

(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2007-22819

(P2007-22819A)

(43) 公開日 平成19年2月1日(2007.2.1)

(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	5E082
HO1G 4/30 (2006.01)	HO1G 4/30 301E	5G303

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2005-203512 (P2005-203512)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成17年7月12日 (2005.7.12)	(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	伊東 和重 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物及び電子部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】容量温度特性がE I A規格のX 8 R特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能であり、I R温度依存性が改善され、かつ強度の高い誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】チタン酸バリウムを含む主成分と、MgO、CaO、BaO、SrOから選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、V₂O₅、MoO₃、WO₃から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、Sc、Er、Tm、Yb、または酸化物を含む第4a副成分と、BaZrO₃、SrZrO₃、MgZrO₃から選択される少なくとも1種を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分：0.1～3モル、第2副成分：2～10モル、第3副成分：0.01～0.5モル、第4a副成分：R1換算で0.5～7モル、第5副成分：0.5～5モル、である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン酸バリウムを含む主成分と、

MgO 、 CaO 、 BaO 及び SrO から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、

酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、

V_2O_5 、 MoO_3 及び WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、

R1の酸化物(但し、R1はSc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種)を含む第4a副成分と、

$BaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ 及び $MgZrO_3$ から選択される少なくとも1種を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.01～0.5モル、

第4a副成分：R1換算で0.5～7モル、

第5副成分：0.5～5モル、

である誘電体磁器組成物。

10

【請求項 2】

R2の酸化物(但し、R2はY、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも一種)を含む第4b副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記第4b副成分の比率が、R2換算で0～9モル(0モルを除く)である請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

20

【請求項 3】

前記第2副成分が、 SiO_2 を主成分とし、さらにMO(但し、Mは、Ba、Ca、Sr及びMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、 Li_2O 及び B_2O_3 から選ばれる少なくとも1種を含んでなる複合酸化物である請求項1または2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 4】

前記複合酸化物が、 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ (但し、 $x = 0.7 \sim 1.2$)で表されるものである請求項3に記載の誘電体磁器組成物。

30

【請求項 5】

チタン酸バリウムを含む主成分と、

MgO 、 CaO 、 BaO 及び SrO から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、

R3の酸化物(但し、R3はY、Dy、Ho及びErから選択される少なくとも1種)を含む第4c副成分とを、有し、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0～0.1モル(0モルと0.1モルを除く)、

第4c副成分：1～7モル(1モルと7モルを除く)、

である誘電体磁器組成物であって、

$BaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ 及び $MgZrO_3$ から選択される少なくとも1種を含む第5副成分をさらに有し、

前記主成分100モルに対する第5副成分の比率が、0.5～5モルである誘電体磁器組成物。

40

【請求項 6】

$MxSiO_3$ (但し、Mは、Ba、Ca、Sr、Li、Bから選択される少なくとも1種であり、 $M = Ba$ の場合には $x = 1$ 、 $M = Ca$ の場合には $x = 1$ 、 $M = Sr$ の場合には $x = 1$ 、 $M = Li$ の場合には $x = 2$ 、 $M = B$ の場合には $x = 2/3$ である)を含む第2副

50

成分をさらに有し、

前記主成分 100 モルに対する前記第 2 副成分の比率が、2 ~ 10 モルである請求項 5 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 7】

V_2O_5 、 MoO_3 及び WO_3 から選択される少なくとも 1 種を含む第 3 副成分をさらに有し、

前記主成分 100 モルに対する前記第 3 副成分の比率が、0.01 ~ 0.5 モルである請求項 5 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 8】

MnO 及び / 又は Cr_2O_3 を含む第 6 副成分をさらに有し、

10

前記主成分 100 モルに対する前記第 6 副成分の比率が、0 ~ 0.5 モル (0 モルを除く) である請求項 1 または 5 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 9】

Al_2O_3 を含む第 7 副成分をさらに有し、

前記主成分 100 モルに対する前記第 7 副成分の比率が、0 ~ 4 モル (0 モルを除く) である請求項 1 または 5 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有する電子部品。

【請求項 11】

20

請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層と、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐還元性を有する誘電体磁器組成物と、該誘電体磁器組成物を用いた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】

電子部品としての積層セラミックコンデンサには、比誘電率が高い、絶縁抵抗 IR の寿命が長い、DC バイアス特性が良好 (比誘電率の経時変化が少ない) の他に、温度特性が良好であることも要求され、特に、用途によっては、厳しい条件下で温度特性が平坦であることが求められる。近年、自動車のエンジンルーム内に搭載するエンジン電子制御ユニット (ECU)、クランク角センサ、アンチロックブレーキシステム (ABS) モジュールなどの各種電子装置に積層セラミックコンデンサが使用されるようになってきている。これらの電子装置は、エンジン制御、駆動制御及びブレーキ制御を安定して行うためのものなので、回路の温度安定性が良好であることが要求される。

30

【0003】

これらの電子装置が使用される環境は、寒冷地の冬季には -20 程度以下まで温度が下がり、また、エンジン始動後には、夏季では +130 程度以上まで温度が上がるものが予想される。最近では電子装置とその制御対象機器とをつなぐワイヤハーネスを削減する傾向にあり、電子装置が車外に設置されることもあるので、電子装置にとっての環境はますます厳しくなっている。したがって、これらの電子装置に用いられるコンデンサは、広い温度範囲において温度特性が平坦である必要がある。具体的には、容量温度特性が、EIA 規格の X7R 特性 (-55 ~ 125、 $C/C = \pm 15\%$ 以内) を満足するだけでは足りず、EIA 規格の X8R 特性 (-55 ~ 150、 $C/C = \pm 15\%$ 以内) を満足する誘電体磁器組成物が必要とされる。

40

【0004】

X8R 特性を満足する誘電体磁器組成物として、いくつかの提案がある。

【0005】

50

特許文献 1, 2 では、 $BaTiO_3$ を主成分とする誘電体磁器組成物において X 8 R 特性を満足させるために、 $BaTiO_3$ 中の Ba を Bi, Pb など で置換することにより、キュリー温度を高温側にシフトさせることが提案されている。また、 $BaTiO_3 + CaZrO_3 + ZnO + Nb_2O_5$ 系の組成を選択することにより X 8 R 特性を満足させることも提案されている (特許文献 3 ~ 7)。

【0006】

しかしながら、これらのいずれの組成系においても、蒸発飛散しやすい Pb, Bi, Zn を使用するため、空気中等の酸化性雰囲気での焼成が前提となる。このため、コンデンサの内部電極に安価な Ni 等の卑金属を使用することができず、Pd, Au, Ag 等の高価な貴金属を使用しなければならないという問題がある。

10

【0007】

これに対し、誘電率が高く、X 8 R 特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成を可能にすることを目的として、本出願人は、既に以下に示す誘電体磁器組成物を提案している (特許文献 8)。この特許文献 8 に記載の誘電体磁器組成物は、主成分である $BaTiO_3$ と、 MgO , CaO , BaO , SrO 及び Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種を含む第 1 副成分と、 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ (但し、 $x = 0.8 \sim 1.2$) で表される第 2 副成分と、 V_2O_5 , MoO_3 及び WO_3 から選択される少なくとも 1 種を含む第 3 副成分と、R 1 の酸化物 (但し、R 1 は Sc, Er, Tm, Yb 及び Lu から選択される少なくとも 1 種) を含む第 4 副成分と少なくとも有し、主成分 100 モルに対する各副成分の比率が、第 1 副成分：0.1 ~ 3 モル、第 2 副成分：2 ~ 10 モル、第 3 副成分：0.01 ~ 0.5 モル、第 4 副成分：0.5 ~ 7 モル (但し、第 4 副成分のモル数は、R 1 単独での比率である) である。

20

【0008】

また、本出願人は、既に以下に示す誘電体磁器組成物を提案している (特許文献 9)。この特許文献 9 に記載の誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分と、 MgO , CaO , BaO , SrO 及び Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種を含む第 1 副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第 2 副成分と、 V_2O_5 , MoO_3 及び WO_3 から選択される少なくとも 1 種を含む第 3 副成分と、R 1 の酸化物 (但し、R 1 は Sc, Er, Tm, Yb 及び Lu から選択される少なくとも 1 種) を含む第 4 副成分と、 $CaZrO_3$ または $CaO + ZrO_2$ を含む第 5 副成分とを少なくとも有し、主成分 100 モルに対する各成分の比率が、第 1 副成分：0.1 ~ 3 モル、第 2 副成分：2 ~ 10 モル、第 3 副成分：0.01 ~ 0.5 モル、第 4 副成分：0.5 ~ 7 モル (但し、第 4 副成分のモル数は、R 1 単独での比率)、第 5 副成分：0 < 第 5 副成分 ≤ 5 モルである。

30

【0009】

上述した本出願人によるいずれの出願も、主成分 100 モルに対する MgO などの第 1 副成分の比率は、0.1 モル以上である。

【0010】

また、本出願人は、既に以下に示す誘電体磁器組成物を提案している (特許文献 10)。この特許文献 10 に記載の誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分と、A E の酸化物 (但し、A E は Mg, Ca, Ba 及び Sr から選択される少なくとも 1 種) を含む第 1 副成分と、R の酸化物 (但し、R は Y, Dy, Ho 及び Er から選択される少なくとも 1 種) を含む第 2 副成分とを有し、前記主成分 100 モルに対する各副成分の比率が、第 1 副成分：0 モル < 第 1 副成分 < 0.1 モル、第 2 副成分：1 モル < 第 2 副成分 < 7 モルである。

40

【0011】

本出願人による上記特許文献 8 ~ 10 の技術によれば、確かに誘電率が高く、X 8 R 特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成は可能であるが、室温から高温部までの IR 温度依存性が悪いという問題や、機械的強度が低いという問題があり、製品としての実際の使用が困難になることがあった。

50

【特許文献1】特開平10-25157号公報

【特許文献2】特開平9-40465号公報

【特許文献3】特開平4-295048号公報

【特許文献4】特開平4-292458号公報

【特許文献5】特開平4-292459号公報

【特許文献6】特開平5-109319号公報

【特許文献7】特開平6-243721号公報

【特許文献8】特開2000-154057号公報

【特許文献9】特開2001-192264号公報(特許第3348081号)

【特許文献10】特開2002-255639号公報(特許第3341003号)

10

【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、容量温度特性がEIA規格のX8R特性(-55~150、 $C = \pm 15\%$ 以内)を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能であるとともに、IR温度依存性が改善されており、かつ強度の高い誘電体磁器組成物と、このような誘電体磁器組成物を用いた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、本発明の第1の観点によれば、

20

チタン酸バリウムを含む主成分と、

MgO, CaO, BaO及びSrOから選択される少なくとも1種を含む第1副成分と

、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、

V_2O_5 , MoO_3 及び WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、

R1の酸化物(但し、R1はSc, Er, Tm, Yb及びLuから選択される少なくとも1種)を含む第4a副成分と、

$BaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ 及び $MgZrO_3$ から選択される少なくとも1種を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、

30

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0.1~3モル、

第2副成分：2~10モル、

第3副成分：0.01~0.5モル、

第4a副成分：R1換算で0.5~7モル、

第5副成分：0.5~5モル、

である誘電体磁器組成物が提供される。

【0014】

第1の観点において、好ましくは、R2の酸化物(但し、R2はY, Dy, Ho, Tb, Gd及びEuから選択される少なくとも一種)を含む第4b副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記第4b副成分の比率が、R2換算で0~9モル(0モルを除く)である。

40

【0015】

第1の観点において、好ましくは、前記第2副成分が、 SiO_2 を主成分とし、さらにMO(但し、Mは、Ba, Ca, Sr及びMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、 Li_2O 及び B_2O_3 から選ばれる少なくとも1種を含んでなる複合酸化物である。

【0016】

第1の観点において、好ましくは、前記複合酸化物が、 $(Ba, Ca)_x SiO_2 + x$ (但し、 $x = 0.7 \sim 1.2$)で表されるものである。

50

【0017】

本発明の第2の観点によれば、
チタン酸バリウムを含む主成分と、
MgO, CaO, BaO及びSrOから選択される少なくとも1種を含む第1副成分と

、
R3の酸化物（但し、R3はY、Dy、Ho及びErから選択される少なくとも1種）
を含む第4c副成分とを、有し、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、
第1副成分：0～0.1モル（0モルと0.1モルを除く）、

第4c副成分：1～7モル（1モルと7モルを除く）、

である誘電体磁器組成物であって、

BaZrO₃、SrZrO₃及びMgZrO₃から選択される少なくとも1種を
含む第5副成分をさらに有し、

前記主成分100モルに対する第5副成分の比率が、0.5～5モルである誘電体磁器
組成物が提供される。

10

【0018】

第2の観点において、好ましくは、MxSiO₃（但し、Mは、Ba、Ca、Sr、
Li、Bから選択される少なくとも1種であり、M=Baの場合にはx=1、M=Caの
場合にはx=1、M=Srの場合にはx=1、M=Liの場合にはx=2、M=Bの場合
にはx=2/3である）を含む第2副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する
前記第2副成分の比率が、2～10モルである。

20

【0019】

第2の観点において、好ましくは、V₂O₅、MoO₃及びWO₃から選択さ
れる少なくとも1種を含む第3副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記
第3副成分の比率が、0.01～0.5モルである。

【0020】

第1及び第2のいずれの観点においても、好ましくは、MnO及び/又はCr₂O₃
を含む第6副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記第6副成分の比率
が、0～0.5モル（0モルを除く）である。

【0021】

第1及び第2のいずれの観点においても、好ましくは、Al₂O₃を含む第7副成
分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記第7副成分の比率が、0～4モル（
0モルを除く）である。

30

【0022】

本発明に係る電子部品は、誘電体層を有する電子部品であれば、特に限定されず、たと
えば誘電体層と共に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素子である。本発明では、前記誘電体層が、上記いずれかの誘電体
磁器組成物で構成してある。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
、たとえばNiまたはNi合金である。本発明では、特に誘電体層の厚みが、10μm未
満程度であるときに、その効果が大きい。

40

【発明の効果】

【0023】

本発明者らは、目的とする温度特性（X8R特性）に影響を与えることなく、IR温度
依存性を改善でき、しかも強度を高めることができる特定の元素群に関して研究を進めた
結果、従来、第5副成分として添加していたCaZrO₃に代えて特定元素のジルコン
系複合酸化物を使用し、あるいは、従来使用していたCaZrO₃の一部を特定元素の
ジルコン系複合酸化物に置換することが有効であることを見出し、本発明を完成させるに
至った。

【0024】

本発明では、X8R特性を満足する誘電体組成に対して、特定元素のジルコン系複合酸

50

化物を所定量添加する。このため、本発明に係る誘電体磁器組成物は、X8R特性を満足すると共に、IR温度依存性が改善され、かつ強度が高められる。従って、本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックチップコンデンサなどの電子部品は、自動車のエンジンルームのような高温下に晒される様な環境でも好適に使用できる。

【0025】

また、本発明に係る誘電体磁器組成物は、蒸発飛散するようなPb、Bi、Znのような元素を含有しないため、還元雰囲気中での焼成が可能である。このため、本発明の誘電体磁器組成物を用いて積層セラミックチップコンデンサなどの電子部品を製造するに際して、内部電極としてNi及びNi合金などの卑金属を使用することが可能となり、電子部品の低コスト化が実現する。

10

【0026】

すなわち、本発明によれば、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能であるとともに、IR温度依存性が改善されており、かつ強度の高い誘電体磁器組成物と、この誘電体磁器組成物を用いた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。

【0027】

なお、本発明において、“IR温度依存性”とは、絶縁抵抗IRが温度変化に対してどのように変動するのを見極める指標である。このIR温度依存性は、所定温度（たとえば125 または150）でのIRが、基準温度（たとえば室温25）でのIRに対して変化する割合（変化率）を算出することで評価できる。複数の温度間でのIRの変化率が小さいほどIR温度依存性が良く、大きいほどIR温度依存性が悪いと判断できる。

20

【0028】

たとえば、容量温度特性がEIA規格のX7R特性や、X8R特性を満足していたとしても、これらの温度範囲内（特に室温から高温域まで）でのIR温度依存性が悪いと、特に、高温域における信頼性が低下してしまい、製品としての実際の使用が困難になってしまう。そのため、このIR温度依存性に優れていることは、特に、高温域においてコンデンサを安定して使用することができるか否かを判断する重要な指標である。

【0029】

本発明では、たとえば、複数の温度として室温（25）と高温部（150）を例示し、それぞれの温度での絶縁抵抗を IR_{25} 、 IR_{150} としたときに、下記式（1）で示される“IR桁落ち”の大小を算出することで、IR温度依存性の善し悪しを評価している。

30

【0030】

$$\log (IR_{150} / IR_{25}) \dots \text{式 (1)}$$

本発明に係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）チップ型電子部品などが例示される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

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である。

40

【0032】

本実施形態では、電子部品として図1に示される積層セラミックコンデンサ1を例示し、その構造及び製造方法を説明する。

【0033】

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る電子部品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コンデンサ素子本体10を有する。コンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一对の外部電極4が形成してある。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。

50

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。

【0034】

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(0.4~5.6mm)×横(0.2~5.0mm)×高さ(0.2~1.9mm)程度とすることができる。

【0035】

誘電体層2は、本発明の第1の観点及び第2の観点に係る各誘電体磁器組成物を含有する。

【0036】

第1の観点に係る誘電体磁器組成物は、

チタン酸バリウム(好ましくは、組成式 $Ba_m TiO_{2+m}$ で表され、BaとTiとの比であるmが、0.995~1.010である)を含む主成分と、

MgO, CaO, BaO及びSrOから選択される少なくとも1種を含む第1副成分と

、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、

V_2O_5 , MoO_3 及び WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、

R1の酸化物(但し、R1はSc, Er, Tm, Yb及びLuから選択される少なくとも1種)を含む第4a副成分と、

特定の第5副成分とを、有し、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0.1~3モル、

第2副成分：2~10モル、

第3副成分：0.01~0.5モル、

第4a副成分：R1換算で0.5~7モル、

第5副成分：0.5~5モル、である。

【0037】

第1の観点では、第1~3, 4a, 5副成分を含有させることで、X8R特性を満足させることができる。しかも、特定の第5副成分を所定量で含有させることにより、X8R特性を維持しながら、IR温度依存性を改善し、しかも強度を高めることが可能となる。

第1~3, 4a, 5副成分の好ましい含有量及び理由は以下の通りである。

【0038】

前記主成分100モルに対する第1副成分の比率は、0.1~3モル、好ましくは0.5~2.5モルである。

第1副成分は、容量温度特性を平坦化させる効果を示すが、第1副成分の含有量が少なすぎると、この効果が不十分となり、容量温度特性は全般的に悪化する。一方、第1副成分の含有量が多すぎると、焼結性が悪化する。なお、第1副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0039】

前記主成分100モルに対する前記第2副成分の比率は、2~10モル、好ましくは2~6モルである。

第2副成分は、主として焼結助剤として作用するが、薄層化した際の初期の絶縁抵抗IRの不良率を改善する効果を有するが、第2副成分の含有量が少なすぎると、容量温度特性を満足できない傾向があり、また絶縁抵抗が悪化する傾向があり、特に焼結性が著しく悪くなる傾向にある。一方、含有量が多すぎると、絶縁抵抗の寿命特性が不十分となり、誘電率の急激な低下が起こる傾向がある。なお、第2副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0040】

好ましくは、前記第2副成分が、 SiO_2 を主成分とし、さらにMO(但し、Mは、

10

20

30

40

50

Ba、Ca、Sr及びMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、 Li_2O 及び B_2O_3 から選ばれる少なくとも1種を含んでなる複合酸化物である。より好ましくは、前記複合酸化物が、 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ (但し、 $x = 0.7 \sim 1.2$)で表されるものである。第2副成分のより好ましい態様としての $[(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}]$ 中のBaO及びCaOは第1副成分にも含まれるが、複合酸化物である $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ は融点が高いため主成分に対する反応性が良好なので、本発明ではBaO及び/またはCaOを上記複合酸化物としても添加することが好ましい。第2副成分のより好ましい態様としての $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ におけるxは、好ましくは0.7~1.2であり、より好ましくは0.8~1.1である。xが小さすぎると、すなわち SiO_2 が多すぎると、主成分のBaTiO₃と反応して誘電体特性を悪化させてしまう。一方、xが大きすぎると、融点が高くなって焼結性を悪化させるため、好ましくない。なお、BaとCaとの比率は任意であり、一方だけを含むものであってもよい。

10

【0041】

前記主成分100モルに対する前記第3副成分の比率は、0.01~0.5モル、好ましくは0.01~0.4モル、より好ましくは0.05~0.2モルである。

第3副成分は、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化する効果と、IR寿命を向上させる効果とを示すが、第3副成分の含有量が少なすぎると、上述した効果が不十分となる傾向がある。一方、含有量が多すぎると、IRが著しく低下する。なお、第3副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

20

【0042】

前記主成分100モルに対する第4a副成分の比率は、0.5~7モル、好ましくは0.5~5モルである。

第4a副成分は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化させる効果とを示すが、第4a副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となり、容量温度特性が悪くなってしまう。一方、含有量が多すぎると、焼結性が急激に悪化する傾向にある。第4a副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Yb酸化物が好ましい。

【0043】

なお、第4a副成分の上記比率は、R1酸化物のモル比ではなく、R1単独のモル比である。すなわち、例えば第4a副成分としてYbの酸化物を用いた場合、第4a副成分の比率が1モルであることは、 Yb_2O_3 の比率が1モルではなく、Ybの比率が1モルであることを意味する。

30

【0044】

本発明で特徴的な第5副成分は、 $BaZrO_3$ (以下、"BZ"と略すこともある)、 $SrZrO_3$ (以下、"SZ"と略すこともある)及び $MgZrO_3$ (以下、"MZ"と略すこともある)から選択される少なくとも1種を含む。従来、第5副成分として、 $CaZrO_3$ (以下、"CZ"と略すこともある)を使用していたが、本発明者らの検討によって次のことが見出された。CZ単独での添加では、X8R特性を満足できるものの、IR温度依存性が改善されず、かつ強度が低下する。そこで、X8R特性を満足しつつ、IR温度依存性を改善でき、しかも強度を高めるために特定の元素群について検討した結果、BZ、SZ及びMZから選択される少なくとも1種を含む場合に、上記要求を満足できることを見出したものである。

40

【0045】

中でも、第5副成分として、BZ及び/又はSZを含むことが好ましい。

【0046】

前記主成分100モルに対する前記第5副成分の比率は、0.5~5モル、好ましくは0.7~3.5モル、より好ましくは1.0~2.5モルである。

第5副成分の含有量が多すぎると、IR温度依存性や強度は良好であるが、容量温度特性に影響を与え、X8R特性を満足できなくなる。一方、含有量が少なすぎると、温度特

50

性に影響を与えない反面、I R 温度依存性を改善できず、かつ強度も低下する。

【0047】

なお、本発明では、第5副成分として、B Z、S Z及びM Z以外に、C Zを含有していても良い。C Zを含有させる場合のC Z含有量は、B Z、S Z及びM Zの合計モル量に対して、60%以下が好ましい。C Z含有割合が多くなると、本発明の目的を達成することができない。

【0048】

B Zの添加形態は特に限定されず、BaOなどのBaから構成される酸化物、BaCO₃などの炭酸塩、有機化合物、B Zなどが挙げられる。BaとZrの比率は特に限定されず、主成分に含まれるチタン酸バリウムに固溶させない程度に決定すればよいが、Zr 10
に対するBaのモル比(Ba/Zr)は、好ましくは0.5~1.5、より好ましくは0.8~1.5、特に好ましくは0.9~1.1である。S ZまたはM Zの添加形態や比率などについては、上記B Zのケースと同様に考えることができる。

【0049】

なお、第5副成分としてB Z、S Z及びM Zのうち2種以上を用いる場合には、合計含有量が前記主成分100モルに対して、上記範囲となるようにすればよい。すなわち第5副成分中における各成分の構成比率は任意である。但し、このケースにおける各成分の比は、好ましくは略同等である。第5副成分として複数の複合酸化物を用いる場合に各成分の含有比率を略同等とすることで、温度特性、I R 温度依存性及び強度のバランスを、一層優れたものとすることができる。 20

【0050】

第1の観点に係る誘電体磁器組成物は、R 2の酸化物(但し、R 2はY、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも一種)を含む第4b副成分をさらに有することが好ましい。

【0051】

前記主成分100モルに対する前記第4b副成分の比率は、R 2換算で、好ましくは0~9モル(0モルを除く)、より好ましくは0.5~9モルである。

第4b副成分は、I R及びI R寿命を改善する効果を示し、容量温度特性への悪影響も少ない。但し、第4b副成分の含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。第4b副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Y酸化物が好ましい。 30

【0052】

第4a副成分及び第4b副成分の合計の含有量は、主成分であるBaTiO₃ 100モルに対し、好ましくは13モル以下、さらに好ましくは10モル以下(但し、第4a副成分及び第4b副成分のモル数は、R 1及びR 2単独での比率である)である。焼結性を良好に保つためである。

【0053】

第2の観点に係る誘電体磁器組成物は、
チタン酸バリウムを含む主成分と、
第1副成分と、 40
R 3の酸化物(但し、R 3はY、Dy、Tm、Ho及びErから選択される少なくとも1種)を含む第4c副成分とを、有し、
前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、
第1副成分：0~0.1モル(0モルと0.1モルを除く)、
第4c副成分：1~7モル(1モルと7モルを除く)、である。

【0054】

チタン酸バリウム及び第1副成分の詳細は、第1の観点到準じる。

【0055】

第2の観点では、第1, 4c副成分を含有させることで、X 8 R特性を満足させることができる。第1, 4c副成分の好ましい含有量及び理由は以下の通りである。 50

【0056】

第2の観点では、前記主成分100モルに対する第1副成分の比率は、上述した第1の観点より少なく、0～0.1モル(0モルと0.1モルを除く)、好ましくは0.01～0.1モル(0.1モルを除く)、より好ましくは0.04～0.08モルである。

第1の観点のように第1副成分の比率が0.1モル以上であるケースで、通常の厚み(例えば4.5 μm 程度)の誘電体層2に適用する場合、X8R特性を満足できるが、一層あたりの誘電体層の薄層化(例えば2.0 μm 以下)が進んだ場合、容量温度特性に関しては、特に高温側の容量変化率が增大する傾向にある。すなわち高温側の容量変化率カーブが時計回りの方向に向かう傾向にある。第2の観点では、第1の観点より第1副成分の比率を少なくする(具体的には0.1モル未満とする)ことで、一層あたりの誘電体層の薄層化(例えば2.0 μm 以下)が進んだ場合でも、高温側の容量変化率カーブを反時計回りの方向に向かわせることができ、X8R特性を満足することができる。これにより、小型・大容量化を実現でき、特に薄層小型化対応の積層セラミックコンデンサ1を得ることが可能となる。

10

【0057】

前記主成分100モルに対する第4c副成分の比率は、1～7モル(1モルと7モルを除く)、好ましくは1～6モル(1モルを除く)、より好ましくは3～5モルである。

第4c副成分は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化させる効果とを示すが、第4c副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となり、容量温度特性が悪くなってしまう。一方、含有量が多すぎると、焼結性が急激に悪化する傾向にある。特に、第1副成分の含有量を可能な限り少なくしつつ、第4c副成分の含有量を多くすることにより、容量温度特性を一層平坦化できるメリットがある。

20

【0058】

前記第1副成分のモル数に対する前記第4c副成分のモル数の比(第4c副成分/第1副成分)は、好ましくは10～500(10と500を除く)、より好ましくは37.5～250、さらに好ましくは37.5～125である。第1副成分のモル数に対する第4c副成分のモル数の比(第4c副成分/第1副成分)が小さすぎると、容量温度特性が悪くなってしまう、X8R特性を満足できない。一方、これらの比が大きすぎると、焼結性が悪化する傾向にある。

【0059】

なお、第4c副成分の上記比率は、R単独のモル比ではなく、Rの酸化物のモル比である。すなわち、たとえば第4c副成分としてYの酸化物を用いた場合、第4c副成分の比率が1モルであることは、Yの比率が1モルなのではなく、 Y_2O_3 の比率が1モルであることを意味する。

30

【0060】

第2の観点では、上述したX8R特性を満足する誘電体組成に対して、第5副成分を所定量で含有させる点に特徴がある。特定の第5副成分を所定量で含有させることにより、X8R特性を維持しながら、IR温度依存性を改善し、しかも強度を高めることが可能となる。第5副成分の詳細については、第1の観点到準じる。

【0061】

第2の観点到係る誘電体磁器組成物は、 $\text{M} \times \text{SiO}_3$ (但し、Mは、Ba、Ca、Sr、Li、Bから選択される少なくとも1種であり、 $\text{M} = \text{Ba}$ の場合には $x = 1$ 、 $\text{M} = \text{Ca}$ の場合には $x = 1$ 、 $\text{M} = \text{Sr}$ の場合には $x = 1$ 、 $\text{M} = \text{Li}$ の場合には $x = 2$ 、 $\text{M} = \text{B}$ の場合には $x = 2/3$ である)を含む第2副成分をさらに有することが好ましい。第2副成分の比率、役割、比率の限定理由については、第1の観点到準じる。

40

【0062】

第2の観点到係る誘電体磁器組成物は、第3副成分をさらに有することが好ましい。第3副成分の詳細は、第1の観点到準じる。

【0063】

なお、第1の観点到及び第2の観点到係る各誘電体磁器組成物は、 MnO 及び/又は Cr

50

2 O_3 を含む第6副成分をさらに有することが好ましい。

前記主成分100モルに対する前記第6副成分の比率は、好ましくは0~0.5モル(0モルを除く)、より好ましくは0.1~0.5モルである。

第6副成分は、焼結を促進する効果と、IRを高くする効果と、IR寿命を向上させる効果とを示すが、第6副成分の含有量が多すぎると、容量温度特性に悪影響を与え、IR寿命を悪化させるおそれがある。

【0064】

また、第1の観点及び第2の観点に係る各誘電体磁器組成物は、 Al_2O_3 を含む第7副成分をさらに有することが好ましい。

前記主成分100モルに対する前記第7副成分の比率は、好ましくは0~4モル(0モルを除く)、より好ましくは0~3.5モル(0モルを除く)である。 10

【0065】

第7副成分は、IR温度依存性およびTc-bias特性改善の効果を示すが、第7副成分の含有量が少なすぎると、IR温度依存性およびTc-bias特性を改善する効果が不十分であり、逆に多すぎると容量温度特性が悪化する傾向にある。

【0066】

本明細書では、主成分及び各副成分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。但し、各副成分の上記比率は、各副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。 20

【0067】

なお、Sr、Zr及びSnの少なくとも1種が、ペロブスカイト構造を構成する主成分中のBaまたはTiを置換している場合、キュリー温度が低温側にシフトするため、125以上での容量温度特性が悪くなる。このため、これらの元素を含むBaTiO₃ [例えば(Ba,Sr)TiO₃]を主成分として用いないことが好ましい。但し、不純物として含有されるレベル(誘電体磁器組成物全体の0.1モル%程度以下)であれば、特に問題はない。

【0068】

本発明の誘電体磁器組成物の平均結晶粒径は、特に限定されず、誘電体層の厚さなどに応じて例えば0.1~3μmの範囲から適宜決定すればよい。容量温度特性は、誘電体層が薄いほど悪化し、また、平均結晶粒径を小さくするほど悪化する傾向にある。このため、本発明の誘電体磁器組成物は、平均結晶粒径を小さくする必要がある場合に、具体的には、平均結晶粒径が0.1~0.5μmである場合に特に有効である。また、平均結晶粒径を小さくすれば、IR寿命が長くなり、また、直流電界下での容量の経時変化が少なくなるため、この点からも平均結晶粒径は上記のように小さいことが好ましい。 30

【0069】

本発明の誘電体磁器組成物のキュリー温度(強誘電体から常誘電体への相転移温度)は、組成を選択することにより変更することができるが、X8R特性を満足するためには、好ましくは120以上、より好ましくは123以上とする。なお、キュリー温度は、DSC(示差走査熱量測定)などによって測定することができる。 40

【0070】

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、80以上、特に125~150の環境下で使用される機器用電子部品として用いて好適である。そして、このような温度範囲において、容量の温度特性がEIA規格のR特性を満足し、さらに、X8R特性も満足する。また、EIA規格のX7R特性(-55~125、C/C=±15%以内)も同時に満足することが可能である。

積層セラミックコンデンサでは、誘電体層に、通常、0.02V/μm以上、特に0.2V/μm以上、さらには0.5V/μm以上、一般に5V/μm程度以下の交流電界と、これに重畳して5V/μm以下の直流電界とが加えられるが、このような電界が加わっても、容量の温度特性は安定している。 50

【0071】

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、誘電体層2の厚みは、好ましくは4.5 μm 以下、より好ましくは3.0 μm 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、高い誘電率を有しつつ、所定の容量温度特性を満足し、しかも容量ばらつきが改善されている。

【0072】

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、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及び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。内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5~5 μm 、特に0.5~2.5 μm 程度であることが好ましい。

【0073】

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、10~50 μm 程度であることが好ましい。

【0074】

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、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。

【0075】

まず、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体磁器組成物粉末を準備し、これを塗料化して、誘電体層用ペーストを調整する。

【0076】

誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物粉末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。

【0077】

誘電体磁器組成物粉末としては、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。誘電体磁器組成物粉末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。

塗料化する前の状態で、誘電体磁器組成物粉末の粒径は、通常、平均粒径0.1~3 μm 程度である。

【0078】

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。また、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。

【0079】

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、例えば、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。

【0080】

内部電極層用ペーストは、上記した各種誘電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼

10

20

30

40

50

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。

外部電極用ペーストは、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。

【0081】

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、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。

【0082】

印刷法を用いる場合、誘電体層用ペースト及び内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、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。

【0083】

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た後、これらを積層してグリーンチップとする。

【0084】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、内部電極層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、脱バインダ雰囲気中の酸素分圧を $10^{-4.5} \sim 10^5$ Paとすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、脱バインダ効果が低下する。また酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0085】

また、それ以外の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、より好ましくは10～100 / 時間、保持温度を好ましくは180～400、より好ましくは200～350、温度保持時間を好ましくは0.5～2.4時間、より好ましくは2～20時間とする。また、焼成雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とすることが好ましく、還元性雰囲気における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好ましい。

【0086】

グリーンチップ焼成時の雰囲気は、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、 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ Paとすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0087】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400、より好ましくは1200～1380、さらに好ましくは1260～1360である。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、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が生じやすくなる。

【0088】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは50～500 / 時間、より好ましくは200～300 / 時間、温度保持時間を好ましくは0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を好ましくは50～500 / 時間、より好ましくは200～300 / 時間とする。また、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好ましい。

【0089】

還元性雰囲気中で焼成した場合、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寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

10

20

30

40

50

【0090】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、0.1 Pa以上、特に0.1～10 Paとすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0091】

アニールの際の保持温度は、1100 以下、特に500～1100 とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となるので、IRが低く、また、IR寿命が短くなりやすい。一方、保持温度が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化して容量が低下するだけでなく、内部電極層が誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性の悪化、IRの低下、IR寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程及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。

10

【0092】

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2～10時間、冷却速度を好ましくは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N₂ ガス等を用いることが好ましい。

【0093】

上記した脱バインダ処理、焼成及びアニールにおいて、N₂ ガスや混合ガス等を加湿するには、例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。

20

【0094】

脱バインダ処理、焼成及びアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再びN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、N₂ ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加湿したN₂ ガス雰囲気としてもよい。

30

【0095】

上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例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印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂ とH₂ との混合ガス中で600～800 にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。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。

このようにして製造された本発明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。

40

【0096】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこう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なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0097】

たとえば、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】

50

【0098】

次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0099】

実施例1

まず、誘電体材料を作製するための出発原料として、それぞれ平均粒径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の主成分原料(BaTiO_3)、第1~3, 4a, 4b, 5~7副成分原料を用意した。MgO及びMnOの原料には炭酸塩(第1副成分: MgCO_3 、第6副成分: MnCO_3)を用い、他の原料には酸化物(第2副成分:($\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}$) SiO_3 、第3副成分: V_2O_5 、第4a副成分: Yb_2O_3 、第4b副成分: Y_2O_3 、第5副成分:BZまたはCZ、第7副成分: Al_2O_3)を用いた。 10

【0100】

第2副成分である($\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}$) SiO_3 は、 BaCO_3 、 CaCO_3 及び SiO_2 をボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、 1150°C で空气中で焼成し、さらに、ボールミルにより100時間湿式粉砕することにより製造した。

【0101】

第5副成分であるBZは、 BaCO_3 及び ZrO_2 をボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、 1150°C にて空气中で焼成し、さらにボールミルにより24時間湿式粉砕することにより製造した。CZについては、 BaCO_3 を CaCO_3 に代えた以外は、同様にして製造した。 20

【0102】

なお、主成分である BaTiO_3 は、 BaCO_3 及び TiO_2 をそれぞれ秤量し、ボールミルを用いて約16時間湿式混合し、これを乾燥したのち、 1100°C の温度で空气中にて焼成したものをボールミルにより約16時間湿式粉砕して作製したのものを用いても同様の特性が得られた。また、主成分である BaTiO_3 は、水熱合成粉、碲酸塩法などによって作製されたものを用いても同様の特性が得られた。

【0103】

これらの原料を、焼成後の組成が、主成分である BaTiO_3 100モルに対して、第1副成分:0.37モル、第2副成分:2.9モル、第3副成分:0.1モル、第4a副成分:Yb換算で2.19モル(Yb_2O_3 換算で1.095モル)、第4b副成分:Y換算で2.4モル(Y_2O_3 換算で1.2モル)、第5副成分:表1参照、第6副成分:0.15モル、第7副成分:1モル、となるように配合して、ボールミルにより16時湿式混合し、乾燥させて誘電体材料とした。 30

次いで、得られた乾燥後の誘電体原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、酢酸エチル100重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、トルエン4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。

【0104】

次いで、平均粒径 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ のNi粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)40重量部と、ブチルカルビトール10重量部とを3本ロールにより混練してペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。 40

【0105】

次いで、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のCu粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)35重量部及びブチルカルビトール7重量部とを混練してペースト化し、外部電極用ペーストを得た。

【0106】

次いで、上記誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上に、厚さ $4.5 \mu\text{m}$ の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たのち、PETフィルムからグリーンシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート(内部電極層用ペーストを印刷しないもの)とを積層、圧着して、グリーンチップを得た 50

。内部電極を有するシートの積層数は4層とした。

【0107】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成及びアニールを行って、積層セラミック焼成体を得た。

【0108】

脱バインダ処理は、昇温時間15 / 時間、保持温度280 、保持時間2時間、空気雰囲気の中で行った。

【0109】

焼成は、昇温速度200 / 時間、保持温度1260 ~ 1340 、保持時間2時間、冷却速度300 / 時間、加湿した $N_2 + H_2$ 混合ガス雰囲気(酸素分圧は 10^{-6} Pa)の条件で行った。

10

【0110】

アニールは、保持温度1200 、温度保持時間2時間、冷却速度300 / 時間、窒素雰囲気の中で行った。なお、脱バインダ処理及び焼成の際の雰囲気ガスの加湿には、水温を35 としたウェッターを用いた。

【0111】

次いで、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のち、外部電極用ペーストを端面に転写し、加湿した $N_2 + H_2$ 雰囲気中において、800 にて10分間焼成して外部電極を形成し、図1に示される構成の積層セラミックコンデンサのサンプルを得た。

20

【0112】

このようにして得られた各サンプルのサイズは、3.2 mm x 1.6 mm x 0.6 mm であり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4、その厚さは3.5 μ m であり、内部電極層の厚さは1.0 μ m であった。

【0113】

得られたコンデンササンプルに対して、容量温度特性(Tc)、IR温度依存性及び抗折強度を評価した。結果を表1に示す。

【0114】

容量温度特性(Tc)は、得られたサンプルに対し、-55 ~ 150 の温度範囲で静電容量を測定した。静電容量の測定にはデジタルLCRメータ(YHP製4274A)を用い、周波数1 kHz、入力信号レベル1 V rms の条件下で測定した。そして、これらの温度範囲で最も容量温度特性が悪くなる150 の温度環境下での静電容量の変化率(C/C 。単位は%)を算出し、XR特性(-55 ~ 150 、 $C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足するかどうかを調べ、満足するものを、満足しないものをxとした。

30

【0115】

IR温度依存性(IR桁落ち)は、得られたコンデンサ試料の150 における絶縁抵抗 IR_{150} と、25 における絶縁抵抗 IR_{25} とを測定し、下記式(1)で示される桁落ちを算出して評価した。本実施例においては、-2.00 以上を良好とした。

【0116】

$$\log (IR_{150} / IR_{25}) \dots \text{式(1)}$$

40

なお、各温度での絶縁抵抗の測定には、温度可変IR測定器を用い、測定電圧7.0 V / μ m、電圧印加時間60 sで測定した。

【0117】

抗折強度は、次に示す方法で作製された抗折強度測定用の試料を用いて3点曲げ法により測定した。

【0118】

上記と同様にして得られた乾燥後の誘電体原料に、バインダとしてのポリビニルアルコールを0.05重量%添加し、顆粒状になるようにバインダと誘電体原料とを混合した。上記顆粒状の誘電体組成物を3 g 秤量し、長さ35 mm、縦5 mm、横5 mmになるように棒状にプレス成形した。この成形体を、焼成温度300 / 時間、保持温度800 、

50

保持時間 2 時間、空気及び加湿した窒素ガス雰囲気 (1 P a) の条件で脱バインダ処理を行った。次いで、この成形体を、昇温速度 2 0 0 / 時間にて 1 2 8 0 ~ 1 3 7 0 、保持時間 2 時間、冷却速度 3 0 0 / 時間、加湿した窒素ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気 (1 0⁻⁴ P a) の条件で焼成し、長さが約 3 0 m m、縦横が約 4 . 5 m m の焼成体を得た。また、この焼成体を、保持時間 9 0 0 、保持時間 9 時間、冷却速度 3 0 0 / 時間、加湿した窒素ガス雰囲気 (1 P a) の条件でアニール処理した。なお、それぞれの雰囲気ガスの加湿にはウェッターを用い、水温は 3 5 とした。こうして得られた角柱状セラミックス焼結体試料を、長さ 3 5 m m、縦 3 m m、横 3 m m に鏡面研磨加工した。これを抗折強度測定用の試料とした。

【 0 1 1 9 】

本実施例においては、抗折強度が 1 0 k g f / m m² 以上となった試料を良好と判断した。

【 0 1 2 0 】

なお、得られたコンデンササンプルに対して、比誘電率 ()、誘電損失 (t a n)、直流電界下での I R 寿命、直流絶縁破壊強度、D C バイアス特性 (誘電率の直流電圧印加依存性)、T C バイアスも併せて評価した。

【 0 1 2 1 】

比誘電率 () は、コンデンササンプルに対し、基準温度 2 5 において、デジタル L C R メータ (Y H P 社製 4 2 7 4 A) にて、周波数 1 k H z , 入力信号レベル (測定電圧) 1 . 0 V r m s の条件下で測定された静電容量から算出した (単位なし)。その結果、

【 0 1 2 2 】

誘電損失 (t a n) は、コンデンサのサンプルに対し、基準温度 2 5 において、デジタル L C R メータ (Y H P 社製 4 2 7 4 A) にて、周波数 1 k H z , 入力信号レベル (測定電圧) 1 . 0 V r m s の条件下で測定した。その結果、いずれのサンプルも 1 0 % 以下と良好な結果が得られた。

【 0 1 2 3 】

直流電界下での I R 寿命は、コンデンサのサンプルに対し、2 0 0 にて 1 0 V / μ m の電界下で加速試験を行い、絶縁抵抗が 1 M 以下になるまでの時間を寿命時間として算出した。その結果、いずれのサンプルも 1 0 時間以上と良好な結果が得られた。

【 0 1 2 4 】

直流絶縁破壊強度は、コンデンササンプルに対し、直流電圧を 1 0 0 V / s e c . の昇温速度で印加し、1 0 0 m A の漏洩電流を検知した時の電圧 (直流破壊電圧 V B、単位は V / μ m) を測定し、その平均値を算出した。その結果、いずれのサンプルも 1 0 0 V / μ m 以上と良好な結果が得られた。

【 0 1 2 5 】

D C バイアス特性は、コンデンサのサンプルに対し、一定温度 (2 5) において、各サンプルに徐々に直流電圧をかけていった場合の静電容量の変化 (C / C) を測定し、プロットした結果、いずれのサンプルでも、高い電圧をかけても静電容量が減少しにくく、安定した D C バイアス特性を有することが確認された。

【 0 1 2 6 】

T C バイアスは、得られたサンプルを、デジタル L C R メータ (Y H P 製 4 2 7 4 A) にて、1 k H z , 1 V r m s , 7 . 0 V / μ m のバイアス電圧 (直流電圧) で - 5 5 から 1 5 0 まで温度を変化させて測定し、2 5 のバイアス電圧無印加中の測定値からの静電容量の変化率を算出して評価した。なお、静電容量の測定には L C R メータを用い、周波数 1 k H z、入力信号レベル 1 V r m s の条件下で測定した。その結果、いずれのサンプルも - 4 0 % 以上と良好だった。特に第 7 副成分 (A l₂ O₃) を含むため、本特性に優れていた。

10

20

30

40

【表 1】
表 1

試料		第5副成分		温度特性		IR温度依存性	抗折強度 kgf/mm ²
		種類	含有量 [mol]	容量変化率 150°C [%]	X8R		
1	比較例	CZ	1.5	-10.3	○	-1.88	9.5
2	比較例	BZ	0	-9.9	○	-2.10	9.0
3	比較例	BZ	0.4	-10.1	○	-2.01	9.9
4	実施例	BZ	0.5	-10.4	○	-1.88	10.2
5	実施例	BZ	1	-11.1	○	-1.80	11.2
6	実施例	BZ	1.5	-12.3	○	-1.78	12.4
7	実施例	BZ	3	-13.6	○	-1.65	15.0
8	実施例	BZ	5	-14.6	○	-1.50	16.2
9	比較例	BZ	5.5	-16.1	×	-1.45	16.5

CZ…CaZrO₃

BZ…BaZrO₃

10

20

【0127】

表 1 に示すように、第 5 副成分として CZ を用いると、含有量が適正でも、強度が低下する（試料 1）。第 5 副成分として CZ の代わりに BZ を用いても、含有量が少なすぎると（試料 2, 3）、X8R 特性を満足し、IR 温度依存性は良好であるものの、強度が不十分である。一方、BZ の含有量が多すぎると（試料 9）、IR 温度依存性や強度は改善されているものの X8R 特性を満足できない。これに対し、第 5 副成分として BZ を用い、かつ含有量を適正範囲にすることで（試料 4 ~ 8）、X8R 特性を満足し、IR 温度依存性が良好であるとともに、強度を高めることができることを確認できた。

【0128】

実施例 2

第 5 副成分の種類及び含有量を、表 2 ~ 4 のように変化させた以外は、実施例 1 と同様にコンデンササンプルを作製し、同様の評価をした。

30

【表 2】

表 2

試料 番号		第5副成分		温度特性		IR温度依 存性	抗折強度 kgf/mm ²
		種類	含有量 [mol]	容量変化率 150°C [%]	X8R		
1	比較例	CZ	1.5	-10.3	○	-1.88	9.5
11	比較例	SZ	0	-9.9	○	-2.10	9.0
12	比較例	SZ	0.4	-10.3	○	-2.03	9.8
13	実施例	SZ	0.5	-10.8	○	-1.91	10.1
14	実施例	SZ	1	-12	○	-1.85	11.0
15	実施例	SZ	1.5	-12.5	○	-1.81	11.9
16	実施例	SZ	3	-13.8	○	-1.69	14.6
17	実施例	SZ	5	-14.9	○	-1.61	15.8
18	比較例	SZ	5.5	-16.8	×	-1.52	16.0

CZ…CaZrO₃SZ…SrZrO₃

10

20

【0129】

表 2 に示すように、第 5 副成分を S Z に変えても、実施例 1 の B Z と同様の効果が得られることが確認できる。

【表 3】

表 3

試料 番号		第5副成分		温度特性		IR温度依 存性	抗折強度 kgf/mm ²
		種類	含有量 [mol]	容量変化率 150°C [%]	X8R		
5	実施例	BZ	1	-11.1	○	-1.80	11.2
21	実施例	BZ+SZ	0.7+0.3	-11.3	○	-1.75	12.1
22	実施例	BZ+SZ	0.5+0.5	-11.5	○	-1.69	13.4
23	実施例	BZ+SZ	0.2+0.8	-11.8	○	-1.73	13.4
14	実施例	SZ	1	-12	○	-1.85	11.0

BZ…BaZrO₃SZ…SrZrO₃

30

40

【0130】

表 3 に示すように、第 5 副成分を B Z と S Z の複合形式に変えても、合計添加量が適正であれば、B Z 単独で添加した場合と同様の効果が得られることが確認できる。特に、試料 22 のように、B Z と S Z の比が 1 : 1 の場合には、X 8 R 特性と、I R 温度依存性と、強度とのバランスが適正となり、より一層好ましいことが確認できた。

【表 4】

表 4

試料番号		第5副成分		温度特性		IR温度依存性	抗折強度 kgf/mm ²
		種類	含有量 [mol]	容量変化率 150°C [%]	X8R		
22	実施例	BZ+SZ	0.5+0.5	-11.5	○	-1.69	13.4
31	実施例	BZ+SZ+CZ	0.5+0.5+0.5	-12	○	-1.64	13.5
32	実施例	BZ+SZ+CZ	0.5+0.5+1.5	-13.4	○	-1.62	14.1
33	実施例	BZ+SZ+CZ	0.5+0.5+4.0	-14.5	○	-1.59	14.6
34	比較例	BZ+SZ+CZ	0.5+0.5+4.5	-15.6	×	-1.55	15.7

CZ…CaZrO₃BZ…BaZrO₃SZ…SrZrO₃

【0131】

表 4 に示すように、第 5 副成分を B Z と S Z と C Z の複合形式に変えても、合計添加量及び C Z 添加量が適正であれば、B Z 単独で添加した場合と同様の効果が得られることが確認できる。

【0132】

実施例 3

第 7 副成分：A l₂ O₃ を除いた以外は、実施例 1 と同様にして誘電体原料を作製し、かつ実施例 1 と同様にコンデンササンプルを作製し、同様の評価をした。結果を表 5 に示す。

【表 5】

表 5

Alなし

試料		第5副成分		温度特性		IR温度依存性	抗折強度 kgf/mm ²
		種類	含有量 [mol]	容量変化率 150°C [%]	X8R		
41	比較例	CZ	1.5	-9.5	○	-2.31	9.6
42	比較例	BZ	0	-10.1	○	-2.12	9.1
43	比較例	BZ	0.4	-10.5	○	-2.03	10.0
44	実施例	BZ	0.5	-10.9	○	-1.99	10.5
45	実施例	BZ	1	-11.4	○	-1.85	11.4
46	実施例	BZ	1.5	-12	○	-1.81	12.6
47	実施例	BZ	3	-12.6	○	-1.71	15.8
48	実施例	BZ	5	-14.9	○	-1.67	16.8
49	比較例	BZ	5.5	-16.7	×	-1.60	17.0

CZ…CaZrO₃BZ…BaZrO₃

【0133】

表 5 に示すように、第 7 副成分を除いても、実施例 1 とほぼ同様の結果が得られていることが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 4 】

実施例 4

第 5 副成分の種類を B Z から M Z に代えた以外は、実施例 1 と同様にコンデンササンプルを作製し、同様の評価をした。その結果、実施例 1 と同様の効果が得られた。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 3 5 】

【 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。

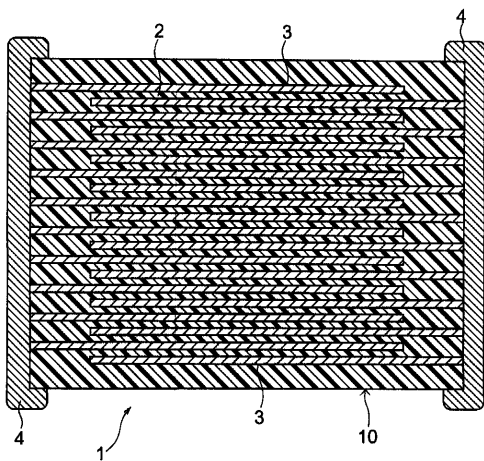
【 符号の説明 】

【 0 1 3 6 】

- 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
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極

10

【 図 1 】

図 1

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 陽

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AA11 AA12 AA13
AA16 AA17 AA18 AA19 AA28 AA29 AA30 BA09 BA20 CA07
CA08 GA01 GA02 GA03 GA07 GA08 GA10 GA11 GA13
5E001 AB03 AE02 AE03 AE04
5E082 AB03 BC15 EE04 EE23 EE35 FF05 FG26 FG27 FG54 PP03
5G303 AA01 AB01 AB06 AB11 BA12 CA01 CB01 CB02 CB03 CB06
CB10 CB16 CB17 CB18 CB30 CB32 CB35 CB36 CB37 CB39
CB40 CB41 CB43