

(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2008-201616

(P2008-201616A)

(43) 公開日 平成20年9月4日(2008.9.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/46 (2006.01)	C O 4 B 35/46 D	4 G O 3 1
H O 1 G 4/12 (2006.01)	H O 1 G 4/12 3 5 8	5 E O O 1
H O 1 B 3/12 (2006.01)	H O 1 G 4/12 3 6 1	5 G 3 O 3
	H O 1 B 3/12 3 O 3	
	H O 1 B 3/12 3 3 8	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号 特願2007-38557 (P2007-38557)
 (22) 出願日 平成19年2月19日 (2007.2.19)

(71) 出願人 000204284
 太陽誘電株式会社
 東京都台東区上野6丁目16番20号
 (72) 発明者 金田 和巳
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太
 陽誘電株式会社内
 (72) 発明者 上田 周作
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太
 陽誘電株式会社内
 (72) 発明者 池見 慎一郎
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太
 陽誘電株式会社内

最終頁に続く

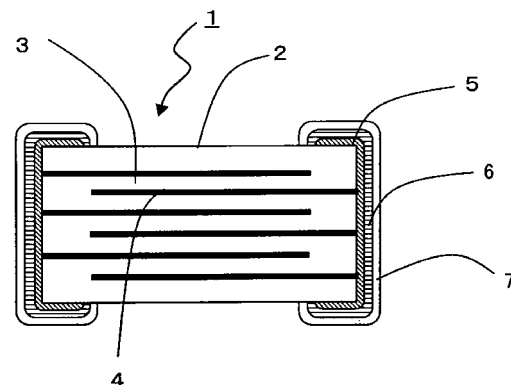
(54) 【発明の名称】 誘電体セラミックス及び積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 従来よりも高温負荷寿命等の信頼性を示す特性が良好であり、誘電率の温度特性がX6S特性を満足し、誘電率が800~1800である誘電体セラミックス及びNi内部電極積層セラミックコンデンサを提供する。

【解決手段】 $ABO_3 + aRe + bM + Zr$ 酸化物 (ただし、 ABO_3 はチタン酸バリウム系固溶体をペロブスカイト構造を示す一般式で表したもの、 Re はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYから選ばれる少なくとも1種類の金属酸化物、 M はMg、Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu及びZnから選ばれる金属元素の酸化物を示す) で表記したとき、 $1.100 \leq Ba/Ti \leq 1.700$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.05$ の範囲であり、Zr酸化物は、Tiに対するZrの比率で表記したとき、 $Ti:Zr = 95:5 \sim 60:40$ の範囲であることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$ABO_3 + aRe + bM + Zr$ 酸化物

(ただし、 ABO_3 はチタン酸バリウム系固溶体をペロブスカイト構造を示す一般式で表したもの、 Re は La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 及び Y から選ばれる少なくとも 1 種類の金属酸化物、 M は Mg 、 Al 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 及び Zn から選ばれる金属元素の酸化物であり、 a 、 b はそれぞれの酸化物を金属元素が 1 元素含まれる化学式に換算したときの、 ABO_3 1 mol に対する mol 数を示す) で表記したとき、

1.100 Ba/Ti 1.700
0.02 a 0.10
0.01 b 0.05

10

の範囲であり、 Zr 酸化物は、 Ti に対する Zr の比率で表記したとき、

$Ti : Zr = 95 : 5 \sim 60 : 40$

の範囲である主成分と、 SiO_2 または SiO_2 を主体とするガラス成分とで構成された焼結体であり、前記 SiO_2 または SiO_2 を主体とするガラス成分は、前記チタン酸バリウム系固溶体 100 重量部に対して 0.2 ~ 5.0 重量部の範囲である

ことを特徴とする誘電体セラミックス。

【請求項 2】

前記チタン酸バリウム系固溶体の、 Ba の一部を Sr または Ca で置換したことを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体セラミックス。

20

【請求項 3】

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有す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

$ABO_3 + aRe + bM + Zr$ 酸化物

(ただし、 ABO_3 はチタン酸バリウム系固溶体をペロブスカイト構造を示す一般式で表したもの、 Re は La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 及び Y から選ばれる少なくとも 1 種類の金属酸化物、 M は Mg 、 Al 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 及び Zn から選ばれる金属元素の酸化物であり、 a 、 b はそれぞれの酸化物を金属元素が 1 元素含まれる化学式に換算したときの、 ABO_3 1 mol に対する mol 数を示す) で表記したとき、

30

1.100 Ba/Ti 1.700
0.02 a 0.10
0.01 b 0.05

の範囲であり、 Zr 酸化物は、 Ti に対する Zr の比率で表記したとき、

$Ti : Zr = 95 : 5 \sim 60 : 40$

の範囲である主成分と、 SiO_2 または SiO_2 を主体とするガラス成分とで構成された焼結体であり、前記 SiO_2 または SiO_2 を主体とするガラス成分が、前記チタン酸バリウム系固溶体 100 重量部に対して 0.2 ~ 5.0 重量部の範囲であり、前記内部電極が Ni または Ni 合金で形成されている

40

ことを特徴とする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】

本発明は、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$) を主体とする誘電体セラミックスとそれを用いた積層セラミックコンデンサに関するもので、 Ni または Ni 合金で構成された内部電極を有する積層セラミックコンデンサを得ることができるものである。

【背景技術】

【0002】

50

携帯機器、通信機器等の電子機器に用いられる積層セラミックコンデンサは、小型化及び大容量化の要求が高まっている。このような小型大容量の積層セラミックコンデンサを製造するために、例えば特許第3567759号公報に記載されているようなチタン酸バリウム系固溶体と添加成分からなり、高周波・高電圧下での損失及び発熱の小さい誘電体セラミック組成物が提案されている。

【0003】

また、特許第3361531号公報では、チタン酸バリウムを主体として、還元雰囲気下でNiと同時に焼成でき、誘電率が高い誘電体セラミック組成物が提案されている。

【0004】

【特許文献1】特許第3567759号公報

10

【特許文献2】特許第3361531号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、積層セラミックコンデンサにはさらなる小型化及び大容量化が要求され、焼成後のセラミック層の一層厚みは10μm以下、さらには5μm以下のレベルに達してきている。特許第3567759号公報に示される誘電体セラミック組成物では、前記公報の実施例記載のグリーンシート厚み20μmのレベルでは高温負荷寿命が高く、十分な信頼性を有しているが、焼成後のセラミック層の一層厚み10μm以下のレベルでは高温負荷寿命等の信頼性を示す特性が低下するという問題があった。

20

【0006】

また、近年歪の小さい低歪コンデンサが要求されるようになってきているが、特許第3361531号公報に示される誘電体セラミック組成物では、誘電率は7000以上と高く、大容量化に適しているものの、低歪コンデンサの用途には不適であった。

【0007】

本発明の目的は、従来よりも高温負荷寿命等の信頼性を示す特性が良好であり、誘電率の温度特性がX6S特性を満足し、誘電率が800～1800である誘電体セラミックス及びNi内部電極積層セラミックコンデンサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

本発明では、 $ABO_3 + aRe + bM + Zr$ 酸化物（ただし、 ABO_3 はチタン酸バリウム系固溶体をペロブスカイト構造を示す一般式で表したもの、 Re はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYから選ばれる少なくとも1種類の金属酸化物、 M はMg、Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu及びZnから選ばれる金属元素の酸化物であり、 a 、 b はそれぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときの、 ABO_3 1molに対するmol数を示す）で表記したとき、 $1.100 \leq Ba/Ti \leq 1.700$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.05$ の範囲であり、 Zr 酸化物は、 Ti に対する Zr の比率で表記したとき、 $Ti:Zr = 95:5 \sim 60:40$ の範囲である主成分と、 SiO_2 または SiO_2 を主体とするガラス成分とで構成された焼結体であり、前記 SiO_2 または SiO_2 を主体とするガラス成分は、前記チタン酸バリウム系固溶体100重量部に対して0.2～5.0重量部の範囲である誘電体セラミックスを提案する。さらに前記チタン酸バリウム系固溶体のBaの一部をSrまたはCaで置換しても良い。

40

【0009】

なお、 Ba/Ti 比はチタン酸バリウム系固溶体に含まれるBaとTiの比を表しているもので、ペロブスカイト構造におけるA/B比とは必ずしも一致しない。例えば $BaTiO_3$ と $(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)TiO_3$ でみた場合、A/B比についてはどちらも1であるが、 Ba/Ti 比については $BaTiO_3$ では1になるが $(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)TiO_3$ では $1-x-y$ になる。

【0010】

50

また、本発明では、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有す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記に示された誘電体セラミックスで構成されており、前記内部電極がNiまたはNi合金で形成されている積層セラミックコンデンサを提案する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、1280以下で焼結が可能であり、誘電率が800～1800であり、温度特性がX6Sを満足するNi内部電極積層セラミックコンデンサを構成する誘電体セラミックスを得ることができる。

10

【0012】

また、本発明はBa/Tiを特定したことにより、従来の誘電体セラミックスよりも高温負荷寿命等の信頼性を示す特性を向上させることができる。

【0013】

また、本発明は、誘電率が800～1800程度であり、低歪タイプの積層セラミックコンデンサに適用が可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の誘電体セラミックスに係る実施形態について説明する。本発明の誘電体セラミックスは、チタン酸バリウム系固溶体、Re (ReはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYから選ばれる少なくとも1種類の金属酸化物)、M (MはMg、Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu及びZnから選ばれる金属元素の酸化物) 及びZr酸化物を、上記の組成比で含有し、SiO₂またはSiO₂を主体とするガラス成分を焼結助剤として添加した焼結体である。ガラス成分としては、Li₂O-SiO₂系ガラスやB₂O₃-SiO₂系ガラス等が挙げられる。

20

【0015】

このような誘電体セラミックスは、次ようにして得られる。まず、出発原料として、BaCO₃、TiO₂、ZrO₂を本発明の範囲の組成比になるように秤量して準備する。このとき、適宜CaCO₃、SrCO₃を用意しても良い。また、ZrO₂の代わりにBaZrO₃、CaZrO₃、SrZrO₃を用いても良い。これらの原料に水を加えてボールミル、ビーズミル、ディスパミル等を用いて湿式混合する。混合したものを乾燥し、これを1100～1250で仮焼を行い、チタン酸バリウム系固溶体を得る。

30

【0016】

得られたチタン酸バリウム系固溶体に、Re成分 (例えばHo₂O₃)、M成分 (例えばMgO及びMnO。MnCO₃、Mn₃O₄でも可) 及び焼結助剤 (例えばSiO₂) を本発明の範囲の組成比になるように秤量したものを加えて、ボールミル等で湿式混合し、乾燥後700～900で仮焼し、誘電体セラミック粉末を得る。得られた誘電体セラミック粉末は、積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を形成するために用いられる。

40

【0017】

次に本発明の実施形態に係る積層セラミックコンデンサについて説明する。本実施形態による積層セラミックコンデンサ1は、図1に示すように、複数の誘電体セラミック層3と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極4で構成されるセラミック積層体2を備える。セラミック積層体2の両端面上には、内部電極と電氣的に接続するように外部電極5が形成され、その上には必要に応じて第一のメッキ層6、第二のメッキ層7が形成される。

【0018】

次に、この積層セラミックコンデンサ1の製造方法について説明する。まず、本発明の誘電体セラミックスを形成する原料粉末を用意する。これをブチラール系またはアクリル系の有機バインダー、溶剤及びその他添加剤と混合してセラミックスラリーを形成する。

50

このセラミックスラリーをロールコート等の塗布装置を用いてシート化し、誘電体セラミック層3となる所定の厚みのセラミックグリーンシートを形成する。このセラミックグリーンシート上に、スクリーン印刷によって所定のパターン形状にNiまたはNi合金の導電ペーストを塗布して内部電極4となる導電体層を形成する。

【0019】

導電体層を形成したセラミックグリーンシートを必要枚数積層した後、圧着し、生の積層体を形成する。これを個別チップに切断分割した後、大気中または窒素等の非酸化性ガス中で脱バインダーする。脱バインダー後、個別チップの内部電極露出面に導電ペーストを塗布して外部電極5となる導電体膜を形成する。この導電体膜を形成した個別チップを所定の温度の窒素—水素雰囲気中（酸素分圧 10^{-10} atm程度）で焼成する。なお、外部電極5は、個別チップを焼成してセラミック積層体2を形成した後、内部電極露出面にガラスフリットを含有する導電ペーストを塗布して焼付けても良い。外部電極5は、内部電極と同じ金属を使用できる他、Ag、Pd、AgPd、Cu、Cu合金などが使用できる。さらに外部電極5上にNi、Cu等で第一のメッキ層6、その上にSnまたはSn合金等で第二のメッキ層7を形成し、積層セラミックコンデンサ1が得られる。

【実施例】

【0020】

（実施例1）

出発原料として、表1の組成の焼結体を得られるように、 BaCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Gd_2O_3 、 MgO を準備した。なお、表1においてBa、Ti、ZrはTi+Zrを100としたときの比で表している。

【0021】

【表1】

試料番号	Ba	Ti	Zr	Ba/Ti	Re:a		M:b				助剤 SiO ₂
					種類	量	種類1	量	種類1	量	
101 *	102.0	94.0	6.0	1.085	Gd	0.08	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
102	100.1	91.0	9.0	1.100	Gd	0.08	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
103	102.0	60.0	40.0	1.700	Gd	0.04	Mg	0.025	Mn	0.005	3.0
104 *	105.0	60.0	40.0	1.750	Gd	0.04	Mg	0.025	Mn	0.005	3.0
105 *	107.0	97.0	3.0	1.103	Gd	0.06	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
106	105.0	95.0	5.0	1.105	Gd	0.04	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
107	101.5	60.0	40.0	1.692	Gd	0.04	Mg	0.025	Mn	0.005	3.0
108 *	93.0	55.0	45.0	1.691	Gd	0.04	Mg	0.025	Mn	0.005	3.0

* 本発明の範囲外

【0022】

準備した BaCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 をボールミルにて湿式混合し、乾燥後1100にて仮焼してチタン酸バリウム系固溶体を得た。次にこのチタン酸バリウム系固溶体に表1の組成になるように Gd_2O_3 、 MgO 、 MnO 及び SiO_2 を加え、ボールミルで湿式混合し、乾燥後900にて仮焼して誘電体セラミック粉末を得た。なお、表1において、焼結助剤はチタン酸バリウム系固溶体100重量部に対する重量部で表記している。

【0023】

上記の粉末に、ポリビニルブチラール、有機溶剤、可塑剤を加えて混合し、セラミックスラリーを形成した。このセラミックスラリーをロールコートにてシート化し、厚みが5 μm のセラミックグリーンシートを得た。このセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷でNi内部電極ペーストを塗布して、内部電極パターンを形成した。内部電極パターンを形成したセラミックグリーンシートを、21枚積み重ね、圧着し、4.0 $\times$ 2.0mmの大きさに切断分割して生チップを形成した。この生チップを窒素雰囲気中で脱バインダーし、Ni外部電極ペーストを塗布して、還元雰囲気中（窒素—水素雰囲気、酸素分圧 10^{-10} atm）で表2に示す焼成温度で焼成した。こうして得られた3.2 $\times$ 1.6mmサイズで誘電体セラミック層の厚み3 μm の積層セラミックコンデンサについて、 ϵ

ϵ_r (誘電率)、 $\tan \delta$ 、温度特性、信頼性の評価として平均寿命 (高温負荷寿命) を測定し、表 2 にまとめた。なお、平均寿命は 150 、25 V / μm の負荷で試料 15 個ずつ行い、絶縁抵抗値が 1 M Ω 以下になった時間が、15 個の試料全部が 48 時間以上の場合を○とした。ただし測定ができなかったデータについては - とした。また、X6S 特性とは、-55 ~ +105 の温度範囲で 25 における誘電率 (ϵ_r) を基準としたときの誘電率の変化率が $\pm 22\%$ となる温度特性である。また、X6R 特性とは -55 ~ +105 の温度範囲で 25 における誘電率 (ϵ_r) を基準としたときの誘電率の変化率が $\pm 15\%$ となる温度特性であるので、X6R 特性のものは X6S 特性を満足するものである。

【0024】

10

【表 2】

試料番号	焼成温度 °C	ϵ_r	$\tan \delta$ %	TCC	平均寿命
101 *	1250	1450	0.35	x	—
102	1250	1260	0.30	X6S	○
103	1250	850	0.23	X6S	○
104 *	1250	—	—	—	—
105 *	1250	—	—	—	—
106	1250	1700	0.31	X6S	○
107	1250	870	0.22	X6S	○
108 *	1250	700	0.21	X6S	—

20

* 本発明の範囲外

【0025】

上記の結果から、Ba / Ti が 1.100 ~ 1.700、Ti : Zr が 95 : 5 ~ 60 : 40 の範囲にあれば、平均寿命が良好で、誘電率の温度特性が X6S 特性を満足し、誘電率が 800 ~ 1800 の範囲にある誘電体セラミックス及び Ni 内部電極積層セラミックコンデンサを得ることができる。なお、試料 104、105 は焼結 NG であった。

30

【0026】

(実施例 2)

表 3 の組成の焼結体を得られるように、実施例 1 と同様にして誘電体セラミック粉末を形成した。ここでは Re の添加量を増減させてその効果を検証した。

【0027】

【表 3】

試料番号	Ba	Ti	Zr	Ba/Ti	Re:a				M:b				助剤 SiO ₂
					種類	量	種類	量	種類1	量	種類1	量	
201	101.5	85.0	15.0	1.194	La	0.03	Gd	0.03	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
202	101.5	85.0	15.0	1.194	Ce	0.03	Gd	0.03	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
203	101.5	85.0	15.0	1.194	Pr	0.03	Gd	0.03	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
204	101.5	85.0	15.0	1.194	Nd	0.03	Gd	0.03	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
205	101.5	85.0	15.0	1.194	Sm	0.03	Ho	0.03	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
206	101.5	85.0	15.0	1.194	Eu	0.03	Ho	0.03	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
207	101.2	85.0	15.0	1.191	Tb	0.06	—	—	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
208	101.2	85.0	15.0	1.191	Dy	0.06	—	—	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
209	101.2	85.0	15.0	1.191	Ho	0.06	—	—	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
210	101.2	85.0	15.0	1.191	Er	0.04	Gd	0.02	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
211	101.2	85.0	15.0	1.191	Tm	0.04	Gd	0.02	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
212	101.2	85.0	15.0	1.191	Yb	0.04	Gd	0.02	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
213	101.2	85.0	15.0	1.191	Lu	0.04	Gd	0.20	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
214	101.2	85.0	15.0	1.191	Y	0.04	Gd	0.02	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
215 *	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.01	—	—	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
216	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.02	—	—	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
217	101.5	90.0	10.0	1.128	Gd	0.10	—	—	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5
218 *	101.5	90.0	10.0	1.128	Gd	0.12	—	—	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5

* 本発明の範囲外

【0028】

上記の誘電体セラミック粉末を、実施例1と同様にして積層セラミックコンデンサを形成し、 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、温度特性、平均寿命を測定し、表4にまとめた。

【0029】

【表 4】

試料番号	焼成温度 ℃	ϵ_r	$\tan \delta$ %	TCC	平均寿命
201	1250	1160	0.21	X6S	○
202	1250	1180	0.21	X6S	○
203	1250	1190	0.22	X6S	○
204	1250	1220	0.22	X6S	○
205	1250	1220	0.24	X6S	○
206	1250	1230	0.23	X6S	○
207	1250	1480	0.29	X6R	○
208	1250	1510	0.31	X6R	○
209	1250	1490	0.31	X6R	○
210	1250	1020	0.25	X6R	○
211	1250	1050	0.24	X6R	○
212	1250	1080	0.22	X6R	○
213	1250	1100	0.20	X6R	○
214	1250	1130	0.21	X6R	○
215 *	1250	2150	0.31	×	×
216	1250	1550	0.30	X6S	○
217	1250	830	0.21	X6R	○
218 *	1250	670	0.19	X6R	×

* 本発明の範囲外

【0030】

上記の結果から、Reの組成比、すなわちaが、0.02 ≤ a ≤ 0.10の範囲にあれば、平均寿命が良好で、誘電率の温度特性がX6S特性を満足し、誘電率が800～1800

10

20

30

40

50

00の範囲にある誘電体セラミックス及びNi内部電極積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0031】

(実施例3)

表5の組成の焼結体得られるように、実施例1と同様にして誘電体セラミック粉末を形成した。ここではMの添加量を増減させてその効果を検証した。

【0032】

【表5】

試料番号	Ba	Ti	Zr	Ba/Ti	Re:a		M:b				助剤 SiO ₂
					種類	量	種類1	量	種類1	量	
301	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Al	0.030	Mn	0.005	1.5
302	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Cr	0.030	Mn	0.005	1.5
303	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Fe	0.030	Mn	0.005	1.5
304	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Ni	0.030	Mn	0.005	1.5
305	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Cu	0.030	Mn	0.005	1.5
306	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Zn	0.030	Mn	0.005	1.5
307	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	V	0.020	Mn	0.005	1.5
308 *	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Mg	0.0025	Mn	0.0025	1.5
309	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Mg	0.005	Mn	0.005	1.5
310	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Mg	0.045	Mn	0.005	1.5
311 *	101.5	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Mg	0.055	Mn	0.005	1.5

* 本発明の範囲外

【0033】

上記の誘電体セラミック粉末を、実施例1と同様にして積層セラミックコンデンサを形成し、 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、温度特性、平均寿命を測定し、表6にまとめた。

【0034】

【表6】

試料番号	焼成温度 °C	ϵ_r	$\tan \delta$ %	TCC	平均寿命
301	1250	1080	0.20	X6S	○
302	1250	1100	0.21	X6S	○
303	1250	1050	0.19	X6S	○
304	1250	1070	0.19	X6S	○
305	1250	1090	0.18	X6S	○
306	1250	1050	0.19	X6S	○
307	1250	1130	0.21	X6S	○
308 *	1250	1200	0.23	×	—
309	1250	1150	0.20	X6S	○
310	1250	900	0.19	X6R	○
311 *	1250	830	0.18	X6R	×

* 本発明の範囲外

【0035】

上記の結果から、Mの組成比、すなわちbが、0.01 ≤ b ≤ 0.05の範囲にあれば、平均寿命が良好で、誘電率の温度特性がX6S特性を満足し、誘電率が800～1800の範囲にある誘電体セラミックス及びNi内部電極積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0036】

(実施例4)

表 7 の組成の焼結体を得られるように、実施例 1 と同様にして誘電体セラミック粉末を形成した。ここで、試料 408 は特許文献 1 の実施例、409 は公知の組成である。なお、焼結助剤として用いるガラス成分として、ここでは $B_2O_3 - SiO_2 - BaO$ ガラスを用いた。

【0037】

【表 7】

試料番号	Ba	Aサイト置換		Ti	Zr	Ba/Ti	Re:a		M:b				助剤	
							種類	量	種類1	量	種類1	量	SiO2	Glass
401 *	101.5	—	—	82.0	18.0	1.238	Gd	0.04	Mg	0.025	Mn	0.005	0.15	—
402	101.5	—	—	82.0	18.0	1.238	Gd	0.04	Mg	0.025	Mn	0.005	0.2	—
403	101.5	—	—	82.0	18.0	1.238	Gd	0.08	Mg	0.025	Mn	0.005	5.0	—
404 *	101.5	—	—	82.0	18.0	1.238	Gd	0.08	Mg	0.025	Mn	0.005	6.0	—
405	101.5	—	—	82.0	18.0	1.238	Gd	0.06	Mg	0.025	Mn	0.005	—	2.0
406	91.5	Ca	10.0	82.0	18.0	1.116	Gd	0.06	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5	—
407	96.5	Sr	5.0	82.0	18.0	1.177	Gd	0.06	Mg	0.025	Mn	0.005	1.5	—
408 *	100.0	—	—	100.0	20.0	1.000	Gd	0.12	Mg	0.050	Mn	0.010	—	2.0
409 *	101.0	—	—	86.0	14.0	1.174	Ho	0.01	Mg	0.010	Mn	0.005	—	0.5

* 本発明の範囲外

10

【0038】

上記の誘電体セラミック粉末を、実施例 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを形成し、 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、温度特性、平均寿命を測定し、表 8 にまとめた。

【0039】

【表 8】

20

試料番号	焼成温度 °C	ϵ_r	$\tan \delta$ %	TCC	平均寿命
401 *	1250	—	—	—	—
402	1250	1100	0.20	X6S	○
403	1200	1300	0.25	X6S	○
404 *	1200	1410	0.30	×	—
405	1200	1220	0.25	X6S	○
406	1250	1200	0.21	X6S	○
407	1250	1170	0.19	X6S	○
408 *	1280	400	0.20	X6R	×
409 *	1280	6000	0.65	×	—

* 本発明の範囲外

30

【0040】

上記の結果から、焼結助剤の組成が、チタン酸バリウム系固溶体 100 重量部に対して 0.2 ~ 5.0 重量部の範囲であれば、平均寿命が良好で、誘電率の温度特性が X6S 特性を満足し、誘電率が 800 ~ 1800 の範囲にある誘電体セラミックス及び Ni 内部電極積層セラミックコンデンサを得ることができる。また、Ba の一部を Ca や Sr で置き換えても Ba/Ti が 1.100 ~ 1.700 の範囲にあれば本発明の効果を有することがわかる。また、本発明の誘電体セラミックス及び積層セラミックコンデンサは、従来のものよりも優れた特性を有していることがわかる。

40

【0041】

以上の結果から、本発明によれば、従来よりも高温負荷寿命等の信頼性を示す特性が良好であり、誘電率の温度特性が X6S 特性を満足し、誘電率が 800 ~ 1800 である誘電体セラミックス及び Ni 内部電極積層セラミックコンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図 1】積層セラミックコンデンサの断面を示す模式図である。

50

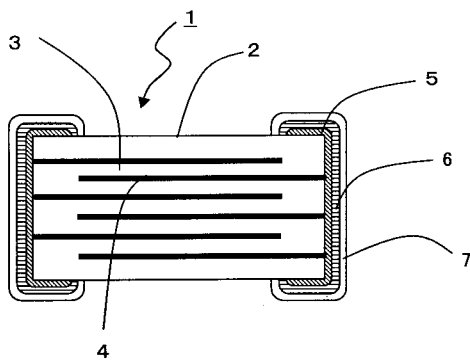
【符号の説明】

【 0 0 4 3 】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 セラミック積層体
- 3 誘電体セラミック層
- 4 内部電極
- 5 外部電極
- 6 第一のメッキ層
- 7 第二のメッキ層

10

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AA09 AA11 AA12 AA16
AA19 AA21 AA23 AA25 AA26 AA29 AA30 BA09 CA08
5E001 AB03 AE02 AE03 AH01 AH09 AJ01 AJ02
5G303 AA01 AB06 AB11 AB14 BA12 CA01 CB01 CB03 CB06 CB08
CB10 CB11 CB13 CB15 CB17 CB18 CB19 CB22 CB26 CB30
CB32 CB35 CB38 CB39 CB41 CD01 CD04 DA02