

(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2004-323315

(P2004-323315A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/46	CO4B 35/46 D	4G031
HO1B 3/12	CO4B 35/46 G	5E001
HO1G 4/12	HO1B 3/12 303	5G303
	HO1B 3/12 318Z	
	HO1G 4/12 358	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-121275 (P2003-121275)	(71) 出願人	000134257 NECトーキン株式会社 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(22) 出願日	平成15年4月25日 (2003.4.25)	(71) 出願人	000239736 NECトーキンセラミクス株式会社 兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地
		(72) 発明者	伊藤 伸二 兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 エヌイーシートーキンセラミクス株式会社内
		(72) 発明者	相澤 周二 兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 エヌイーシートーキンセラミクス株式会社内
		(72) 発明者	水戸岡 豊 兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 エヌイーシートーキンセラミクス株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物及びその製造方法並びにそれを用いた積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】比誘電率が2500以上で静電容量の温度依存性が小さく、加えて静電容量の直流バイアス依存性も小さく、鉛を含まない誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 $(1 - x - y) Ba TiO_2 + x (Bi_{0.5} Na_{0.5}) TiO_3 + y BiFeO_3$ (但し $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $1.000 \leq 1.004$) を100molとしたときに対する副成分の割合を、MgOが1~4mol、 Er_2O_3 が1~4mol、BaOとCaOの合計が1~5mol、MnOが0.1~0.5mol、 SiO_2 が1~5molの範囲とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

$(1-x-y)BaTiO_2 + x(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + yBiFeO_3$ (但し $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $1.000 \leq 1.004$) の組成系を主成分とし、副成分として MgO 、 Er_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MnO 、 SiO_2 の少なくとも一種を含有することを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】

前記主成分を 100 mol としたとき、前記 MgO が $1 \sim 4\text{ mol}$ 、前記 Er_2O_3 が $1 \sim 4\text{ mol}$ 、前記 BaO と前記 CaO の合計が $1 \sim 5\text{ mol}$ 、前記 MnO が $0.1 \sim 0.5\text{ mol}$ 、前記 SiO_2 が $1 \sim 5\text{ mol}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器組成物。

10

【請求項3】

$BaTiO_2 + (1.000 \sim 1.004)$ 粉末と前記副成分の少なくとも一種の原料粉末とを混合した第1の混合粉の熱処理を行う工程と、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ の組成になるように原料粉末をあらかじめ混合した第2の混合粉の熱処理を行う工程と、 $BiFeO_3$ の組成になるように原料粉末をあらかじめ混合した第3の混合粉の熱処理を行う工程と、熱処理した前記第1の混合粉に対し、それぞれに熱処理した前記第2の混合粉、前記第3の混合粉のうち少なくとも一方の混合粉及び前記副成分のうち少なくとも一種を混合する工程を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

20

【請求項4】

請求項1又は2記載の誘電体磁器組成物からなる誘電体層を有する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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体磁器組成物及びその製造方法並びにそれを用いた積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサは、厚さ数 μm ~ 数十 μm の誘電体シートに、内部電極ペーストを印刷したものを複数枚積層し、加圧成形して一体焼成した後に、外部電極が付加された構造になっている。誘電体シートに用いられる誘電体としては、鉛を主成分とする複合型ペロブスカイト組成物と、チタン酸バリウムを主成分として希土類金属や遷移金属酸化物などを添加する組成物とに大別される。鉛を含む磁器組成物を積層セラミックコンデンサに使用する場合、チタン酸バリウム系に比べて比誘電率が大きいこと静電容量を大きくできる、また、静電容量の直流バイアス電圧依存性が小さくなるコンデンサを製造できるという特長がある。

30

【0003】

しかしながら、鉛を含む磁器組成物は静電容量の温度依存性が大きいことや、内部電極として用いる導電性金属粉末のパラジウム、銀 - パラジウム、白金などの貴金属が高価であること、さらには環境問題への悪影響を懸念する声の高まりなどから、近年では静電容量の温度依存性が小さく、有害性が低く、安価なニッケルやニッケル合金を内部電極として用いることが可能な、チタン酸バリウムを主成分とする磁器組成物が主流となっている。加えて、鉛系磁器組成物に対して、比誘電率が小さい欠点を補うことができるほど、セラミックグリーンシートの薄層技術がチタン酸バリウム系の磁器組成物において発展したことにより、チタン酸バリウム系の積層セラミックコンデンサにおいても大容量が得られるようになってきている。積層枚数の増加が、卑金属と貴金属の内部電極のコスト差をさらに拡大し、積層セラミックコンデンサの誘電体磁器組成物として鉛を使用しない動きをさらに加速させている。

40

50

【0004】

しかしながら、チタン酸バリウムが強誘電性を示すことに起因して、鉛系材料に比較して静電容量の直流バイアス特性が著しく悪くなるという問題がある。加えて、比誘電率が小さいことを補うために誘電体層を薄くすることで、誘電体層の単位厚さあたりに印加される電圧が更に大きくなり、ますます静電容量の直流バイアス特性を悪化させる問題がある。

【0005】

また、卑金属のニッケルやニッケル合金などを内部電極として用いる場合、ニッケルが酸化するのを防ぐために非酸化性雰囲気での脱バインダ、焼結が必要であるため、窒素、水素ガスを用いることで焼結におけるガスのコストが大きくなる。特に、内部電極の積層数が少ない場合、非酸化性雰囲気を作り出すためのガスのコストが、貴金属の内部電極に対するコストメリットよりも高くなる場合がある。そのため、内部電極の積層数が少ない積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体としてはチタン酸バリウム系の材料を用い、内部電極としては大気焼成が可能な、銀 - パラジウム、パラジウム、白金などの貴金属を用いる場合がある。しかしながら、従来のチタン酸バリウム系の磁器組成物は比誘電率が小さいため、積層数が少ないと鉛系を用いた磁器組成物の静電容量を超えることができない問題がある。ここで、静電容量を増加するために誘電体厚みを薄くすると、バイアス特性が劣化する問題があり、一方、積層数を増加すればコスト増加になるだけでなく、積層セラミックコンデンサの小型化にも支障が生じる問題がある。

10

【0006】

これらの理由から、鉛を一切含まず、比誘電率が大きく、比誘電率の温度依存性及びバイアス依存性が小さい誘電体磁器材料が望まれていた。

20

【0007】

バイアス特性の改善要求に対しては、特許文献1に開示されているような鉛系複合ペロブスカイトの磁器組成物が多いが、この場合、比誘電率の温度依存性が大きい。非鉛系の磁器組成物においても、バイアス特性を重視したものについては特許文献2に開示されているように、比誘電率は大きい、比誘電率の温度依存性が大きいものになっている。EIA規格X7R特性(-55 から +125 の温度範囲において容量変化率が±15%以内)を満足する程度に比誘電率の温度依存性が小さく、鉛を含まない誘電体磁器としては、特許文献3に開示されているBaTiO₃ + R₂O₃ + BaZrO₃ + MnO系がある。しかし、これらの組成系における比誘電率は2500未満と低く、大容量の積層セラミックコンデンサを製造する場合、十分な電気特性とは言えなかった。

30

【0008】

【特許文献1】

特開平5 - 024915号公報

【特許文献2】

特開平9 - 25162号公報

【特許文献3】

特開平11 - 92222号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたもので、具体的には、比誘電率が2500以上で静電容量の温度依存性が小さく、加えて静電容量の直流バイアス依存性も小さく、鉛を含まない誘電体磁器組成物及びその製造方法を提供すること、また、それを用いた積層セラミックコンデンサを提供することを目的とする。

40

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、以下の手段を講じることを特徴とするものである。

【0011】

50

(1) 積層セラミックコンデンサの誘電体磁器組成物は $(1 - x - y) \text{BaTiO}_2 + x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + y\text{BiFeO}_3$ (但し $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $1.000 \leq 1.004$) の組成系を主成分とし、副成分として MgO 、 Er_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MnO 、 SiO_2 の少なくとも一種を含有することを特徴とするものである。

【0012】

(2) 積層セラミックコンデンサの誘電体磁器組成物は $(1 - x - y) \text{BaTiO}_2 + x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + y\text{BiFeO}_3$ (但し $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $1.000 \leq 1.004$) を 100 mol としたときに対する副成分の割合が、 MgO が $1 \sim 4 \text{ mol}$ 、 Er_2O_3 が $1 \sim 4 \text{ mol}$ 、 BaO と CaO の合計が $1 \sim 5 \text{ mol}$ 、 MnO が $0.1 \sim 0.5 \text{ mol}$ 、 SiO_2 が $1 \sim 5 \text{ mol}$ の範囲にあることを特徴とするものである。

10

【0013】

(3) 上記(1)、(2)記載の誘電体磁器組成物の製造方法としては、 BaTiO_2 粉末と、 MgO 、 Er_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MnO 、 SiO_2 の少なくとも一種の原料粉末とを混合した第1の混合粉の熱処理を行う工程と、組成 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ になるように原料粉末をあらかじめ混合した第2の混合粉の熱処理を行う工程と、組成 BiFeO_3 になるように原料粉末をあらかじめ混合した第3の混合粉の熱処理を行う工程と、熱処理した前記第1の混合粉に対し、それぞれに熱処理した第2の混合粉、第3の混合粉のうち少なくとも一方の混合粉及び、副成分 MgO 、 Er_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MnO 、 SiO_2 のうち少なくとも一種を混合する工程を含むことを特徴とするものである。

20

【0014】

即ち、本発明は、 $(1 - x - y) \text{BaTiO}_2 + x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + y\text{BiFeO}_3$ (但し $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $1.000 \leq 1.004$) の組成系を主成分とし、副成分として MgO 、 Er_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MnO 、 SiO_2 の少なくとも一種を含有することを特徴とする誘電体磁器組成物である。

【0015】

又、本発明は、前記主成分を 100 mol としたとき、前記 MgO が $1 \sim 4 \text{ mol}$ 、前記 Er_2O_3 が $1 \sim 4 \text{ mol}$ 、前記 BaO と前記 CaO の合計が $1 \sim 5 \text{ mol}$ 、前記 MnO が $0.1 \sim 0.5 \text{ mol}$ 、前記 SiO_2 が $1 \sim 5 \text{ mol}$ の範囲にあることを特徴とする上記の誘電体磁器組成物である。

30

【0016】

又、本発明は、 $\text{BaTiO}_2 + (1.000 \leq 1.004)$ 粉末と前記副成分の少なくとも一種の原料粉末とを混合した第1の混合粉の熱処理を行う工程と、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ の組成になるように原料粉末をあらかじめ混合した第2の混合粉の熱処理を行う工程と、 BiFeO_3 の組成になるように原料粉末をあらかじめ混合した第3の混合粉の熱処理を行う工程と、熱処理した前記第1の混合粉に対し、それぞれに熱処理した前記第2の混合粉、前記第3の混合粉のうち少なくとも一方の混合粉及び前記副成分のうち少なくとも一種を混合する工程を含むことを特徴とする上記の誘電体磁器組成物の製造方法である。

40

【0017】

又、本発明は、上記の誘電体磁器組成物からなる誘電体層を有することを特徴とする積層セラミックコンデンサである。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を上げ、本発明の誘電体磁器組成物とそれを用いた積層セラミックコンデンサについて詳細に説明する。

【0019】

50

(実施の形態1)

($1-x-y$)BaTiO₂ + x (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ + y BiFeO₃の組成比で表される組成系において、 $y=0$ とした2成分を主成分とする誘電体磁器組成物の作製において、BaTiO₂ + の組成式で表されるチタン酸バリウムは、水熱合成法により平均粒径が0.3μmのものを準備した。一方、(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃については、出発原料として市販のBi₂O₃、Na₂CO₃、TiO₂と、さらにSiO₂とをそれぞれモル換算比で1.00:1.00:4.00:0.05の割合でボールミルにて湿式混合、乾燥、乾式粉碎して混合粉(B1)とし、この混合粉(B1)を約800℃で予焼したものを準備した。副成分のMgO、Er₂O₃、BaO、CaO、MnO、SiO₂原料としては、市販の試薬Mg(OH)₂、Er₂O₃、BaCO₃、CaCO₃、MnCO₃、SiO₂を用いた。ここで、SiO₂の添加は、(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃の系の耐還元性を高めることを目的としたものであり、Bi₂O₃、Na₂CO₃、TiO₂、SiO₂の混合比は本実施の形態に限定するものではない。

10

【0020】

まず、BaTiO₂ + とMgO、Er₂O₃をボールミルで湿式混合し、ろ過、乾燥、乾式混合をして混合粉(A1)を得た。この混合粉(A1)を大気中において1100℃で予焼して乾式粉碎したものと、混合粉(B1)を予焼した(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃とSiO₂からなる粉末、副成分のBaO、CaO、MnO、SiO₂を配合したものを湿式混合し、ろ過、乾燥、乾式粉碎をして磁器組成物を得た。ここで、副成分の混合順序は本実施の形態に限定するものではなく、予焼段階で混合する副成分に応じて予焼条件を選択すればよい。

20

【0021】

上記の製造方法に従って、($1-x$)BaTiO₂ + x (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃の組成式で表される2成分系を100molとしたとき、主成分の組成比 x と副成分MgO、Er₂O₃、BaO+CaO、MnO、SiO₂のそれぞれの割合の磁器組成物を得た。

【0022】

(実施の形態2)

($1-x-y$)BaTiO₂ + x (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ + y BiFeO₃の3成分を主成分とする誘電体磁器の作製において、BaTiO₂ + の組成式で表されるチタン酸バリウムは、水熱合成法により平均粒径が0.3μmのものを準備した。一方、(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃については、出発原料として市販のBi₂O₃、Na₂CO₃、TiO₂とをそれぞれモル換算比で1.00:1.00:4.00の割合でボールミルにて湿式混合、乾燥、乾式粉碎して混合粉(B2)とし、この混合粉(B2)を約800℃で予焼したものを準備した。また、BiFeO₃については、出発原料として市販のBi₂O₃、Fe₂O₃とをそれぞれモル換算比で1.00:1.00の割合でボールミルにて湿式混合、乾燥、乾式粉碎して混合粉(C2)とし、この混合粉(C2)を約800℃で予焼したものを準備した。副成分のMgO、Er₂O₃、MnO、SiO₂の原料としては、市販の試薬Mg(OH)₂、Er₂O₃、MnCO₃、SiO₂を用いた。

30

40

【0023】

まず、BaTiO₂ + と副成分のMgO、Er₂O₃をボールミルで湿式混合し、ろ過、乾燥、乾式混合をして混合粉(A2)を得た。この混合粉(A2)を大気中1100℃で予焼して乾式粉碎したものと、混合粉(B2)及び混合粉(C2)を予焼した(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃及びBiFeO₃と、副成分のMnO、SiO₂を配合したものを湿式混合し、ろ過、乾燥、乾式粉碎をして磁器組成物を得た。ここでも、副成分の混合順序は本実施の形態に限定するものではなく、予焼段階で混合する副成分に応じて予焼条件を選択すればよい。

【0024】

50

(比較例)

$(1 - x - y) \text{BaTiO}_2 + x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + y\text{BiFeO}_3$ の3成分を主成分とする誘電体磁器の作製において、水熱合成法により製造された平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ の BaTiO_2 と、市販の Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Er_2O_3 、 MnCO_3 、 SiO_2 とを同時にボールミルにて湿式混合、乾燥、乾式粉碎したものを約 800°C で予焼して混合粉を得た。

【0025】

上記の製造方法に従って、 $(1 - x - y) \text{BaTiO}_2 + x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + y\text{BiFeO}_3$ の組成式で表される3成分系を 100mol としたとき、主成分の組成比 x 、 y と副成分 MgO 、 Er_2O_3 、 $\text{BaO} + \text{CaO}$ 、 MnO 、 SiO_2 のそれぞれの割合の磁器組成物を得た。 10

【0026】

表1に、得られた磁器組成物(試料1から19)における各副成分 j 、 k 、 l 、 m 、 n の値を示す。試料19の磁器組成物は、試料12と同一組成比である。

【0027】

【表1】

	x	y	α	j	k	l	m	n
試料1	0.1	0	1.000	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料2※	0	0	1.004	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料3	0.01	0	1.004	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料4	0.1	0	1.004	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料5	0.2	0	1.004	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料6※	0.25	0	1.004	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料7※	0.1	0	1.004	0.5	2.0	3.0	0.3	3.0
試料8※	0.1	0	1.004	2.0	0.5	3.0	0.3	3.0
試料9※	0.1	0	1.004	2.0	2.0	0.5	0.3	3.0
試料10※	0.1	0.01	0.99	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料11	0.1	0	1.000	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料12	0.1	0.01	1.000	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料13	0.1	0.05	1.000	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料14※	0.1	0.06	1.000	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料15※	0	0.01	1.000	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0
試料16※	0.1	0.01	1.000	2.0	2.0	3.0	0.05	3.0
試料17※	0.1	0.01	1.000	2.0	2.0	3.0	0.55	3.0
試料18※	0.1	0.01	1.000	2.0	2.0	0.5	0.3	3.0
試料19※	0.1	0.01	1.000	2.0	2.0	3.0	0.3	3.0

※は本発明の請求外

【0028】

次に、試料1から9の磁器組成物に有機溶剤、樹脂などを加えて湿式混合してセラミックスラリーとし、このセラミックスラリーをドクターブレード法にて30 μ mのセラミックグリーンシートに成形した。さらに、このセラミックグリーンシートにNi電極ペーストをパターン印刷した。その後、この電極パターンが印刷されたセラミックグリーンシートを所定数積み重ねて加圧成形し、積層体を得た。

40

【0029】

また、試料10から19に示す磁器組成物に有機溶剤、樹脂などを加えて湿式混合してセラミックスラリーとし、このセラミックスラリーをドクターブレード法にて30 μ mのセラミックグリーンシートに成形した。さらに、このセラミックグリーンシートにPd電極ペーストをパターン印刷した。その後、この電極パターンが印刷されたセラミックグリーンシートを複数枚積み重ねて加圧成形し、積層体を得た。

50

【0030】

次に、試料1から9の磁器組成物から得られた積層体を280の大気中において樹脂を揮発させた後、加湿した水素と窒素の混合ガス雰囲気中、温度1275～1400の範囲で焼成してセラミック焼成体を得た。この焼成体に外部電極として銅ペーストを塗布・焼付けて、本発明の誘電体磁器組成物を誘電層とする、3.2mm×1.6mm×0.8mmの形状を有する積層セラミックコンデンサを得た。

【0031】

また、試料10から18の磁器組成物から得られた積層体を400の大気中において樹脂を揮発させた後、同じく大気中、温度1275～1400の範囲で焼成してセラミック焼成体を得た。この焼成体に外部電極として銀ペーストを塗布・焼付けて、本発明の誘電体磁器を誘電層とする、3.2mm×1.6mm×0.8mmの形状を有する積層セラミックコンデンサを製造した。

10

【0032】

次に、試料19の磁器組成物から得られた積層体を400の大気中において樹脂を揮発させた後、同じく大気中、温度1350で焼成してセラミック焼成体を得た。この焼成体に外部電極として銀ペーストを塗布・焼付けて、本発明の誘電体磁器を誘電層とする、3.2mm×1.6mm×0.8mmの形状を有する積層セラミックコンデンサを製造した。

【0033】

次に、これらの積層セラミックコンデンサの静電容量から得られる換算比誘電率、誘電損失 $\tan \delta$ 、絶縁抵抗 $I R$ 、静電容量のバイアス依存性 C と、静電容量の温度変化率 $T C C$ をそれぞれ測定した。これらの測定結果を表2に示す。表2において、静電容量と誘電損失の測定条件は、20、1kHz、1Vrmsである。また、絶縁抵抗は100Vの直流電圧を1分間印加して絶縁抵抗計を用いて測定したものを $\log(I R)$ で表示したものである。静電容量のバイアス依存性 $T C C$ は、20における静電容量 C_{20} を基準としたときの变化率で、特に静電容量の变化率が正負の最大となった値をそれぞれ示した。また、静電容量のバイアス依存性 C は、20においてバイアス電圧を印加しない状態での静電容量に対して、誘電体の単位膜厚あたり1V/ μm の直流電圧をかけた時の静電容量の变化率を示したものである。

20

【0034】

【表2】

30

	ϵ	Tan δ (%)	Log (IR) (Ω)	TCC min (%)	TCC max (%)	ΔC 1 V/ μ m (%)
試料1	2880	0.9	6.82	-8.8	+7.7	-2.4
試料2※	2104	0.6	7.32	-7.3	+6.8	-3.1
試料3	2657	0.9	7.17	-7.9	+3.9	-2.6
試料4	2867	1.0	7.01	-9.4	+6.1	-2.4
試料5	2985	1.3	6.89	-11.0	+13.8	-2.4
試料6※	半導体					
試料7※	2873	0.7	7.27	-16.2	+20.3	-5.3
試料8※	2801	0.7	7.30	-16.2	+3.3	-5.2
試料9※	半導体					
試料10※	2150	1.1	7.15	-16.9	+18.3	-4.1
試料11	3388	1.0	7.58	-9.9	+8.1	-2.3
試料12	3494	1.2	7.26	-10.3	+8.8	-2.5
試料13	3557	1.5	7.05	-11.5	+10.4	-2.9
試料14※	3902	2.0	6.11	-14.4	+15.1	-4.5
試料15※	2385	1.3	6.29	-5.8	+17.8	-5.4
試料16※	3410	1.2	7.38	-3.9	+18.0	-3.4
試料17※	2474	1.4	7.27	-3.2	+6.3	-2.3
試料18※	3301	0.7	7.30	-6.2	+12.3	-5.2

※は本発明の請求外

【0035】

表2に示すとおり、本発明の請求範囲である磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサ(試料1、3~5)は、比誘電率が2500以上と大きく、温度特性はEIA規格のX7R特性を満足し、静電容量のバイアス依存性も1V/ μ mにおいて3%以下と小さい。また、大気焼成においても(試料11~13)比誘電率が3000以上と大きく、温度特性はEIA規格のX7R特性を満足し、静電容量のバイアス依存性も1V/ μ mにおいて3%以下と小さい。ここで表1に示す誘電体磁器組成物の副成分の組成比h、i、j、k、l、m、nの値は請求項の範囲内における一実施の形態であり、請求項に記載する範囲であれば、それぞれの組成比に適した焼成条件を選択することで、ほぼ同等の電気特性を得ることができる。

【0036】

また、上記比較例(試料19)に基づいて製造された積層セラミックコンデンサを100

10

20

30

40

50

個測定したところ、11個が比誘電率3000以上と大きく、温度特性はEIA規格のX7R特性を満足し、絶縁抵抗 $\log(IR)$ は7.0以上と大きく、静電容量のバイアス依存性も $1V/\mu m$ において3%以下と小さいものが得られた。しかしながら、89個の積層セラミックコンデンサは絶縁抵抗値が小さい、比誘電率が2500以下、温度特性がEIA規格のX7R特性を満足しない、絶縁抵抗 $\log(IR)$ が5.0以下と小さいなどの特性劣化のうち、少なくとも一つ以上の劣化が確認され、安定した積層セラミックコンデンサの電気特性を得ることができなかつた。これは、 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $Mg(OH)_2$ などの原料粉末の一部分が、組成式 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ や組成式 $BiFeO_3$ で表される、ペロブスカイト型結晶構造に配列することができず、 $BaTiO_2$ 、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 、 $BiFeO_3$ の結晶粒界に偏析したことが原因であった。

10

【0037】

ここで、誘電体磁器の、チタン酸バリウム100molに対する主成分比率、副成分の含有量の範囲について、説明する。

【0038】

主成分を表す $(1-x)BaTiO_2 + x(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ の組成系において、 $0.01 < x < 0.2$ としたのは、試料2に示すように x が0.01未満の場合においては十分な比誘電率が得られない。また、 x が0.2を超える場合、試料6に示すとおり、焼成体が半導体化しやすくなり、コンデンサとしての安定した電気特性を得るのが困難になる。

20

【0039】

主成分を表す $(1-x)BaTiO_2 + x(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ の組成系において、 $1.000 < x < 1.004$ としたのは、 x が1.000未満の場合において、還元雰囲気焼成を行うと、焼成体が半導体化しやすくなり、コンデンサとしての安定した電気特性を得るのが困難になる。また、 x が1.000未満の場合において、大気中で焼成を行うと、試料10に示すように比誘電率が2500以下と小さくなり、また、電気特性も非常に不安定になる。 x が1.004を超えると、焼結性が悪くなり、コンデンサとしての安定した特性を得ることが困難になる。

【0040】

副成分である MgO の添加量を $1 < j < 4$ molとしたのは、添加量 j が1mol未満の場合においては、試料7に示すように静電容量の温度依存性が大きくなり、EIA規格のX7R特性を満足するのが困難になる。また、添加量 j が4molを超える場合においては、焼結性が低下しやすくなり、コンデンサとしての安定した特性を得ることが困難になる。

30

【0041】

副成分である Er_2O_3 の添加量を $1 < k < 4$ molとしたのは、添加量 k が1mol未満になる場合においては、試料8に示すように静電容量の温度依存性が大きくなり、EIA規格のX7R特性を満足するのが困難になる。また、添加量 k が4molを超える場合においては、焼結性が低下しやすくなり、コンデンサとしての安定した特性を得ることが困難になる。

40

【0042】

副成分である BaO と CaO の合計の添加量を $1 < l < 5$ molとしたのは、添加量 l が1mol未満の場合、還元雰囲気焼成を行うと、試料9に示すように焼成体が半導体化しやすくなり、安定した電気特性を得るのが困難になる。一方、添加量 l が5molを超える場合においては、焼結性が低下しやすくなり、コンデンサとしての安定した特性を得ることが困難になる。

【0043】

副成分である MnO の添加量を $0.1 < m < 0.5$ molとしたのは、試料16に示すように添加量 m が0.1mol未満になると、ニッケルなどの卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサとして用いた際に、高温域での絶縁抵抗や誘電損失が悪化し、信頼

50

性が低下しやすくなる。また、静電容量の温度依存性が大きくなる。一方、試料 17 に示すように添加量 m が 0.5 mol を越える場合においては、室温の比誘電率が小さくなると同時に、コンデンサの静電容量の経時変化が大きくなる。

【0044】

副成分である SiO_2 の添加量を $1 - n - 5 \text{ mol}$ としたのは、添加量 n が 1 mol 未満になる場合においては、焼結性が低下するため、安定した特性を得ることが困難になる。一方、添加量 n が 5 mol を越えると、比誘電率が低下し、ニッケルなどの卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサとして用いた際に、高温域での絶縁抵抗が低下しやすく、信頼性が低下する。

【0045】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、還元雰囲気中でも還元されずに半導体化しない誘電体磁器を容易に得ることが可能となる。従って、内部電極にニッケルまたはニッケル合金などの卑金属を用いた安価な積層セラミックコンデンサを製造することが可能となる。また、比誘電率が 2500 以上と大きく、温度、直流バイアス、いずれにも依存性が少ないため、広範囲の使用条件下において安定した静電容量を得ることが可能となる。同時に、積層数、即ち内部電極を低減することが可能となるため、より安価な積層セラミックコンデンサを製造することが可能となる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G031 AA01 AA03 AA04 AA06 AA07 AA11 AA19 AA21 AA30 AA35
AA39 BA09 CA01 CA05 CA07 CA08 GA01 GA02 GA09 GA10
GA11
5E001 AB03 AE02 AE03 AE04
5G303 AA01 AB06 AB11 AB20 BA12 CA01 CB03 CB05 CB06 CB13
CB17 CB18 CB20 CB30 CB35 CB43 DA04