枚積層して前記電極を同時に焼成一体化して内部電極が構成されている。 10

【0004】

しかしながら、前記チタン酸バリウム (BaTiO_3) 系の誘電体磁器組成物は、焼成温度が1300～1400℃程度と高く、しかも積層型セラミックコンデンサの誘電体材料として使用するためには、同時焼成する内部電極材料として高融点、高温還元性の貴金属であるパラジウム (Pd) や白金 (Pt) 等を使用しなければならず、安価で小型・大容量の積層型セラミックコンデンサを製造することが困難であるという欠点があった。

【0005】

そこで、係る欠点を解消せんとして、従来、比誘電率が10000以上と高い誘電体材料を用い、内部電極間の誘電体磁器組成物のシート厚さを約30μm程度まで薄くし、その上、対向面積も極小化して積層型セラミックコンデンサの小型化を図るとともに、低温焼成も可能となるようにして内部電極材料を高価な前記貴金属から安価なAg-Pd等に代替することが行われていた。 20

【0006】

係る誘電体材料としては、チタン酸バリウム (BaTiO_3) に所定量のスズ酸バリウム (BaSnO_3) や、チタン酸カルシウム (CaTiO_3)、酸化コバルト (CoO)、酸化マンガン (MnO_2) 等を添加した誘電体磁器組成物、あるいはチタン酸バリウム (BaTiO_3) やジルコン酸カルシウム (CaZrO_3) に、所定量のチタン酸鉛 (PbTiO_3) や、ゲルマン酸鉛 ($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$)、チタン酸ビスマス (BiTi_2O_7) 等を添加した誘電体磁器組成物が知られていた (特公昭60-57164号公報、特公昭61-16132号公報参照)。 30

【0007】

このような誘電体磁器組成物では、常温での比誘電率が10000～20000程度と高く、1200℃以下の低温焼成も実現できる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ダウンサイジングの進む電子部品にあっては、より小型化、高容量化を図るために誘電体磁器組成物から成るシート状焼結体の薄板化が要求されるようになり、現在その要求厚さは10μm以下となってきた。 40

【0009】

しかしながら、誘電体層を薄くすると一對の電極間の絶縁耐圧が低下するという問題があった。

【0010】

また、静電容量の増大を図るための別の方法として、比誘電率が高い磁器を使用する方法があるが、上記従来の BaTiO_3 系の誘電体磁器では比誘電率に限界があり、高容量化に限界があった。

【0011】

さらに、前記誘電体材料を用いて、一層当たりの厚みが10μm以下の薄層から成る積層型コンデンサを作製した場合、85℃で電界強度が 1.2×10^4 V/mmの直流電圧 50

を印加した高温負荷寿命が40時間未満と短く、また -30°C ～ $+85^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における静電容量の変化率が -90% ～ $+95\%$ と極めて大となってしまう、前記温度範囲における静電容量の変化率を -82% ～ $+22\%$ 以内とするEIA規格のY5V特性を満足することができず、小型・大容量の積層型セラミックコンデンサをはじめ、そのような各種コンデンサを得ることができないという課題があった。

【0012】

本発明は、室温での比誘電率が15000以上と高く、 1300°C 未満の低温焼成で一層当たりの厚さが $10\mu\text{m}$ 以下の表面平滑な薄板状焼結体を得ることができ、安価な内部電極材料を用いることができるのは勿論、高温負荷寿命が40時間以上と長く、 -30°C ～ $+85^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における静電容量の変化率を -82% ～ $+22\%$ 以内とするY5V特性を満足する小型・大容量の積層型セラミックコンデンサをはじめ、各種コンデンサに適用し得る誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

10

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の誘電体磁器組成物は、金属元素として少なくともBa、Ca、TiおよびSnを含有し、これらの金属元素酸化物のモル比による組成式を $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ と表した時、前記x、yがそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.04 < y < 0.10$ を満足する主成分と、該主成分100重量部に対して、亜鉛化合物をZnO換算で $0.1 \sim 0.9$ 重量部、マンガン化合物を MnO_2 換算で $0.1 \sim 0.5$ 重量部、チタン化合物を TiO_2 換算で $0.1 \sim 1.3$ 重量部、ケイ素化合物を SiO_2 換算で $0.05 \sim 0.20$ 重量部、希土類元素化合物を Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 CeO_2 、 Tb_4O_7 および Eu_2O_3 のうち少なくとも一種に換算して $0.8 \sim 1.8$ 重量部含有してなる（但し、 Bi_2O_3 及び Nb_2O_5 を含まず）ものである。

20

【0014】

【作用】

本発明の誘電体磁器組成物によれば、組成式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ で現れされるチタンスズ酸バリウムカルシウム複合酸化物に対して、所定量の亜鉛化合物、マンガン化合物、チタン化合物、ケイ素化合物、希土類元素化合物を含有したので、比誘電率を15000以上に維持し、かつ 1300°C 未満の低温焼成を可能としながら、厚さ $10\mu\text{m}$ 以下の薄層から成る積層型コンデンサであっても、前記Y5V特性を満足することができるようになる。特に、チタン化合物を過剰に含有させることにより、上記特性を向上できる。

30

【0015】

その結果、誘電体磁器組成物として基本的な特性である誘電損失 $\tan \delta$ が 1.0% 以下、絶縁抵抗IRが $1.0 \times 10^5 \text{ M}\Omega$ 以上を満足し、 85°C で電界強度が $1.2 \times 10^4 \text{ V/mm}$ の直流電圧を印加した高温負荷試験で40時間以上不良が発生せず、さらに焼成温度が 1300°C 未満と工業的にも製造し易くなり、各種セラミックコンデンサに適用可能な誘電体磁器組成物が得られる。特に、本願発明では、 SiO_2 を $0.05 \sim 0.2$ 重量部含有することにより、 85°C で電界強度が $1.2 \times 10^4 \text{ V/mm}$ の直流電圧を印加した高温負荷試験で40時間以上不良が発生しにくくなる。

40

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の誘電体磁器組成物では、組成式を $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ と表した時、x、yがそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.04 < y < 0.10$ を満足する主成分を含有するものである。

【0017】

ここで、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ で表されるチタンスズ酸バリウムカルシウムから成る複合酸化物は、 99.0% 以上の高純度であることが望ましい。x、yを上記のように限定したのは、モル分率xが 0.01 未満の場合には静電

50

容量の温度特性が前記 Y 5 V 特性を満足せず、モル分率 x が 0.10 を越える場合、あるいはモル分率 y が 0.04 以下や、0.10 以上の場合には、室温における比誘電率 ϵ_r が 15000 未満と小さくなるからである。

【0018】

従って、Y 5 V 特性を満足し、15000 以上の高い比誘電率を維持し、かつ小型・大容量の積層コンデンサをはじめとする各種コンデンサを得るためには、 x の値は 0.01 ~ 0.10、 y の値は 0.04 を越え 0.10 未満に特定され、とりわけ x の値は 0.03 ~ 0.07、 y の値は 0.06 ~ 0.08 の範囲が望ましいものである。

【0019】

また、亜鉛化合物は、誘電体磁器組成物の焼成温度と比誘電率を調整するものであり、その含有量が前記主成分 100 重量部に対して、0.1 重量部未満では焼成温度が 1300℃ 以上となり、室温における比誘電率 ϵ_r が 15000 未満と小さくなり、焼成後のシート状焼結体の密度も 5.7 g/cm^3 以下と低くなってしまい実用範囲外となる。また 0.9 重量部を越えると室温における比誘電率 ϵ が 15000 未満と小さくなり、絶縁抵抗 IR が大きく低下してしまい、焼成後のシート状焼結体の密度も 5.7 g/cm^3 以下と低くなってしまい実用範囲外となるため、0.1 ~ 0.9 重量部に特定され、より望ましくは 0.3 ~ 0.5 重量部となる。

【0020】

更に、マンガン化合物は、例えば誘電体磁器組成物の誘電損失 $\tan \delta$ を改善するものであり、その含有量が前記主成分 100 重量部に対して、酸化マンガン (MnO_2) に換算して 0.1 重量部未満では誘電損失 $\tan \delta$ が 1% 以上と大となり、また 0.5 重量部を越えると、絶縁抵抗 IR が大きく低下してしまう。

【0021】

従って、マンガン化合物の含有量は、前記主成分 100 重量部に対して、酸化マンガン (MnO_2) に換算して 0.1 ~ 0.5 重量部に限定され、特に 0.2 ~ 0.3 重量部が望ましい。

【0022】

一方、チタン化合物は、例えば誘電体磁器組成物の焼結性を向上させるために含有させるものであり、その添加量は主成分 100 重量部に対して、酸化チタン (TiO_2) に換算して 0.1 重量部未満では焼成温度が 1300℃ 以上となり、焼成後のシート状焼結体の密度が 5.7 g/cm^3 以下と低くなり、さらに誘電損失 $\tan \delta$ が 1% 以上と大となってしまう実用範囲外となり、また、1.3 重量部を越えると、誘電損失 $\tan \delta$ が 1.0% を越えてしまうことから、含有量は 0.1 ~ 1.3 重量部に特定され、より望ましくは 0.2 ~ 1.2 重量部の範囲となる。

【0023】

また、ケイ素化合物は、誘電体磁器組成物の結晶粒径を調整するものであり、その含有量が主成分 100 重量部に対して、 SiO_2 換算で 0.05 重量部未満では、85℃ で電界強度が $1.2 \times 10^4 \text{ V/mm}$ の直流電圧を印加した高温負荷試験で 40 時間以内に不良が発生し易く、さらに焼成温度が 1300℃ 以上となってしまう実用範囲外となり、また、0.20 重量部を越えると、比誘電率が 15000 未満と低下してしまい、実用範囲外となってしまうことから、その含有量は 0.05 ~ 0.20 重量部に特定され、より望ましくは 0.10 ~ 0.15 重量部となる。

【0024】

また、希土類元素化合物は誘電体磁器組成物の焼結性を向上し、比誘電率を高くするために含有させるもので、その含有量が、前記主成分 100 重量部に対して、酸化物 (Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , CeO_2 , Tb_4O_7 , Eu_2O_3) に換算して 0.8 重量部未満では比誘電率が 15000 未満と低下してしまい、1.8 重量部を越えるとシート状焼結体の密度及び絶縁抵抗 IR が低くなって、実用範囲外となってしまうことから、その含有量は 0.8 ~ 1.8 重量部に特定され、より望ましくは 1.0 ~ 1.6 重量部となる。希土類元素としては

10

20

30

40

50

、焼結性と比誘電率の向上という観点から、 Nd_2O_3 が望ましい。

【0025】

マンガン化合物としては、 MnO_2 、 MnCO_3 で表されるものがあり、希土類元素化合物としては、 Re_2O_3 、 Re_6O_{11} 、 ReO_2 、 Re_4O_7 で表されるものがある。

【0026】

本発明の誘電体磁器組成物では、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ を主結晶とするものであり、 Zn 、 Mn 、 Ti 、 Si 、希土類元素は主に前記主結晶の粒界にガラスとして存在する。 Zn 、 Mn 、 Ti 、 Si 、希土類元素は主結晶中に固溶する場合もある。また、主結晶の平均結晶粒径は、高比誘電率と高温負荷寿命の向上とい

10

【0027】

また、本発明の誘電体磁器組成物は、不可避不純物として SrO 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等が混入する場合があります、また、粉碎ボールから Al_2O_3 、 ZrO_2 等が混入する場合もある。

【0028】

本発明の誘電体磁器組成物は、例えば、出発原料として、チタン酸バリウム、酸化ズズ、酸化カルシウムから成る複合酸化物、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ 粉末を主成分とし、この主成分100重量部に対して、亜鉛(ZnO 等の亜鉛化合物粉末、 MnO_2 等のマンガン化合物粉末、 TiO_2 等のチタン化合物粉末、 SiO_2 等のケイ素化合物粉末及び Nd_2O_3 等の希土類元素化合物粉末の各粉末を、

20

【0029】

次に、混合粉碎物に有機系粘結剤と媒体から成るバインダーを添加して攪拌してセラミック泥漿を調製した後、例えば、得られたセラミック泥漿を脱泡し、該泥漿を用いてドクターブレード法によりグリーンシートを成形する。

【0030】

得られたグリーンシートを所定形状に裁断し、このシートを所定枚数積層し、大気中等の酸化性雰囲気において、 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で0.5～5時間焼成することにより得られる。

30

【0031】

【実施例】

出発原料として、モル分率 x が0.01～0.10、モル分率 y が0.04～0.10で平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ を主成分とするチタンスズ酸バリウムカルシウムと、この主成分100重量部に対して、酸化亜鉛(ZnO)、マンガン化合物、チタン化合物、二酸化ケイ素(SiO_2)及び希土類元素酸化物の各粉末を、マンガン化合物は酸化マンガン(MnO_2)に、チタン化合物は酸化チタン(TiO_2)に、希土類元素酸化物は酸化物(Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 CeO_2 、 Tb_4O_7 、 Eu_2O_3)に換算して表1、2に示す重量部となるように秤量し、それ

40

【0032】

【表1】

試料 番号	主成分		含 有 量 (重量部)					
	(モル%)		ZnO	MnO ₂	TiO ₂	SiO ₂	希土類元素酸化物	
	x	y					種類	量
* 1	0	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Sm ₂ O ₃	1.5
2	0.01	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
3	0.03	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
4	0.05	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	La ₂ O ₃	1.5
5	0.07	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Pr ₆ O ₁₁	1.5
6	0.09	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Pr ₆ O ₁₁	1.5
7	0.10	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Eu ₂ O ₃	1.5
* 8	0.15	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
* 9	0.06	0.04	0.4	0.2	0.7	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
10	0.06	0.05	0.4	0.2	0.7	0.15	Nd ₂ O ₃	1.5
11	0.06	0.06	0.4	0.2	0.7	0.15	Sm ₂ O ₃	1.5
12	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Sm ₂ O ₃	1.5
13	0.06	0.08	0.4	0.2	0.7	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
14	0.06	0.09	0.4	0.2	0.7	0.15	La ₂ O ₃	1.5
*15	0.06	0.10	0.4	0.2	0.7	0.15	La ₂ O ₃	1.5
*16	0.06	0.07	0	0.2	0.7	0.15	Nd ₂ O ₃	1.5
17	0.06	0.07	0.1	0.2	0.7	0.15	Sm ₂ O ₃	1.5
18	0.06	0.07	0.3	0.2	0.7	0.15	Sm ₂ O ₃	1.5
19	0.06	0.07	0.5	0.2	0.7	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
20	0.06	0.07	0.7	0.2	0.7	0.15	La ₂ O ₃	1.5
21	0.06	0.07	0.9	0.2	0.7	0.15	La ₂ O ₃	1.5
*22	0.06	0.07	1.0	0.2	0.7	0.15	Pr ₆ O ₁₁	1.5
*23	0.06	0.07	0.4	0	0.7	0.15	CeO ₂	1.5
24	0.06	0.07	0.4	0.1	0.7	0.15	CeO ₂	1.5
25	0.06	0.07	0.4	0.3	0.7	0.15	Tb ₄ O ₇	1.5
26	0.06	0.07	0.4	0.4	0.7	0.15	Eu ₂ O ₃	1.5
27	0.06	0.07	0.4	0.5	0.7	0.15	Eu ₂ O ₃	1.5
*28	0.06	0.07	0.4	0.6	0.7	0.15	Sm ₂ O ₃	1.5

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 3 3 】

【表 2】

試料 番号	主成分		含 有 量 (重量部)					
	(モル%)		ZnO	MnO ₂	TiO ₂	SiO ₂	希土類元素酸化物	
	x						種類	量
*29	0.06	0.07	0.4	0.2	0	0.15	Sm ₂ O ₃	1.5
30	0.06	0.07	0.4	0.2	0.1	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
31	0.06	0.07	0.4	0.2	0.2	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
32	0.06	0.07	0.4	0.2	0.4	0.15	La ₂ O ₃	1.5
33	0.06	0.07	0.4	0.2	0.6	0.15	Pr ₆ O ₁₁	1.5
34	0.06	0.07	0.4	0.2	0.8	0.15	Pr ₆ O ₁₁	1.5
35	0.06	0.07	0.4	0.2	1.0	0.15	Eu ₂ O ₃	1.5
36	0.06	0.07	0.4	0.2	1.2	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
37	0.06	0.07	0.4	0.2	1.3	0.15	Gd ₂ O ₃	1.5
*38	0.06	0.07	0.4	0.2	1.4	0.15	Nd ₂ O ₃	1.5
*39	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0	Sm ₂ O ₃	1.5
40	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.05	Sm ₂ O ₃	1.5
41	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.10	Gd ₂ O ₃	1.5
42	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.17	La ₂ O ₃	1.5
43	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.20	La ₂ O ₃	1.5
*44	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.25	Nd ₂ O ₃	1.5
*45	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Sm ₂ O ₃	0.7
46	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Sm ₂ O ₃	0.8
47	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Gd ₂ O ₃	1.0
48	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	La ₂ O ₃	1.2
49	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	La ₂ O ₃	1.4
50	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	Pr ₆ O ₁₁	1.6
51	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	CeO ₂	1.8
*52	0.06	0.07	0.4	0.2	0.7	0.15	CeO ₂	1.9

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0034】

次いで、前記混合粉碎物に有機系粘結剤と媒体から成るバインダーを添加して攪拌してセラミック泥漿を調製した後、得られたセラミック泥漿を脱泡し、該泥漿を用いてドクターブレード法によりフィルムキャリア上に厚さ約40 μmのグリーンシートを成形した。

【0035】

得られたグリーンシートを縦130 mm、横100 mmの矩形状に裁断し、該矩形状シートを40枚重ねた後、80℃の温度でホットプレスして厚さ約1 mmの積層体を作製し、該積層体を直径20 mmの円板状に打ち抜き、大気中、1210～1340℃の範囲の各温度で2時間焼成した。

【0036】

その後、円板状焼結体の両端面に銀ペーストを用いて電極を焼付け、評価用試料とした。

【0037】

かくして得られた評価用試料を用い、先ず、基準温度 25°C 、周波数 1.0kHz 、測定電圧 1.0V rms の測定条件で、前記評価用試料の比誘電率 ϵ_r 及び誘電損失 $\tan \delta$ を測定し、更に、直流電圧 50V を1分間印加した時の絶縁抵抗 $I R$ を測定した。

【0038】

測定結果から、比誘電率 ϵ_r が 15000 未満では、例えば積層型セラミックコンデンサでは小型化ができないため、 15000 以上を良とし、更に、誘電損失 $\tan \delta$ は、 1.0% 以上になると、例えばコンデンサのチップ化が困難となる等のため、 1.0% 未満を良と評価した。一方、絶縁抵抗 $I R$ は、 $1.0 \times 10^5\text{ M}\Omega$ 未満では、積層型セラミックコンデンサとして絶縁抵抗の規格を満足せず、絶縁不良となるため、 $1.0 \times 10^5\text{ M}\Omega$ 以上を良と評価した。

10

【0039】

更に、アルキメデス法で密度を測定し、該密度が 5.7 g/cm^3 以下ではこれら高誘電率系の誘電体磁器組成物は焼成不十分であることを示しており、 1300°C 未満の低温焼成で実用的な焼結体が得られないことから、密度は 5.7 g/cm^3 以上を良と評価した。以上の結果を、表3、4に示す。

【0040】

【表3】

20

試料 番号	比誘電率	誘電損失 (%)	密度 (g/cm ³)	焼成温度 (℃)	絶縁抵抗 I R (MΩ)
*1	2 4 1 0 0	0. 5 3	5. 8 6	1 2 1 0	3. 4 × 10 ⁵
2	2 1 1 0 0	0. 4 9	5. 9 1	1 2 1 0	2. 4 × 10 ⁵
3	2 0 5 0 0	0. 5 2	5. 9 0	1 2 2 0	2. 5 × 10 ⁵
4	1 9 1 0 0	0. 5 3	5. 9 1	1 2 2 0	2. 5 × 10 ⁵
5	1 7 0 0 0	0. 4 7	5. 8 8	1 2 3 0	3. 0 × 10 ⁵
6	1 5 9 0 0	0. 4 5	5. 8 7	1 2 4 0	3. 1 × 10 ⁵
7	1 5 5 0 0	0. 4 2	5. 8 3	1 2 4 0	3. 1 × 10 ⁵
* 8	1 3 8 0 0	0. 4 2	5. 8 2	1 3 4 0	3. 1 × 10 ⁵
* 9	1 1 8 0 0	1. 4 3	5. 8 3	1 2 2 0	3. 0 × 10 ⁵
10	1 5 7 0 0	0. 9 1	5. 8 5	1 2 2 0	3. 1 × 10 ⁵
11	1 8 3 0 0	0. 6 3	5. 8 8	1 2 3 0	3. 2 × 10 ⁵
12	1 8 0 0 0	0. 5 2	5. 9 0	1 2 3 0	3. 1 × 10 ⁵
13	1 6 5 0 0	0. 5 1	5. 9 0	1 2 3 0	3. 1 × 10 ⁵
14	1 5 8 0 0	0. 3 9	5. 8 4	1 2 4 0	2. 5 × 10 ⁵
*15	1 2 9 0 0	0. 3 7	5. 8 2	1 2 4 0	2. 8 × 10 ⁵
*16	1 3 7 0 0	0. 8 9	5. 4 6	1 3 1 0	3. 1 × 10 ⁵
17	2 0 9 0 0	0. 7 7	5. 7 9	1 2 7 0	2. 8 × 10 ⁵
18	1 9 8 0 0	0. 6 3	5. 8 5	1 2 5 0	3. 2 × 10 ⁵
19	1 7 7 0 0	0. 5 1	5. 9 0	1 2 3 0	3. 1 × 10 ⁵
20	1 7 1 0 0	0. 6 2	5. 8 1	1 2 3 0	2. 9 × 10 ⁵
21	1 5 9 0 0	0. 7 3	5. 7 5	1 2 2 0	2. 5 × 10 ⁵
*22	1 3 2 0 0	0. 8 8	5. 4 7	1 2 1 0	1. 7 × 10 ⁴
*23	1 8 7 0 0	1. 4 3	5. 9 0	1 2 3 0	3. 6 × 10 ⁵
24	1 8 1 0 0	0. 7 3	5. 9 0	1 2 3 0	3. 3 × 10 ⁵
25	1 8 0 0 0	0. 5 1	5. 8 9	1 2 3 0	3. 1 × 10 ⁵
26	1 8 2 0 0	0. 5 3	5. 8 7	1 2 3 0	3. 0 × 10 ⁵
27	1 9 1 0 0	0. 7 8	5. 8 7	1 2 3 0	2. 8 × 10 ⁵
*28	1 7 5 0 0	1. 3 3	5. 8 8	1 2 3 0	7. 9 × 10 ³

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 4 1 】

【 表 4 】

試料 番号	比誘電率	誘電損失 (%)	密度 (g/cm ³)	焼成温度 (℃)	絶縁抵抗 I R (MΩ)
*29	1 4 0 0 0	1. 2 2	5. 6 5	1 3 2 0	3. 8 × 1 0 ⁵
30	1 5 6 0 0	0. 9 3	5. 7 2	1 2 9 0	3. 6 × 1 0 ⁵
31	1 6 3 0 0	0. 8 1	5. 7 8	1 2 8 0	3. 3 × 1 0 ⁵
32	1 6 9 0 0	0. 6 9	5. 8 4	1 2 6 0	3. 3 × 1 0 ⁵
33	1 8 7 0 0	0. 5 3	5. 8 7	1 2 5 0	3. 1 × 1 0 ⁵
34	1 8 2 0 0	0. 5 7	5. 9 0	1 2 3 0	3. 2 × 1 0 ⁵
35	1 8 0 0 0	0. 6 7	5. 9 0	1 2 3 0	3. 2 × 1 0 ⁵
36	1 7 5 0 0	0. 8 1	5. 8 8	1 2 2 0	3. 0 × 1 0 ⁵
37	1 6 9 0 0	0. 9 2	5. 8 7	1 2 2 0	3. 0 × 1 0 ⁵
*38	1 5 3 0 0	1. 1 5	5. 8 7	1 2 2 0	3. 1 × 1 0 ⁵
*39	1 9 8 0 0	0. 7 9	5. 8 6	1 3 1 0	3. 1 × 1 0 ⁵
40	1 9 1 0 0	0. 6 8	5. 8 3	1 2 8 0	3. 3 × 1 0 ⁵
41	1 8 2 0 0	0. 5 9	5. 8 9	1 2 6 0	3. 0 × 1 0 ⁵
42	1 6 8 0 0	0. 5 1	5. 8 8	1 2 3 0	3. 1 × 1 0 ⁵
43	1 5 8 0 0	0. 4 9	5. 8 7	1 2 3 0	2. 8 × 1 0 ⁵
*44	1 1 0 0 0	0. 4 5	5. 8 5	1 2 1 0	2. 7 × 1 0 ⁵
*45	1 1 9 0 0	0. 9 6	5. 6 5	1 3 2 0	3. 3 × 1 0 ⁵
46	1 5 2 0 0	0. 7 3	5. 7 8	1 2 9 0	3. 4 × 1 0 ⁵
47	1 6 3 0 0	0. 6 5	5. 8 0	1 2 7 0	3. 2 × 1 0 ⁵
48	1 7 3 0 0	0. 6 3	5. 8 6	1 2 6 0	3. 0 × 1 0 ⁵
49	1 7 7 0 0	0. 6 2	5. 8 9	1 2 4 0	3. 1 × 1 0 ⁵
50	1 9 3 0 0	0. 5 3	5. 8 5	1 2 3 0	2. 8 × 1 0 ⁵
51	2 1 1 0 0	0. 5 0	5. 7 7	1 2 3 0	2. 5 × 1 0 ⁵
*52	2 2 9 0 0	0. 5 1	5. 6 7	1 3 1 0	7. 3 × 1 0 ³

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0042】

表3、4から明らかなように、試料番号8、9、15、16、22、29、44、45では、積層セラミックコンデンサ等の小型・大容量化に大きく寄与する比誘電率が1400以下と低くなっており、試料番号8、16、29、39、45、52は、いずれも焼成温度が1310℃以上となっている。

【0043】

また、試料番号9、23、28、29、38は、誘電損失が1.15%以上と大きく、試料番号16、29、45、52では、焼成温度を1310～1320℃とかなり高い温度で焼成しても密度が5.70g/cm³未満と低く焼結不足となっている。

【0044】

更に、試料番号22、28、52は、いずれも絶縁抵抗が1.0×10⁵未満と低くな

10

20

30

40

50

っている。

【0045】

それに対して、本願発明の試料番号のものは、いずれも比誘電率も15200以上と高く、焼成温度は1290℃以下と低く、誘電損失も0.93%以下、密度は5.72 g/cm³以上、更に絶縁抵抗も 2.4×10^5 MΩ以上といずれの要求特性をも満足するものになっている。

【0046】

次に、表1、2に示す組成で上記と同様にして調製したセラミック泥漿を用いて成形した厚さ10 μmの各グリーンシート上に、銀-パラジウム(Ag-Pd)粉末から成る内部電極用ペーストを用いて電極を所定形状にスクリーン印刷した後、該電極を印刷したグリー

10

【0047】

得られたグリーンチップを大気中、400℃の温度で2時間保持してバインダーを完全に分解して脱バインダーした後、それぞれ各組成に対応した表3、4に示す焼成温度で、2時間保持して焼成した。

【0048】

その後、焼結したチップに銀-パラジウム(Ag-Pd)から成る外部取り出し電極を焼き付け、評価用のチップコンデンサを作製した。

【0049】

尚、前記評価用チップコンデンサの誘電体層一層の厚さは、いずれも平均8 μmであり、有効電極面積は1.2 mm²であった。

20

【0050】

かくして得られた評価用チップコンデンサを用い、先ず、基準温度25℃、周波数1.0 kHz、測定電圧1.0 V rmsの測定条件で、前記評価用チップコンデンサの静電容量及び誘電損失を測定するとともに、基準温度25℃の静電容量に対する-30℃から+85℃までの温度における静電容量の温度変化率を測定した。さらに、85℃で電界強度が 1.2×10^4 V/mmの直流電圧の印加状態を保つ高温負荷試験を行った。この高温負荷試験は、300個の評価用チップコンデンサについて行い、最初にショートとしたチップコンデンサの、印加開始からショートに至るまでの時間を測定することにより行った

30

【0051】

また、表3、4に示した比誘電率と、焼結後の評価用チップコンデンサの内部電極面積、内部電極の間隔及び積層数等から算出した設計容量に対する、前記評価用チップコンデンサの測定容量の比を容量比率とした。

【0052】

更に、前記評価用チップコンデンサの磁器表面を無作為に5箇所選び、これらを走査型電子顕微鏡で800倍に拡大して撮影し、これらの写真から200個の結晶粒子をランダムに選んで切片法により大きさを測定し、平均値を求めて平均粒径とした。さらに異常粒成長が発生しているか、否かも確認した。この異常粒成長の判定は、平均粒径の5倍以上の粒子が存在していれば、異常粒成長していると判定した。

40

【0053】

以上の測定結果から、静電容量の値は、200 nF未満では積層型セラミックコンデンサとして小型化が困難なことから、200 nF以上を良と評価した。

【0054】

また、誘電損失が5.0%以上になると積層型セラミックコンデンサとして実用的でないため、その値は5.0%未満を良とした。

【0055】

更に、容量比率が70%未満になると、積層型セラミックコンデンサとして十分な容量が得られず、小型化が困難なことから、70%以上を良とした。

50

【0056】

高温負荷試験は、40時間未満に不良が発生した場合、積層型セラミックコンデンサの規格を満足しなくなることから、40時間以上不良が発生しないことを良とした。

【0057】

平均粒径が8.0 μm 以上になると、誘電体層一層厚みが10 μm 以下の積層セラミックコンデンサの高温負荷寿命が規格を満足しなくなることから、8.0 μm 以下を良とした。これらの結果を表5、6に記載する。

【0058】

【表5】

	静電容量 (nF)	誘電損失 (%)	温度特性 Y5V	容量比率 (%)	異常粒成長 有無	平均粒径 (μm)	高温負荷試験 不良有無
*1	453	3.5	規格外	91	無	5.6	無
2	421	3.1	規格内	89	無	5.7	無
3	389	2.7	規格内	87	無	5.6	無
4	373	2.5	規格内	90	無	5.5	無
5	351	2.3	規格内	91	無	4.7	無
6	283	2.2	規格内	94	無	4.8	無
7	247	2.1	規格内	87	無	4.9	無
*8	192	2.0	規格内	90	無	5.1	無
*9	178	5.7	規格内	92	無	6.2	無
10	253	4.3	規格内	87	無	5.8	無
11	348	2.8	規格内	84	無	5.2	無
12	362	2.4	規格内	88	無	5.5	無
13	352	2.4	規格内	91	無	6.1	無
14	263	2.3	規格内	94	無	5.7	無
*15	188	2.2	規格内	89	無	5.3	無
*16	187	3.9	規格内	91	無	3.1	無
17	430	3.3	規格内	97	無	4.3	無
18	400	2.7	規格内	91	無	5.6	無
19	375	2.4	規格内	90	無	5.7	無
20	362	2.3	規格内	92	無	5.9	無
21	348	2.6	規格内	90	無	6.3	無
*22	332	2.5	規格内	89	無	7.0	有
*23	372	5.3	規格内	90	無	5.5	無
24	378	3.2	規格内	92	無	5.5	無
25	351	2.4	規格内	90	無	5.6	無
26	343	2.6	規格内	89	無	5.2	無
27	335	3.9	規格内	90	無	5.3	無
*28	321	5.2	規格内	84	無	5.1	無

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0059】

【表6】

試料 番号	静 電 容 量 (n F)	誘 電 損 失 (%)	温度特性 Y 5 V	容 量 比 率 (%)	異 常 粒成長 有 無	平均 粒径 (μ m)	高温負荷 試験 不良有無
*29	1 7 9	5. 5	規格内	5 5	有	11.2	有
30	2 1 1	4. 0	規格内	8 7	無	7. 3	無
31	2 8 3	3. 5	規格内	9 1	無	6. 4	無
32	3 2 5	3. 2	規格内	8 5	無	5. 8	無
33	3 4 7	2. 6	規格内	8 7	無	5. 7	無
34	3 6 0	2. 4	規格内	9 1	無	5. 5	無
35	3 8 5	2. 8	規格内	8 5	無	5. 4	無
36	4 0 3	3. 7	規格内	9 0	無	5. 0	無
37	4 0 9	4. 0	規格内	8 8	無	4. 9	無
*38	4 2 1	5. 8	規格内	8 6	無	4. 7	無
*39	4 0 1	4. 0	規格内	8 5	無	10.8	有
40	3 9 3	3. 7	規格内	8 5	無	7. 3	無
41	3 6 5	3. 0	規格内	8 7	無	6. 2	無
42	3 2 1	2. 6	規格内	9 0	無	5. 5	無
43	2 5 8	2. 5	規格内	9 2	無	5. 3	無
*44	1 8 9	2. 3	規格内	8 8	無	5. 0	無
*45	1 9 3	4. 6	規格内	8 6	無	3. 8	無
46	2 2 2	4. 1	規格内	8 5	無	4. 3	無
47	2 7 5	3. 8	規格内	9 2	無	4. 9	無
48	3 3 5	3. 3	規格内	9 2	無	5. 3	無
49	3 5 8	2. 7	規格内	9 1	無	5. 5	無
50	3 8 2	2. 3	規格内	8 7	無	5. 7	無
51	4 1 0	2. 5	規格内	8 9	無	6. 3	無
*52	4 1 8	2. 6	規格内	8 8	無	6. 8	有

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0060】

表5, 6から明らかなように、試料番号1では温度特性が規格外となり、規格に適合しても例えば、試料番号8、9、15、16、29、44、45は、いずれも静電容量が200 nF未満と小さく、積層型セラミックコンデンサの小型化が実現できない。

【0061】

また、試料番号9、23、28、29、38は、誘電損失が5.2%以上となって実用範囲外となっている。

【0062】

また、試料番号29は、異常粒成長が認められ、容量比率も70%未満と小さく誘電体層一層の厚さが10 μm以下という薄板化は困難である。

10

20

30

40

50

【0063】

試料番号29、39は、平均粒径が8.0 μm 以上となっており、誘電体層一層厚みが10 μm 以下の積層セラミックコンデンサの高温負荷試験が規格を満足しなくなる。

【0064】

それに対して、本願発明の試料番号のチップコンデンサは、いずれも静電容量が211 nF以上と高く、焼成温度も1290 $^{\circ}\text{C}$ 以下と低く、かつ誘電損失も4.3%以下と小さく、容量比率は84%以上を有し、異常粒成長が全く認められないものであることが分かる。

【0065】

【発明の効果】

10

叙上の如く、本発明の誘電体磁器組成物は、チタンスズ酸バリウムカルシウムから成る複合酸化物を主成分とし、該主成分に希土類元素化合物及び亜鉛化合物、マンガン化合物、チタン化合物、さらに珪素化合物を含有させたことから、EIA規格のY5V特性を満足するとともに、比誘電率が15000以上、高温負荷寿命が長く、1300 $^{\circ}\text{C}$ 未満の低温焼成が可能で、厚さ10 μm 以下の薄板表面が平滑で緻密なシート状焼結体を得ることができることから、安価な内部電極材料を用いた小型・大容量の積層型セラミックコンデンサをはじめ、各種コンデンサに適用できる誘電体磁器組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C04B 35/42-35/50

CA(STN)

REGISTRY(STN)