

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4997685号
(P4997685)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl.		F I	
CO4B 35/468	(2006.01)	CO4B 35/46	D
HO1B 3/12	(2006.01)	HO1B 3/12	303
HO1G 4/12	(2006.01)	HO1G 4/12	358
HO1G 4/232	(2006.01)	HO1G 4/12	361

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-2354 (P2004-2354)	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成16年1月7日(2004.1.7)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開2005-194138 (P2005-194138A)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成17年7月21日(2005.7.21)	(72) 発明者	村木 智則
審査請求日	平成18年10月4日(2006.10.4)		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
		(72) 発明者	平松 隆
			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
		審査官	武石 卓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体セラミック組成物、及び積層セラミックコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO₃を主成分とし、副成分として aMnO + bV₂O₅ + cSiO₂ + dRe₂O₃ (但し、ReはY、La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbの中から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、a、b、c、及びdは主成分100モルに対するモル比を表わす)を含む、誘電体セラミック組成物であって、

0.030 x 0.20、
0.990 m 1.030、
0.010 a 5.0、
0.050 b 2.5、
0.20 c 8.0、
0.050 d 2.5、

の範囲内にある、誘電体セラミック組成物。

【請求項2】

複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電氣的に接続された外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が請求項1に記載の誘電体セラミック組成物で構成されていることを特徴とする、積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】

前記内部電極は、Ni、Ni合金、Cu、及びCu合金の中から選ばれる少なくとも1種

の導電性材料で構成されていることを特徴とする、請求項 2 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、誘電体セラミック組成物、及びこの誘電体セラミック組成物を用いて構成される積層セラミックコンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、Ni および Ni 合金を内部電極として使用するために、低酸素分圧下で焼成しても半導体化せず、しかも比誘電率の温度特性が平坦な積層コンデンサ用誘電体材料として、例えば、BaTiO₃を主成分とし、副成分としてRe₂O₃（但し、ReはTb、Dy、Ho、及びErの内の1種類以上）、Co₂O₃、BaO、MnO、及びMgOを添加した誘電体セラミック組成物（特許文献1～3参照）、BaTiO₃を主成分とし、副成分としてRe（但し、ReはY、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbの内の少なくとも1種類）、Ca、Mg、及びSiを添加した誘電体セラミック組成物（特許文献4参照）、(Ba、Ca)TiO₃を主成分とし、副成分としてRe₂O₃（但し、ReはY、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、及びYbの内の1種類以上）、MgO、及びMnOを添加した誘電体セラミック組成物（特許文献5参照）、(Ba、Ca)TiO₃を主成分とし、副成分としてV₂O₅、SiO₂、MnO、及びMgOを添加した誘電体セラミック組成物（特許文献6参照）等のセラミック組成物が、既に多数提案されている。

【特許文献1】特開平5-9066号公報

【特許文献2】特開平5-9067号公報

【特許文献3】特開平5-9068号公報

【特許文献4】特開2001-39765号公報

【特許文献5】特開2000-58378号公報

【特許文献6】特開2003-165768号公報　そして、これらの誘電体セラミック組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来誘電体セラミック層厚みに対して印加電圧が小さい、例えば1V/μm程度の低電界強度の直流電圧下で使用されることが多かった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

近年のエレクトロニクス技術の発展により、電子機器の高機能化、及び高集積化が進展する中、積層セラミックコンデンサの使用条件はますます厳しいものとなりつつある。

【0004】

特に、電子機器の高集積化により、高周波で動作するCPU等、発熱体の近傍に実装された積層セラミックコンデンサの周辺温度は、従来よりもますます高くなっている。

【0005】

回路中に実装された積層セラミックコンデンサには、回路動作を安定させるための直流電圧（DCバイアス）が負荷されており、上述のような使用環境の高温化により、高温負荷信頼性の悪化、すなわち高温で電圧印加された環境における絶縁抵抗の劣化寿命が短くなることが懸念されている。

【0006】

その一方で、前述したような積層セラミックコンデンサの小型大容量化の要求を満たすために、誘電体セラミック層をより薄層化し、かつ多層化する必要も生じている。

【0007】

このように、積層セラミックコンデンサには小型大容量化と、絶縁抵抗及び高温負荷信頼性の向上の両立が求められており、それに用いる高誘電率で、比誘電率の温度特性が平

10

20

30

40

50

坦で、誘電体セラミック層を薄層化しても、絶縁抵抗と高温負荷信頼性に優れる、誘電体セラミック組成物が必要とされている。

【0008】

しかし、従来の誘電体セラミック組成物は、例えば1V/μm程度の低電界強度の直流電圧下で使用されることを前提に設計されていたので、用いられる積層セラミックコンデンサの薄層化が進んで、高電界強度の直流電圧下で使用されると、絶縁抵抗および高温負荷信頼性が極端に低下し、また、印加直流電界に対する静電容量の変化率(以下DCバイアス変化率)が大きくなるという問題があった。

【0009】

高温負荷信頼性が低下すると、積層セラミックコンデンサが使用中に短絡、延いては焼損する可能性が高くなり、また、DCバイアス変化率が大いいと、積層セラミックコンデンサの実効容量が低下してしまい、設計の段階で必要としていた静電容量を満たさなくなるため、それが用いられている電子機器の動作が不安定になったり、延いては動作しなくなるという不具合が発生することが懸念される。

【0010】

このため、従来の誘電体セラミック組成物を、誘電体セラミック層を薄層化した積層セラミックコンデンサに適用する際には、上述の不具合の発生を回避するため、その薄層化の程度に応じて、予め定格電圧を下げる、すなわち印加できる直流電圧を下げる必要があった。

【0011】

従来技術として挙げた誘電体セラミック組成物は、特許文献1~6に示されるように、2~3μm程度までの誘電体セラミック層厚みにおいては、150で電界強度10V/μmの直流電圧が印加された際の高温負荷信頼性に優れるが、誘電体セラミック層を1μm程度まで薄層化した際の高温負荷信頼性は確保されていなかった。

【0012】

また、特許文献5に示されるように、DCバイアス変化率を小さくしようとするとき誘電率が3000未満に低下してしまうため、積層セラミックコンデンサの小型大容量化と、DCバイアス変化率の改善を両立させることは困難であった。

【0013】

さらに、特許文献6に示されるように、2μm程度まで誘電体セラミック層を薄層化できる誘電体セラミック組成物で、比誘電率の温度特性を平坦にしようとするとき、比誘電率が3000未満に低下してしまい、積層セラミックコンデンサの小型大容量化と、静電容量の温度特性の平坦化を両立させることは困難であった。

【0014】

そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、すなわち積層コンデンサの小型大容量化に資する高い比誘電率でありながら、誘電体セラミック層を1μm程度まで薄層化しても、DCバイアス変化率の絶対値が小さく、比誘電率の温度特性が平坦で、また絶縁抵抗と高温負荷信頼性が良好な誘電体セラミック組成物、及びこの誘電体セラミック組成物を用いて構成される積層セラミックコンデンサを提供しようとするところである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上述した技術的課題を解決するため、この発明の誘電体セラミック組成物は、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ を主成分とし、副成分として $aMnO + bV_2O_5 + cSiO_2 + dRe_2O_3$ (但し、ReはY、La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbの中から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、a、b、c、及びdは主成分100モルに対するモル比を表わす)を含む、誘電体セラミック組成物であって、

$0.030 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.010 \leq a \leq 5.0$ 、 $0.050 \leq b \leq 2.5$ 、 $0.20 \leq c \leq 8.0$ 、 $0.050 \leq d \leq 2.5$ の範囲内にある。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

また、この発明の積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電氣的に接続された外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が上述した誘電体セラミック組成物で構成されていることを特徴としている。

【 0 0 1 7 】

また、前記内部電極は、Ni、Ni合金、Cu、及びCu合金の中から選ばれる少なくとも1種の導電性材料で構成されていることを特徴としている。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

この発明によれば、比誘電率が3000以上でありながら、誘電体セラミック層を1 μ m程度まで薄層化しても、2V/ μ mの直流電圧印加時のDCバイアス変化率の絶対値が20%以下と小さく、比誘電率の温度特性がEIA規格のX7R特性(25 $^{\circ}$ Cでの比誘電率を基準として、-55 $^{\circ}$ Cから125 $^{\circ}$ Cの範囲内における比誘電率の温度変化率の絶対値が15%以内)を満足するよう平坦で、絶縁抵抗が25 $^{\circ}$ Cでの抵抗率で 10^{11} ・m以上と高く、また高温負荷信頼性が150 $^{\circ}$ Cで電界強度10V/ μ mの直流電圧が印加された際の平均故障寿命で100h以上と高い、誘電体セラミック組成物を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

従って、この発明に係る誘電体セラミック組成物を積層セラミックコンデンサに適用することにより、電子機器の高機能化、及び高集積化により厳しくなっている使用条件に対しても、優れた高温負荷信頼性を確保することができる。

【 0 0 2 0 】

さらに、積層セラミックコンデンサの小型大容量化と、DCバイアス変化率の改善を両立させることができ、電氣的特性が安定で、かつ優れたものとすることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 1 】

図1は、この発明に係る誘電体セラミック組成物を用いて構成される積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【 0 0 2 2 】

積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、積層される複数の誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3の間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極4及び5とをもって構成される。内部電極4及び5は、積層体2の外表面にまで到達するように形成されるが、積層体2の一方の端面6にまで引き出される内部電極4と、他方の端面7にまで引き出される内部電極5とが、積層体2の内部において交互に配置されている。

【 0 0 2 3 】

積層体2の外表面上であって、端面6及び7上には、外部電極8及び9がそれぞれ形成されている。また、必要に応じて、外部電極8及び9上には、Ni、Cu等からなる第1のめっき層10及び11がそれぞれ形成され、さらにその上には、はんだ、Sn等からなる第2のめっき層12及び13がそれぞれ形成されている。

【 0 0 2 4 】

次に、上述のような積層セラミックコンデンサ1の製造方法について、製造工程順に説明する。

【 0 0 2 5 】

まず、誘電体セラミック組成物のための原料粉末を用意し、これをスラリー化し、このスラリーをシート状に成形して、誘電体セラミック層3のためのグリーンシートを得る。ここで、誘電体セラミック原料粉末として、後に詳細に説明するように、この発明に係る誘電体セラミック組成物のための原料粉末が用いられる。

【 0 0 2 6 】

次に、グリーンシートの特定のものの各一方主面に、内部電極4及び5を形成する。内

10

20

30

40

50

部電極 4 及び 5 は、Ni、Ni 合金、Cu、及び Cu 合金の中から選ばれる少なくとも 1 種の導電性材料により構成されるが、特に Ni または Ni 合金により構成されることが好ましい。これら内部電極 4 及び 5 は、通常、上述のような導電性材料により構成される導電性ペーストを用いて、スクリーン印刷法や転写法により形成されるが、これらに限らずどのような方法によって形成されてもよい。

【0027】

次に、内部電極 4 または 5 を形成した誘電体セラミック層 3 のためのグリーンシートを必要数積層すると共に、これらグリーンシートを、内部電極が形成されない適当数のグリーンシートによって挟んだ状態とし、これを熱圧着することによって、生の積層体を得る。

10

【0028】

次に、この生の積層体を、所定の還元性雰囲気中で所定の温度にて焼成し、それによって、図 1 に示すような焼結後の積層体 2 を得る。

【0029】

その後、積層体 2 の両端面 6 および 7 上に、内部電極 4 及び 5 とそれぞれ電氣的に接続されるように、外部電極 8 及び 9 を形成する。これら外部電極 8 及び 9 の材料としては、Ni、Ni 合金、Cu、Cu 合金、Ag、または Ag 合金等を用いることができる。外部電極 8 及び 9 は、通常、金属粉末にガラスフリットを添加して得られた導電性ペーストを、積層体 2 の両端面 6 及び 7 上に塗布し、これを焼き付けることによって形成される。

20

【0030】

なお、外部電極 8 及び 9 となるべき導電性ペーストは、通常、上述のように焼結後の積層体 2 に塗布され、焼き付けられるが、焼成前の生の積層体に塗布しておき、積層体 2 を得るための焼成と同時に焼き付けられてもよい。

【0031】

次に、外部電極 8 及び 9 上に、Ni、Cu 等のめっきを施し、第 1 のめっき層 10 および 11 を形成する。最後に、これら第 1 のめっき層 10 及び 11 上に、はんだ、Sn 等のめっきを施し、第 2 のめっき層 12 及び 13 を形成し、積層セラミックコンデンサ 1 を完成させる。

【0032】

このような積層セラミックコンデンサ 1 において、誘電体セラミック層 3 は、組成式： $100(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3 + aMnO + bV_2O_5 + cSiO_2 + dRe_2O_3$ (但し、Re は Y、La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及び Yb の中から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素であり、a、b、c、及び d はモル比を表わす) で表わされる、誘電体セラミック組成物により構成される。

30

【0033】

但し、上記の組成式において、x、m、a、b、c、及び d は、 $0.030 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.010 \leq a \leq 5.0$ 、 $0.050 \leq b \leq 2.5$ 、 $0.20 \leq c \leq 8.0$ 、 $0.050 \leq d \leq 2.5$ の範囲内にある。

【0034】

この誘電体セラミック組成物は、還元性雰囲気中で焼成しても、半導体化することなく、焼結することができる。

40

【0035】

また、この誘電体セラミック組成物を用いて、前記積層セラミックコンデンサ 1 における誘電体セラミック層 3 を構成するにすれば、比誘電率が 3000 以上でありながら、誘電体セラミック層を $1 \mu m$ 程度まで薄層化しても、 $2 V / \mu m$ の直流電圧印加時の DC バイアス変化率の絶対値を 20% 以下と小さく、比誘電率の温度特性を EIA 規格の X7R 特性を満足するよう平坦に、絶縁抵抗を 25Ω での抵抗率で $10^{11} \Omega \cdot m$ 以上と高く、また高温負荷信頼性を 150 h で電界強度 $10 V / \mu m$ の直流電圧が印加された際の平均故障寿命で 1000 h 以上と高くすることができる。

【0036】

50

このような誘電体セラミック組成物の出発原料は、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物、Mn化合物、V化合物、Si化合物、及びRe化合物（但し、Reは、Y、La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbの中から選ばれる少なくとも1種の金属元素）を含むものであるが、誘電体セラミック組成物の原料粉末の製造方法としては、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物を実現し得るものであればどのような方法を用いてもよい。

【0037】

例えば、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物を主成分、それ以外の成分を副成分と呼ぶ場合、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、及び TiO_2 を混合する工程と、主成分を合成するためにこの混合物を熱処理する工程と、得られた主成分に副成分を加えて混合する工程とを備える製造方法によって、誘電体セラミック組成物の原料粉末を得ることができる。

10

【0038】

また、水熱合成法、加水分解法、あるいはゾル-ゲル法等の湿式合成法によって主成分を合成する工程と、得られた主成分に副成分を加えて混合する工程とを備える製造方法によっても、誘電体セラミック組成物の原料粉末を得ることができる。

【0039】

また、副成分であるMn化合物、V化合物、Si化合物、及びRe化合物（但し、ReはY、La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbの中から選ばれる少なくとも1種の金属元素）としては、前記誘電体セラミック組成物を構成できるのであれば、酸化物粉末に限らず、アルコキシドや有機金属等の溶液を用いてもよく、これら用いられる副成分の形態によって、得られた誘電体セラミック組成物の特性が損なわれることはない。

20

【0040】

また、上述したような誘電体セラミック組成物は、焼成されて、図1に示した積層セラミックコンデンサ1の誘電体セラミック層3となるが、このような焼成工程において、内部電極4及び5に含まれるNi、Ni合金、Cu、及びCu合金のような金属は、誘電体セラミック層3中に拡散する場合もあるが、上記の誘電体セラミック組成物によれば、このような金属成分が拡散しても、その電気的特性に実質的な影響がないことを確認している。

30

【0041】

次に、この発明を実施例に基づいてより具体的に説明する。この実施例は、この発明に係る組成範囲の限定の根拠を与えるためのものでもある。

【実施例】

【0042】

この実施例において、前記図1に示すような積層セラミックコンデンサを作製した。

【0043】

まず、主成分である $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ の出発原料として、高純度の $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、及び TiO_2 の各粉末を準備し、以下の表1及び表2に示すCaの含有量、すなわち「Ca変性量：x」、および「(Ba、Ca)/Ti比：m」が得られるように、前記の各出発原料粉末を調合した。

40

【0044】

この調合粉末をボールミルを用いて湿式混合し、均一に分散させた後、乾燥処理を施して調整粉末を得た。

【0045】

得られた調整粉末を1000以上の温度で仮焼し、平均粒径 $0.20\mu m$ で、Ca含有量が表1及び表2に示すx及びmである主成分粉末を得た。なお、平均粒径は、走査型電子顕微鏡によって粉末を観察し、300個の粒子の粒子径を測長して求めた。

【0046】

また、副成分の出発原料として、 $MnCO_3$ 、 V_2O_5 、 SiO_2 、及び Re_2O_3 （但し、

50

ReはY、La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbの中から選ばれる少なくとも1種の金属元素)の各粉末を準備し、以下の表1及び表2に示すx、m、a、b、c、及びdにそれぞれ選ばれた、組成式： $100(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3 + a\text{MnO} + b\text{V}_2\text{O}_5 + c\text{SiO}_2 + d\text{Re}_2\text{O}_3$ で表わされる組成が得られるように、前記主成分粉末と、前記各副成分の出発原料粉末を調合した。なお、試料No. 65から70では、Reとして2種類の金属元素を同時に添加しているが、それぞれの金属元素は同量ずつ添加した。

【0047】

【表1】

試料	100(Ba _{1-x} Ca _x) _m TiO ₃ +aMnO+bV ₂ O ₅ +cSiO ₂ +dRe ₂ O ₃						
	x	m	a	b	c	Re	d
*1	0.025	1.001	0.20	0.50	1.0	Dy	0.40
*2	0.24	1.001	0.20	0.50	1.0	Dy	0.40
*3	0.10	0.985	0.20	0.50	1.0	Dy	0.40
*4	0.10	1.041	0.20	0.50	1.0	Dy	0.40
*5	0.10	1.001	0.005	0.50	1.0	Dy	0.40
*6	0.10	1.001	5.5	0.50	1.0	Dy	0.40
*7	0.10	1.001	0.30	0.035	1.0	Dy	0.40
*8	0.10	1.001	0.30	2.6	1.0	Dy	0.40
*9	0.10	1.001	0.30	0.50	0.18	Dy	0.40
*10	0.10	1.001	0.30	0.50	8.5	Dy	0.40
*11	0.10	1.001	0.30	0.50	2.0	Dy	0.030
*12	0.10	1.001	0.30	0.50	2.0	Dy	2.8
13	0.10	1.001	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
14	0.10	0.990	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
15	0.10	1.010	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
16	0.10	1.020	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
17	0.10	1.030	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
18	0.035	1.005	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
19	0.030	1.005	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
20	0.050	1.005	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
21	0.14	1.002	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
22	0.20	1.002	0.30	0.50	2.0	Dy	0.40
23	0.10	1.002	0.010	0.50	2.0	Dy	0.40
24	0.10	1.002	0.20	0.50	2.0	Dy	0.40
25	0.10	1.002	1.5	0.50	2.0	Dy	0.40
26	0.10	1.002	2.0	0.50	2.0	Dy	0.40
27	0.10	1.002	3.5	0.50	2.0	Dy	0.40
28	0.10	1.002	5.0	0.50	2.0	Dy	0.40
29	0.10	1.002	0.30	0.050	2.0	Dy	0.40
30	0.10	1.002	0.30	0.30	2.0	Dy	0.40
31	0.10	1.002	0.30	0.80	2.0	Dy	0.40
32	0.10	1.002	0.30	1.5	2.0	Dy	0.40
33	0.10	1.002	0.30	2.0	2.0	Dy	0.40
34	0.10	1.002	0.30	2.5	2.0	Dy	0.40
35	0.10	1.002	0.30	0.40	0.20	Dy	0.40
36	0.10	1.002	0.30	0.40	0.50	Dy	0.40
37	0.10	1.002	0.30	0.40	1.8	Dy	0.40
38	0.10	1.002	0.30	0.40	3.0	Dy	0.40
39	0.10	1.002	0.30	0.40	4.5	Dy	0.40
40	0.10	1.002	0.30	0.40	8.0	Dy	0.40

【0048】

10

20

30

40

50

【表 2】

試料	100 (Ba _{1-x} Ca _x) _m TiO ₃ +aMnO+bV ₂ O ₅ +cSiO ₂ +dRe ₂ O ₃						
	x	m	a	b	c	Re	d
41	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	La	0.30
42	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	La	0.50
43	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Sm	0.050
44	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Sm	2.0
45	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Eu	0.8
46	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Eu	1.6
47	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Y	0.30
48	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Y	2.0
49	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Gd	0.060
50	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Gd	0.30
51	0.10	1.002	0.30	0.40	2.0	Gd	0.50
52	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Gd	1.5
53	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Tb	2.0
54	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Tb	2.5
55	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Dy	0.80
56	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Dy	1.5
57	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Ho	0.80
58	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Ho	1.5
59	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Er	0.80
60	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Er	1.5
61	0.10	1.003	0.30	0.40	0.45	Tm	0.80
62	0.10	1.003	0.30	0.40	0.70	Tm	1.5
63	0.10	1.003	0.30	0.40	1.0	Yb	0.80
64	0.10	1.003	0.30	0.40	3.5	Yb	1.5
65	0.10	1.003	0.30	0.40	6.5	Gd+Dy	0.50
66	0.10	1.003	0.30	0.40	7.9	Gd+Dy	1.5
67	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Ho+Yb	0.50
68	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	Ho+Yb	1.0
69	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	La+Yb	0.52
70	0.10	1.003	0.30	0.40	2.0	La+Yb	0.54

【0049】

次に、この調合粉末をボールミルを用いて湿式混合し、均一に分散させた後、乾燥処理を施して、誘電体セラミック組成物の原料粉末を得た。

【0050】

次に、この誘電体セラミック原料粉末にポリビニルブチラル系（ポリブチレン）のバインダ、可塑剤、及びエタノール等の有機溶剤を加え、ボールミルにより湿式混合して誘電体セラミック組成物のスラリーを得た。このスラリーをポリエチレンテレフタレート等からなるキャリアフィルム上にシート状に成形して、誘電体セラミック組成物のグリーンシートを得た。得られたグリーンシートの厚みは1.4 μmであった。

【0051】

次に、得られたグリーンシート上に、Niを主成分とする導電性ペーストを用いて内部電極パターンを印刷した後、互いに対向して複数の静電容量を構成するように6層積み重ね、さらにその上下面に内部電極パターンが形成されないセラミックグリーンシートを適当数積み重ねて熱圧着し、生の積層体を得た。

【0052】

この生の積層体をN₂雰囲気中で350℃、3h保持して脱バインダし、その後、N₂-H₂-H₂Oの混合ガスを用いて、Ni内部電極が酸化しない酸素分圧10⁻¹²~10⁻⁹MPaの還元雰囲気中で、表3及び表4に示す温度でそれぞれ2h保持して焼成し、積層体

10

20

30

40

50

を得た。

【0053】

得られた焼成後の積層体の両端面に、Agを主成分とし、 $B_2O_3 - SiO_2 - BaO$ 系のガラスフリットを含有する導電性ペーストを塗布し、 N_2 雰囲気中において600の温度で焼き付けた。

【0054】

焼き付けたAg電極上に、公知の方法にてNiめっき処理を施して第1のめっき層とし、その上にSnめっき処理を施して第2のめっき層とすることで、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

【0055】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅が5.0mm、長さが5.7mm、及び厚さ2.4mmであった。また、有効な誘電体セラミック層の層数は5であり、1層当たりの対向電極面積は16.3mm²であり、セラミック誘電体層の厚さは1.0μmであった。

【0056】

これら得られた試料について、静電容量(C)及び誘電損失(tanδ)を自動ブリッジ式測定器を用い、25において0.5V_{rms}、120Hzの交流電圧を印加して測定し、得られたCと、内部電極面積及びセラミック誘電体層厚さから比誘電率(ε_r)を算出した。

【0057】

さらに、25において0.5V_{rms}、120Hzの交流電圧に対して2Vの直流電圧を重畳した場合の静電容量(C_{DC})を測定し、前記C、すなわち直流電圧を重畳しない場合の静電容量を基準としたDCバイアス変化率(ΔC_{DC}/C)を、 $C_{DC} = ((C_{DC} - C) / C)$ の式に基づいて算出した。

【0058】

また、-55から125の範囲内で、温度を変化させながら静電容量を測定し、25での静電容量(C₂₅)を基準として、変化の絶対値が最大となった静電容量(C_{TC})について、その際の温度変化率(ΔC_{TC}/C₂₅)を、 $C_{TC} = ((C_{TC} - C_{25}) / C_{25})$ の式に基づいて算出した。

【0059】

また、絶縁抵抗(IR)を、絶縁抵抗計を用い、25において5Vの直流電圧を60s印加して測定し、得られたIRと積層セラミックコンデンサの構造に基づき抵抗率(ρ)を算出した。

【0060】

また、高温負荷信頼性試験として、温度150において10Vの直流電圧を印加して、その絶縁抵抗(R_{Life})の経時変化を測定し、各試料の絶縁抵抗値が10⁵以下になった時点を経済とし、それらの平均故障時間(MTTF)を求めた。

【0061】

以上の電氣的特性の評価結果を表3及び表4に示す。

【0062】

10

20

30

40

【表 3】

試料	焼成温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	$\tan \delta$ (%)	DCV 変化率 ΔC_{TC} (%)	温度変化率 ΔC_{TC} (%)	抵抗率 $\log(\rho/\Omega \cdot m)$	平均故障寿命 MTTF (h)
*1	1150	2500	4.3	-17.5	-13.4	9.2	70
*2	1100	2600	4.8	-16.5	-13.1	10.3	80
*3	1150	3300	3.6	-18.5	-14.4	9.2	0.02
*4	1150	2600	4.0	-17.2	-18.7	10.5	0.02
*5	1150	3100	4.5	-18.6	-13.5	9.6	60
*6	1150	3300	4.6	-21.5	-16.7	10.2	160
*7	1150	3050	3.2	-17.4	-17.2	10.5	105
*8	1100	2640	3.1	-15.6	-12.3	11.3	80
*9	1150	2820	5.6	-14.5	-18.2	10.4	60
*10	1150	3230	4.3	-19.6	-17.5	11.1	100
*11	1150	2460	4.3	-23.3	-13.6	11.3	60
*12	1150	3350	4.7	-19.5	-17.6	11.1	130
13	1150	3210	4.5	-17.6	-13.9	11.2	115
14	1150	3150	4.2	-18.2	-12.4	11.1	105
15	1150	3300	4.6	-19.5	-13.5	11.3	110
16	1150	3100	3.9	-18.7	-14.7	11.5	110
17	1150	3040	3.8	-18.9	-14.9	11.4	100
18	1150	3300	4.6	-19.7	-12.3	11.1	125
19	1150	3010	4.1	-18.4	-14.1	11.0	130
20	1150	3080	4.1	-17.8	-13.2	11.2	140
21	1150	3100	3.7	-18.0	-14.6	11.4	135
22	1150	3060	3.5	-18.4	-14.8	11.6	170
23	1125	3400	4.9	-19.6	-13.4	11.0	115
24	1125	3360	4.5	-19.4	-14.1	11.2	110
25	1100	3210	4.3	-18.9	-13.2	11.4	145
26	1100	3330	4.7	-18.7	-13.6	11.2	160
27	1150	3150	4.6	-18.5	-13.8	11.1	155
28	1150	3160	4.2	-18.9	-14.8	11.1	145
29	1150	3010	4.7	-16.8	-14.9	11.1	130
30	1150	3250	3.9	-17.7	-14.2	11.2	115
31	1150	3310	4.5	-17.4	-13.7	11.3	125
32	1150	3150	4.1	-16.8	-12.6	11.5	110
33	1175	3160	4.2	-18.7	-12.9	11.4	110
34	1150	3020	3.8	-17.5	-13.5	11.5	105
35	1150	3010	4.9	-17.6	-14.8	11.4	110
36	1150	3290	4.6	-19.0	-14.6	11.3	125
37	1125	3180	4.2	-18.5	-13.5	11.1	140
38	1125	3160	4.2	-18.7	-13.8	11.6	165
39	1150	3090	4.1	-17.8	-14.2	11.4	140
40	1150	3200	4.6	-18.3	-14.9	11.3	105

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

【表 4】

試料	焼成温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	$\tan \delta$ (%)	DCバインダ 変化率 ΔC_{DC} (%)	温度変化率 ΔC_T (%)	抵抗率 $\log(\rho/\Omega \cdot m)$	平均故障寿命 MTTF (h)
41	1150	3150	3.5	-15.4	-12.9	11.5	130
42	1150	3260	4.1	-16.8	-12.6	11.4	155
43	1150	3040	3.7	-19.8	-12.9	11.2	110
44	1150	3210	4.2	-18.4	-14.6	11.7	170
45	1150	3180	4.6	-19.6	-13.8	11.6	125
46	1150	3160	4.3	-16.8	-14.2	11.2	140
47	1150	3060	3.8	-17.2	-14.0	11.3	115
48	1150	3250	4.5	-18.5	-14.8	11.4	135
49	1150	3040	4.1	-19.7	-13.8	11.1	105
50	1150	3260	4.0	-18.5	-13.4	11.3	125
51	1150	3310	4.6	-17.6	-13.2	11.5	135
52	1150	3170	4.2	-18.7	-14.0	11.6	145
53	1150	3190	4.3	-17.8	-14.5	11.6	140
54	1150	3300	4.8	-19.4	-14.8	11.2	150
55	1150	3260	4.5	-19.2	-13.8	11.3	135
56	1175	3150	3.9	-19.4	-14.0	11.4	120
57	1150	3190	3.1	-18.6	-14.6	11.6	115
58	1150	3080	3.5	-18.8	-13.2	11.4	160
59	1150	3260	4.2	-19.2	-13.2	11.2	135
60	1150	3250	4.3	-18.7	-14.6	11.3	125
61	1150	3360	4.8	-18.9	-13.7	11.3	135
62	1150	3240	4.7	-18.4	-14.5	11.3	140
63	1150	3190	4.2	-19.1	-14.6	11.4	125
64	1150	3250	4.0	-17.9	-14.8	11.2	135
65	1150	3180	4.0	-17.8	-13.5	11.3	110
66	1150	3090	3.8	-17.6	-14.2	11.4	120
67	1150	3150	3.7	-18.5	-14.0	11.3	105
68	1150	3170	3.9	-18.4	-14.2	11.4	140
69	1150	3250	4.2	-18.9	-14.1	11.2	125
70	1150	3140	4.0	-18.8	-13.2	11.3	125

【0064】

表3及び表4に示した各電気的特性についての好ましい範囲は、 ϵ_r については、3000以上であり、 $\tan \delta$ については、5%以下であり、 C_{DC} については、その絶対値が20%以下であり、 C_{TC} については、その絶対値が15%以下であり、 $\log(\rho/\Omega \cdot m)$ については、これを $\log(\rho/\Omega \cdot m)$ で表わした場合に11以上であり、MTTFについては、100h以上である。

【0065】

以下に、この発明において、前記の組成範囲に限定した理由について説明する。

【0066】

表1～4において、試料番号に*を付したものは、この発明に係る組成範囲から外れた試料である。

【0067】

まず、 $x < 0.030$ の場合は、試料1に示すように、 ϵ_r が3000未満であり、 $\log(\rho/\Omega \cdot m)$ が11未満となり、またMTTFが100h未満となる。他方、 $x > 0.20$ の場合は、試料2に示すように、 ϵ_r が3000未満となり、 $\log(\rho/\Omega \cdot m)$ が11未満となり、またMTTFが100h未満となる。

【0068】

次に、 $m < 0.990$ の場合は、試料3に示すように、 $\log(\rho/\Omega \cdot m)$ が11未満となり、またMTTFが著しく短くなる。他方、 $m > 1.030$ の場合は、試料4に示

10

20

30

40

50

すように、 r が3000未満となり、 C_{TC} の絶対値が15%を超え、 $\log(\quad / \quad \cdot m)$ が11未満となり、またMTTFが著しく短くなる。

【0069】

次に、 $a < 0.010$ の場合は、試料5に示すように、 $\log(\quad / \quad \cdot m)$ が11未満となり、またMTTFが100h未満となる。他方、 $a > 5.0$ の場合は、試料6に示すように、 C_{DC} の絶対値が20%を超え、 C_{TC} の絶対値が15%を超え、また $\log(\quad / \quad \cdot m)$ が11未満となる。

【0070】

次に、 $b < 0.050$ の場合は、試料7に示すように、 C_{TC} の絶対値が15%を超え、また $\log(\quad / \quad \cdot m)$ が11未満となる。他方、 $b > 2.5$ の場合は、試料8に示すように、 r が3000未満となり、またMTTFが100h未満となる。

10

【0071】

次に、 $c < 0.20$ の場合は、試料9に示すように、 r が3000未満となり、 \tan が5%を超え、 C_{TC} の絶対値が15%を超え、 $\log(\quad / \quad \cdot m)$ が11未満となり、またMTTFが100h未満となる。他方、 $c > 8.0$ の場合は、試料10に示すように、 C_{TC} の絶対値が15%を超える。

【0072】

次に、 $d < 0.050$ の場合は、試料11に示すように、 r が3000未満となり、 C_{DC} の絶対値が20%を超え、MTTFが100h未満となる。他方、 $d > 2.5$ の場合は、 C_{TC} の絶対値が15%を超える。

20

【0073】

これらに対して、表3及び表4に示すように、この発明の範囲内にある試料13~70に係る誘電体セラミック組成物によれば、 r を3000以上と大きく、 \tan を5%以下と小さく、 C_{DC} については、その絶対値が20%以下と小さく、 C_{TC} については、その絶対値が15%以下と小さく、 $\log(\quad / \quad \cdot m)$ については、これを $\log(\quad / \quad \cdot m)$ で表わした場合に11以上と高く、MTTFについては、100h以上と長くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】この発明に係る誘電体セラミック組成物を用いて構成される積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

30

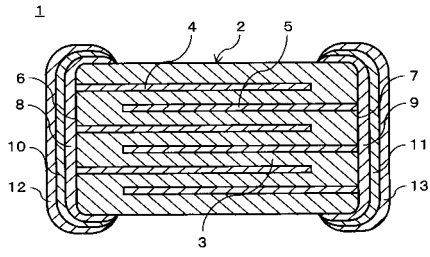
【符号の説明】

【0075】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 誘電体セラミック層
- 4、5 内部電極
- 8、9 外部電極
- 10、11 第一めっき層
- 12、13 第二めっき層

40

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-231560(JP,A)
特開2000-311828(JP,A)
特開2003-165768(JP,A)
特開2000-260653(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B	35/468
H01B	3/12
H01G	4/12
H01G	4/30