

(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2012-206889

(P2012-206889A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/468 (2006.01)	C O 4 B 35/46 D	4 G O 3 1
H O 1 B 3/12 (2006.01)	H O 1 B 3/12 3 O 3	5 E O O 1
H O 1 G 4/12 (2006.01)	H O 1 G 4/12 3 5 8	5 E O 8 2
H O 1 G 4/30 (2006.01)	H O 1 G 4/30 3 O 1 E	5 G 3 O 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2011-73336 (P2011-73336)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成23年3月29日 (2011. 3. 29)		T D K 株式会社
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号
		(74) 代理人	100097180
			弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	佐藤 淳
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K 株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 文昭
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K - E P C 株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物およびセラミック電子部品

(57) 【要約】

【課題】 誘電体層を薄層化した場合であっても、良好な特性を示す誘電体磁器組成物を提供すること。

【解決手段】 チタン酸バリウムからなる主成分を含有し、前記チタン酸バリウム100モルに対して、各元素換算で、Mgの酸化物を1.00～2.50モルと、Mnおよび／またはCrの酸化物を0.01～0.20モルと、V、MoおよびWからなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物を0.03～0.15モルと、R1の酸化物（R1は、Y、およびHoからなる群から選ばれる少なくとも1つである）を0.20～1.50モルと、R2の酸化物（R2は、Eu、GdおよびTbからなる群から選ばれる少なくとも1つである）を0.20～1.50モルと、Siおよび／またはBの酸化物を0.30～1.50モルと、を副成分として含有することを特徴とする誘電体磁器組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン酸バリウムからなる主成分を含有し、
前記チタン酸バリウム 100 モルに対して、各酸化物換算で、
Mg の酸化物を 1.00～2.50 モルと、
Mn および／または Cr の酸化物を 0.01～0.20 モルと、
V、Mo および W からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの酸化物を 0.03～0.15 モルと、
R1 の酸化物（R1 は、Y、および Ho からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである）を 0.20～1.50 モルと、
R2 の酸化物（R2 は、Eu、Gd および Tb からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである）を 0.20～1.50 モルと、
Si および／または B の酸化物を 0.30～1.50 モルと、を副成分として含有する誘電体磁器組成物であって、
前記 R1 の酸化物の $R1_2O_3$ 換算での含有量を α モル、前記 R2 の酸化物の $R2_2O_3$ 換算での含有量を β モルとすると、 $0.25 \leq \beta / (\alpha + \beta) \leq 0.85$ である関係を満足し、
前記誘電体磁器組成物において、A（A は、Ba および Ca から選ばれる少なくとも 1 つである）の含有量と、B（B は、Ti および Zr から選ばれる少なくとも 1 つである）の含有量とが、 $1.000 \leq A/B \leq 1.006$ である関係を満足することを特徴とする誘電体磁器組成物。

10

20

【請求項 2】

前記 R2 が Gd または Tb である請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 3】

前記 R2 が Tb である請求項 2 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物から構成される誘電体層と、電極とを有するセラミック電子部品。

【請求項 5】

前記誘電体層の厚みが 1.0 μm 以下となることを特徴とする請求項 4 に記載のセラミック電子部品。

30

【請求項 6】

前記誘電体層の誘電体粒子の平均粒子径が 0.1～0.3 μm であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のセラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体磁器組成物およびセラミック電子部品に関し、特に誘電体層を薄層化した場合であっても、良好な特性を示す誘電体磁器組成物およびセラミック電子部品に関する。

40

【背景技術】

【0002】

セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサは、小型、高性能、高信頼性の電子部品として広く利用されており、電気機器および電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型かつ高性能化に伴い、積層セラミックコンデンサに対する更なる小型化、高性能化、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

【0003】

このような要求に対し、積層セラミックコンデンサの誘電体層の薄層化および多層化が進められている。しかしながら、誘電体層の薄層化を進めるために、誘電体粒子の粒子径を小さくすると、比誘電率が低下してしまい、所望の特性が得られないという問題があっ

50

た。

【0004】

なお、特許文献1には、チタン酸バリウム結晶粒子およびチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子から構成される誘電体層を有する積層セラミックコンデンサにおいて、チタン酸バリウム結晶粒子およびチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子に対し、2種類の希土類元素およびその他の成分を含有させることが記載されている。そして、この積層セラミックコンデンサは、高い絶縁抵抗を有し、高温負荷試験における時間変化に伴う絶縁抵抗の低下が少ない旨が記載されている。

【0005】

しかしながら、特許文献1の実施例に記載された積層セラミックコンデンサの誘電体層の厚みは2 μm であり、この誘電体層をさらに薄層化した場合、上記の問題を解決できないことが分かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-135638号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、誘電体層を薄層化した場合であっても、良好な特性を示す誘電体磁器組成物、およびセラミック電子部品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明に係る誘電体磁器組成物は、
チタン酸バリウムからなる主成分を含有し、
前記チタン酸バリウム100モルに対して、各酸化物換算で、
Mgの酸化物を1.00～2.50モルと、
Mnおよび／またはCrの酸化物を0.01～0.20モルと、
V、MoおよびWからなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物を0.03～0.1
5モルと、

R1の酸化物（R1は、Y、およびHoからなる群から選ばれる少なくとも1つである）を0.20～1.50モルと、

R2の酸化物（R2は、Eu、GdおよびTbからなる群から選ばれる少なくとも1つである）を0.20～1.50モルと、

Siおよび／またはBの酸化物を0.30～1.50モルと、を副成分として含有する誘電体磁器組成物であって、

前記R1の酸化物の $R1_2O_3$ 換算での含有量を α モル、前記R2の酸化物の $R2_2O_3$ 換算での含有量を β モルとすると、 $0.25 \leq \beta / (\alpha + \beta) \leq 0.85$ である関係を満足し、

前記誘電体磁器組成物において、A（Aは、BaおよびCaから選ばれる少なくとも1つである）の含有量と、B（Bは、TiおよびZrから選ばれる少なくとも1つである）の含有量とが、 $1.000 \leq A/B \leq 1.006$ である関係を満足する。

【0009】

本発明では、主成分および副成分の含有量を上記の範囲内とすることで、主成分であるチタン酸バリウムへの各副成分の金属元素（特にR1およびR2）の固溶状態を制御することができる。その結果、誘電体層を薄層化した場合であっても、種々の特性（たとえば比誘電率、誘電損失、CR積、静電容量の温度特性および高温負荷寿命）が良好な誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0010】

10

20

30

40

50

好ましくは、R 2 が G d または T b であり、更に好ましくは、T b である。R 2 として、上記の元素を用いることで上述した効果をさらに高めることができる。

【0011】

また、本発明に係るセラミック電子部品は、上記のいずれかに記載の誘電体磁器組成物から構成される誘電体層と、電極とを有する。好ましくは、前記誘電体層の厚みが1.0 μm 以下である。好ましくは、前記誘電体層の誘電体粒子の平均粒子径が0.1～0.3 μm である。セラミック電子部品としては、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）チップ型電子部品が例示される。

【図面の簡単な説明】

10

【0012】

【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。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0014】

積層セラミックコンデンサ1

図1に示すように、積層セラミック電子部品の一例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構成のコンデンサ素子本体10を有する。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。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。

20

【0015】

コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、図1に示すように、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよい。

【0016】

誘電体層2

誘電体層2は、本実施形態に係る誘電体磁器組成物から構成されている。本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、主成分として、チタン酸バリウムを有し、後述する副成分を含む。

30

【0017】

本実施形態では、チタン酸バリウムとしては、たとえば組成式 $\text{Ba}_u\text{Ti}_v\text{O}_3$ で表される化合物が例示される。また、本発明において、チタン酸バリウムは、Baの一部をCaに置き換え、Tiの一部をZrに置き換えた、 $\{(\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x)\text{O}\}_u(\text{Ti}_{(1-y)}\text{Zr}_y)_v\text{O}_2$ で表される化合物であってもよい。なお、x、y、u、vは、いずれも任意の範囲であるが、以下の範囲であることが好ましい。

【0018】

上記式中、uとvとの関係は、好ましくは $0.994 \leq u/v \leq 1.006$ である。また、上記式中xはCa原子数を表し、xは、好ましくは $0 \leq x \leq 0.01$ 、より好ましくは $0 \leq x \leq 0.005$ である。本発明においては、必ずしもCaを含まなくてもよい。また、上記式中yはZr原子数を表し、yは、好ましくは $0 \leq y \leq 0.01$ 、より好ましくは $0 \leq y \leq 0.002$ である。本発明においては、必ずしもZrを含まなくてもよい。

40

【0019】

また、ペロブスカイト型結晶構造において、c軸の格子定数とa軸の格子定数との比を示す c/a が、好ましくは1.007以上である。これにより、誘電体粒子の結晶粒子径を小さくした場合であっても、比誘電率の低下が少ない。

【0020】

なお、全ての誘電体粒子の c/a が、上記の範囲を満足している必要はない。すなわち

50

、たとえばチタン酸バリウムの原料粉末中に、 c/a が低い粒子（立方晶系）と c/a が高い粒子（正方晶系）とが共存していてもよく、原料粉末全体として、正方晶性が高く、 c/a が上記の範囲にあればよい。

【0021】

本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、上記の主成分に加え、副成分として、R1の酸化物（R1は、Y、およびHoから選ばれる少なくとも1つである）と、R2の酸化物（R2は、Eu、GdおよびTbから選ばれる少なくとも1つである）と、Mgの酸化物と、Vの酸化物と、Siおよび／またはBの酸化物とからなる成分と、を含有する。

【0022】

R1の酸化物の含有量を α とすると、 α は、チタン酸バリウム100モルに対して、R1₂O₃換算で、好ましくは0.2～1.5モル、より好ましくは0.2～1.0モルである。 α が多すぎると、比誘電率が低下する傾向にある。逆に、少なすぎると、温度特性及び焼成安定性が悪化する傾向にある。R1は、Y、およびHoから選ばれる少なくとも1つであり、特に、YはHoに比べ、コストおよび寿命の観点において好ましい。

【0023】

R2の酸化物の含有量を β とすると、 β は、チタン酸バリウム100モルに対して、R2₂O₃換算（Tbなどに関しては、Tb₂O_{3.5}）で、好ましくは0.2～1.5モル、より好ましくは0.5～1.2モルである。 β が多すぎると、温度に対する容量変化率が大きくなる傾向にある。逆に、少なすぎると、信頼性を確保することが困難となる傾向にある。R2は、Eu、GdおよびTbから選ばれる少なくとも1つである。中でも、GdおよびTbは、Euに比べて信頼性が有利である点で好ましく、特に、Tbは、EuおよびTbに比べ、温度に対する容量変化率の観点で好ましい。

【0024】

また、 α および β は、 $0.25 \leq \beta / (\alpha + \beta) \leq 0.85$ である関係を満足することが好ましい。より好ましくは、 $0.5 \leq \beta / (\alpha + \beta) \leq 0.85$ である。 $\beta / (\alpha + \beta)$ が大きすぎると、温度に対する容量変化率が大きくなる傾向にあり、小さすぎると、寿命が劣る傾向にある。

【0025】

本実施形態では、誘電体層を構成する誘電体磁器組成物は、誘電体粒子と粒界とを有し、チタン酸バリウムが主成分である誘電体粒子には、副成分の金属元素、たとえばR1およびR2が固溶している。

【0026】

誘電体粒子にR2が含有されている場合、比誘電率を良好に保ちつつ、信頼性を向上させることができるが、容量温度特性は悪化する傾向にある。また、R2単独で用いる場合には容量温度特性だけでなく焼結密度と粒径制御が難しくなる。そこで、誘電体粒子にR1を含有させ、適正な粒径に保つことで信頼性を維持しつつ、容量温度特性を改善することができる。このような効果は、特に α および β が上記の関係を満足する場合に顕著になる。

【0027】

また、R1およびR2の固溶状態を制御することで、誘電体粒子の結晶粒子径を小さくしても、比誘電率の低下を抑制することができる。

【0028】

Mgの酸化物の含有量は、チタン酸バリウム100モルに対して、MgO換算で、好ましくは1.0～2.5モル、より好ましくは1.75～2.5モルである。上記の酸化物の含有量が多すぎると、信頼性が悪化する傾向にある。逆に、少なすぎると、粒径制御が困難になる傾向にある。

【0029】

Mnおよび／またはCrの酸化物の含有量は、チタン酸バリウム100モルに対して、酸化物MnOまたはCr₂O₃換算で、好ましくは0.01～0.2モル、より好ましくは0.03～0.1モルである。上記の酸化物の含有量が多すぎると、静電容量が低

10

20

30

40

50

下する傾向にある。逆に、少なすぎると、耐還元性が十分に得られなくなり信頼性が悪化する傾向にある。本実施形態では、Mnの酸化物が好ましい。

【0030】

V、MoおよびWからなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物の含有量は、チタン酸バリウム100モルに対して、 V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 換算で、好ましくは0.03~0.15モル、より好ましくは0.05~0.12モルである。上記の酸化物の含有量が多すぎると、絶縁抵抗が劣化する傾向にある。逆に、少なすぎると、信頼性が悪化する傾向にある。

【0031】

Siおよび／またはBの酸化物は、主に焼結助剤としての役割を有し、酸化物換算SiO₂、B₂O₃で、好ましくは、0.3~1.5モル、より好ましくは0.5~1.0モルである。上記の酸化物の含有量が多すぎると、静電容量が低下する傾向にある。逆に、少なすぎると、信頼性が悪化する傾向にある。本実施形態では、Siの酸化物が好ましい。

【0032】

また、本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、さらに、所望の特性に応じて、その他の成分を含有してもよい。

【0033】

また、本実施形態に係る誘電体磁器組成物（誘電体層2）においては、A（Aは、BaおよびCaから選ばれる少なくとも1つである）の含有量と、B（Bは、TiおよびZrから選ばれる少なくとも1つである）の含有量とが $1.000 \leq A/B \leq 1.006$ である関係を満足する。上記A/Bの比率が大きすぎると、静電容量が低下する傾向にある。逆に、小さすぎると、異常粒成長が発生するため焼成が困難となり、誘電損失や温度に対する容量変化率が大きくなる傾向信頼性が悪化する傾向にある。

【0034】

本実施形態において、A/Bの比率は、主成分であるチタン酸バリウムのu/vの比率、あるいは副成分としてA（Aは、BaおよびCaから選ばれる少なくとも1つである）あるいはB（Bは、TiおよびZrから選ばれる少なくとも1つである）を添加することによって、最終的に得られる誘電体磁器組成物（誘電体層2）のA/Bの比率が所定の範囲内となるように調整する。

【0035】

なお、製造工程において不純物として、A（Aは、BaおよびCaから選ばれる少なくとも1つである）あるいはB（Bは、TiおよびZrから選ばれる少なくとも1つである）が混入することがある。本発明では、A成分および／またはB成分が製造工程において不純物として混入した場合であっても、最終的に得られる誘電体磁器組成物（誘電体層2）において、A/Bの比率が上記の範囲内になることが必要である。

【0036】

最終的に得られる誘電体磁器組成物（誘電体層2）のA/Bの比率が所定の範囲内にあるか否かについては、例えば、ガラスビード法を用いて蛍光X線装置により誘電体磁器組成物のサンプルを測定し、A/Bの比率を算出することにより確認することができる。

【0037】

本実施形態に係る誘電体磁器組成物に含まれる誘電体粒子の結晶粒子径は特に制限されないが、誘電体層の薄層化の要求に応えるため、好ましくはBET比表面積が、 $3.3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ （SEM観察による粒子径が、好ましくは0.1~0.3 μm）である。

【0038】

誘電体層2の厚みは、特に限定されないが、一層あたり1.0 μm以下である場合に、本発明が有効に機能する。従来では、1.0 μm以下と誘電体層2が薄くなると、信頼性が極端に低下するが、本発明の誘電体磁器組成物によれば、優れた信頼性を確保することができる。また、誘電体層2の厚みが1.0 μm以下の場合に、誘電体層間が平均粒径の3.5倍より小さくなると、耐圧不良が顕著に発生する。そのため、粒子径を0.3 μm

10

20

30

40

50

よりも小さくする必要がある。しかしながら、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ よりも小さくなると、誘電率が極端に低下するため好ましくない。そのため、誘電体粒子の粒径は、 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ が好ましい。なお、誘電体層2の厚さの下限は、特に限定されないが、たとえば $0.4\mu\text{m}$ 程度である。

【0039】

誘電体層2の積層数は、特に限定されないが、20以上であることが好ましく、より好ましくは50以上、特に好ましくは、100以上である。積層数の上限は、特に限定されないが、たとえば2000程度である。

【0040】

内部電極層3

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を構成する材料が耐還元性を有するため、比較的安価な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および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3の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、 $0.4\sim 1.5\mu\text{m}$ 、特に $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0041】

外部電極4

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4の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、 $5\sim 50\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0042】

積層セラミックコンデンサ1の製造方法

本実施形態の積層セラミックコンデンサ1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。

【0043】

チタン酸バリウムの原料は、いわゆる固相法その他、各種液相法（たとえば、シュウ酸塩法、水熱合成法、アルコキシド法、ゾルゲル法など）により製造されたものなど、種々の方法で製造されたものを用いることができる。

【0044】

各酸化物を所定量秤量したものを直接、または仮反応させてチタン酸バリウム原料に添加するか、あるいはチタン酸バリウム粉末に添加物を直接コーティングして誘電体原料を準備する。次に、誘電体原料を塗料化して誘電体層用ペーストを調製する。誘電体層用ペーストは、誘電体原料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。

【0045】

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。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。

【0046】

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、たとえば、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。

【0047】

10

20

30

40

50

内部電極層用ペーストは、上記した各種導電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼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。また、内部電極層用ペーストには、共材が含まれていてもよい。共材としては特に制限されないが、主成分と同様の組成を有していることが好ましい。

【0048】

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。

【0049】

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、たとえば、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。

10

【0050】

印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に印刷、積層し、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。

【0051】

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内部電極パターンを形成した後、これらを積層してグリーンチップとする。

20

【0052】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは5～500℃/時間、保持温度を好ましくは180～900℃、温度保持時間を好ましくは0.5～50時間とする。また、脱バインダ雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とする。

【0053】

脱バインダ後、グリーンチップの焼成を行う。焼成では、昇温速度を好ましくは200～2000℃/時間とする。焼成時の保持温度は、好ましくは1300℃以下、より好ましくは1100～1250℃であり、その保持時間は、好ましくは0.2～4時間である。保持温度をこのような範囲とすることで、電極の途切れ防止や、容量温度特性の悪化防止、誘電体磁器組成物の還元防止を図ることができる。

30

【0054】

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できる。

【0055】

また、焼成時の酸素分圧は、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^{-14} ～ 10^{-10} MPaとすることが好ましい。酸素分圧を上記範囲とすることで、内部電極層における導電材の異常焼結を防止し、内部電極層の酸化防止を図る。降温速度は、好ましくは50～2000℃/時間である。

40

【0056】

還元性雰囲気中で焼成した後、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（絶縁抵抗の寿命）を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0057】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-9} ～ 10^{-5} MPaとすることが好ましい。酸素分圧をこのような範囲とすることで、誘電体層の再酸化が容易になり、内部電極層の酸化を防止することができる。

【0058】

50

アニールの際の保持温度は、 1100°C 以下、特に $700\sim 1100^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。保持温度をこのような範囲とすることで、誘電体層の酸化が十分となり、IRおよびIR寿命の向上を図ることができると共に、容量温度特性の向上を図ることができる。なお、アニールは昇温過程およ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。

【0059】

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 $0\sim 20$ 時間、より好ましくは $1\sim 4$ 時間、降温速度を好ましくは $50\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、より好ましくは $100\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 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 N_2 ガス等を用いることが好ましい。

10

【0060】

上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、 N_2 ガスや混合ガス等を加湿するには、たとえばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は $5\sim 75^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。

【0061】

脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。

【0062】

上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、たと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塗布して焼成し、外部電極4を形成する。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。

20

【0063】

このようにして製造された本実施形態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。

【0064】

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、上述した実施形態に何有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に改変することができる。

【0065】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係るセラミック電子部品として、積層セラミックコンデンサを例示したが、このようなセラミック電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記構成を有する電子部品であれば何でも良い。

30

【実施例】

【0066】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0067】

試料1

まず、主成分の原料粉体としてチタン酸バリウム粉末($\text{Ba}_u\text{Ti}_v\text{O}_3$ 、 $u/v=0.998$)を準備した。また、副成分の原料として、Y、Tb、Mg、Mn、V、Si、Ba、Caをそれぞれ酸化物で用意し、主成分および副成分の添加量は表1に示す値となるように秤量した。

40

【0068】

【表 1】

試料 No.	副成分						完成A/B	電気特性				信頼性	
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂		tanδ	εs	CRP	TC85	MTTF	
1	2.00	0.05	0.10	0.31	0.94	0.75	0.998	14.8%	3,846	1037	-35.1%	0.0	
2	2.00	0.05	0.10	0.31	0.94	0.75	1.000	3.0%	2,480	1466	-14.9%	1.6	
3	2.00	0.05	0.10	0.31	0.94	0.75	1.002	2.8%	2,109	1166	-13.8%	7.6	
4	2.00	0.05	0.10	0.31	0.94	0.75	1.003	2.6%	2,093	1105	-13.2%	10.5	
5	2.00	0.05	0.10	0.31	0.94	0.75	1.004	2.6%	2,040	1167	-12.6%	18.2	
6	2.00	0.05	0.10	0.31	0.94	0.75	1.005	2.5%	2,021	1276	-12.1%	16.2	
7	2.00	0.05	0.10	0.31	0.94	0.75	1.006	2.6%	1,847	1109	-13.1%	4.58	
8	2.00	0.05	0.10	0.31	0.94	0.75	1.007	1.9%	1,455	1499	-14.2%	9.5	

表 1

【0069】

次いで、所定の量で秤量したチタン酸バリウムと副成分原料の混合物：100重量部と、ポリビニルブチラル樹脂：10重量部と、可塑剤としてのジオクチルフタレート（DOP）：5重量部と、溶媒としてのアルコール：100重量部とをボールミルで混合して

10

20

30

40

50

ペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

【0070】

また、上記とは別に、Ni粒子：44.6重量部と、テルピネオール：52重量部と、エチルセルロース：3重量部と、ベンゾトリアゾール：0.4重量部とを、3本ロールにより混練し、ペースト化して内部電極層用ペーストを作製した。

【0071】

そして、上記にて作製した誘電体層用ペーストを用いて、PETフィルム上に、乾燥後の厚みが1.2～1.3 μm となるようにグリーンシートを形成した。次いで、この上に内部電極層用ペーストを用いて、電極層を所定パターンで印刷した後、PETフィルムからシートを剥離し、電極層を有するグリーンシートを作製した。次いで、電極層を有するグリーンシートを複数枚積層し、加圧接着することによりグリーン積層体とし、このグリーン積層体を所定サイズに切断することにより、グリーンチップを得た。

10

【0072】

次いで、得られたグリーンチップについて、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記条件にて行って、積層セラミック焼成体を得た。

【0073】

脱バインダ処理条件は、昇温速度：25 $^{\circ}\text{C}$ /時間、保持温度：260 $^{\circ}\text{C}$ 、温度保持時間：8時間、雰囲気：空気中とした。

【0074】

焼成条件は、昇温速度：500 $^{\circ}\text{C}$ /時間、保持時間を2時間とした。降温速度は500 $^{\circ}\text{C}$ /時間とした。なお、雰囲気ガスは、加湿した $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガスとし、酸素分圧が 10^{-12}MPa となるようにした。

20

【0075】

アニール条件は、昇温速度：400 $^{\circ}\text{C}$ /時間、保持温度：1000 $^{\circ}\text{C}$ 、温度保持時間：2時間、降温速度：400 $^{\circ}\text{C}$ /時間、雰囲気ガス：加湿した N_2 ガス（酸素分圧： 10^{-7}MPa ）とした。

【0076】

なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、ウェッターを用いた。

【0077】

次いで、得られた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後、外部電極としてInGaを塗布し、積層セラミックコンデンサの試料を得た。得られたコンデンサ試料のサイズは、2.0mm $\times$ 1.2mm $\times$ 0.6mmであり、誘電体層の厚み0.95 μm 、内部電極層の厚み1.0 μm 、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4とした。

30

【0078】

試料2～8

主成分原料であるチタン酸バリウムのu/vを、0.998～1.007の範囲で変化させ、表1のように誘電体磁器組成物におけるA/Bの比率を変えた以外は、試料1と同様の条件で、試料2～8の積層セラミックコンデンサを作製した。

【0079】

40

（評価）

（誘電体磁器組成物のA/Bの評価）

得られた誘電体層用ペーストの一部をサンプリングし、500 $^{\circ}\text{C}$ 、大気中において、脱バイ処理を行い、評価用誘電体粉末サンプルを得た。得られた誘電体粉末サンプルを、蛍光X線分析装置（リガク（株）製、サイマルティック3530）を用いガラスビード法によって測定し、誘電体磁器組成物のA/Bの比率を算出した（単位なし）。誘電体層用ペーストにおけるA/Bの比率は、誘電体磁器組成物（誘電体層2）におけるA/Bの比率と実質的に同じである。結果を表1に示す。

【0080】

誘電損失（tan δ ）

50

誘電損失 ($\tan \delta$) は、コンデンサ試料に対し、基準温度 25°C において、デジタル LCR メータ (アジレントテクノロジー社製 E4980A) にて、周波数 1kHz 、入力信号レベル (測定電圧) 0.5Vrms の条件下で測定した。誘電損失は低いほうが好ましく、本実施例では 6.0% 以下を良好とした。結果を表 1 に示す。

【0081】

比誘電率 ϵ

比誘電率 ϵ は、コンデンサ試料に対し、基準温度 25°C において、デジタル LCR メータ (アジレントテクノロジー社製 E4980A) にて、周波数 1kHz 、入力信号レベル (測定電圧) 0.5Vrms の条件下で測定された静電容量から算出した (単位なし)。比誘電率は高いほうが好ましく、本実施例では、 1500 以上を良好とした。結果を表 1 に示す。

10

【0082】

CR 積

コンデンサ試料に対し、絶縁抵抗計 (アドバンテスト社製 R8340A) を用いて、 25°C において $6\text{V}/\mu\text{m}$ の直流電圧を、コンデンサ試料に 30 秒間印加した後の絶縁抵抗 IR を測定した。CR 積は、上記にて測定した静電容量 C (単位は μF) と、絶縁抵抗 IR (単位は $\text{M}\Omega$) との積を求めることにより測定した。本実施例では、 300 以上を良好とした。結果を表 1 に示す。表では、CRP として表記する。

【0083】

静電容量の温度特性 (TC)

コンデンサ試料に対し、 85°C における静電容量を測定し、室温 (25°C) における静電容量の変化率 ΔC を算出した。 85°C における変化率 ΔC が、 $\pm 15\%$ 以内であるか否かを評価した。結果を表 1 に示す。表では、TC85 として表記する。

20

【0084】

高温負荷寿命 (HALT)

コンデンサ試料に対し、 200°C にて、 $15\text{V}/\mu\text{m}$ の電界下で直流電圧の印加状態に保持し、寿命時間を測定することにより、高温負荷寿命を評価した。本実施例においては、印加開始から絶縁抵抗が一桁落ちるまでの時間を破壊時間とし、これをワイブル解析することにより算出した平均故障時間 (MTTF) を寿命と定義した。また、本実施例では、上記の評価を 20 個のコンデンサ試料について行い、その平均値を高温負荷寿命とした。評価基準は 1.0 時間以上を良好とした。結果を表 1 に示す。

30

【0085】

表 1 に示すように、最終的に得られた誘電体磁器組成物において、 A/B の比率、各副成分とその含有量、および $\beta/(\alpha + \beta)$ の比率が、本発明の範囲内である場合には、誘電損失 ($\tan \delta$)、比誘電率 ϵ 、CR 積、静電容量の温度特性 (TC)、および高温負荷寿命 (HALT) の何れの特性も、良好な特性が得られることが確認できた (試料 2~7)。

【0086】

一方、誘電体磁器組成物において、 A/B の比率が、所定の範囲内より小さい場合には、誘電損失 ($\tan \delta$)、静電容量の温度特性 (TC)、および高温負荷寿命 (HALT) が悪化する傾向にあることが確認できた (試料 1)。また、誘電体磁器組成物において、 A/B の比率が、所定の範囲内より大きい場合には、比誘電率 ϵ が悪化する傾向にあることが確認できた (試料 8)。

40

【0087】

試料 20~97

誘電体原料において、各副成分とその含有量を表 2~9 のように変化させ、試料 1 と同様の条件で、試料 20~97 の積層セラミックコンデンサを作製し、同様な評価を行った。結果を表 2~9 に示す。

【0088】

【表 2】

表 2

試料 No.	副成分						完成A/B	電気特性				信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂		tanδ	εs	CRP	TC85	
20	2.00	0.20	0.05	0.00	1.50	0.75	1.004	7.0%	3,584	1814	-22.1%	3.3
21	2.00	0.20	0.05	0.15	0.60	0.75	1.004	2.9%	2,651	2574	-15.9%	1.3
22	2.00	0.20	0.05	0.20	0.80	0.75	1.004	2.4%	2,121	2340	-11.0%	1.1
23	2.00	0.20	0.05	0.44	1.31	0.75	1.004	2.2%	1,608	1991	-10.4%	5.9
24	2.00	0.20	0.05	1.00	1.00	0.75	1.004	2.1%	1,615	1125	-11.8%	7.3
25	2.00	0.20	0.05	1.50	0.50	0.75	1.004	2.0%	1,508	1866	-7.6%	2.0
26	2.00	0.20	0.05	1.75	0.60	0.75	1.004	1.9%	1,478	1772	-6.9%	1.1

【表 3】

試料 No.	副成分							完成A/B	電気特性				信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂	$\beta/(\alpha+\beta)$		tanδ	εs	CRP	TC85	
30	1.00	0.20	0.10	1.50	0.00	0.75	0.00	1.005	2.8%	1,726	963	-9.6%	0.1
31	1.00	0.20	0.05	0.45	0.15	0.75	0.25	1.004	4.0%	3,166	916	-7.7%	0.9
32	1.00	0.20	0.05	0.60	0.20	0.75	0.25	1.004	3.7%	2,987	933	-8.5%	1.5
33	1.00	0.20	0.05	0.50	0.50	0.75	0.50	1.004	2.8%	2,125	1130	-12.1%	3.7
34	1.50	0.20	0.05	0.75	0.75	0.75	0.50	1.005	2.1%	1,707	941	-13.3%	5.9
35	1.50	0.20	0.05	0.40	1.20	0.75	0.75	1.005	2.4%	1,755	1825	-12.8%	18.6
36	2.00	0.20	0.05	0.50	1.50	1.00	0.75	1.006	1.8%	1,543	1745	-12.3%	26.7
37	2.00	0.20	0.05	0.50	1.75	1.00	0.78	1.006	1.8%	1,368	1534	-15.9%	18.7

表3

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

【表 4】

表4

試料 No.	副成分							完成A/B	電気特性				信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	R1	R2	SiO ₂	β/(α+β)		tanδ	εs	CRP	TC85	
40	1.50	0.20	0.05	Y 0.75	Tb 0.75	0.75	0.50	1.005	2.1%	1,707	941	-13.3%	5.9
41	1.50	0.20	0.05	Ho 0.75	Tb 0.75	0.75	0.50	1.005	2.3%	1,759	800	-12.2%	3.7
42	1.50	0.20	0.05	Y 0.75	Gd 0.75	0.75	0.50	1.005	1.9%	1,687	884	-14.4%	4.9
43	1.50	0.20	0.05	Y 0.75	Eu 0.75	0.75	0.50	1.005	2.1%	1,616	978	-14.9%	3.6
44	1.00	0.20	0.10	Y 0.75	Dy 0.75	0.75	0.50	1.005	2.6%	2,160	784	-7.6%	0.6

10

【 0 0 9 1 】

【表 5】

表5

試料 No.	副成分							完成A/B	電気特性				信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂	β/(α+β)		tanδ	εs	CRP	TC85	
50	1.00	0.20	0.10	1.50	0.00	0.75	0.00	1.005	2.8%	1,726	963	-9.6%	0.1
51	1.00	0.20	0.10	1.25	0.30	0.75	0.19	1.005	2.2%	1,585	874	-10.5%	0.7
52	1.00	0.20	0.05	1.13	0.38	0.75	0.25	1.005	2.6%	1,879	980	-11.2%	1.0
53	1.50	0.20	0.05	0.75	0.75	0.75	0.50	1.005	2.1%	1,707	941	-13.3%	5.9
54	2.00	0.20	0.05	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.3%	1,643	1540	-10.7%	12.8
55	2.00	0.20	0.05	0.23	1.27	0.75	0.85	1.005	1.9%	1,665	1826	-13.7%	16.7
56	2.00	0.20	0.05	0.21	1.48	0.75	0.88	1.005	1.8%	1,567	1625	-16.2%	15.5
57	2.00	0.20	0.05	0.00	1.50	0.75	1.00	1.004	7.0%	3,584	1814	-22.1%	3.3

20

【 0 0 9 2 】

【表 6】

表6

試料 No.	副成分							完成A/B	電気特性				信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂	β/(α+β)		tanδ	εs	CRP	TC85	
60	0.90	0.20	0.10	0.38	1.13	0.75	0.75	1.005	11.0%	3,232	1227	-13.9%	4.5
61	1.00	0.20	0.10	1.13	0.38	0.75	0.25	1.005	2.6%	1,859	732	-7.5%	1.5
62	1.75	0.20	0.05	0.38	1.13	0.75	0.75	1.004	2.0%	1,625	1016	-10.2%	14.5
63	2.50	0.20	0.05	0.38	1.13	0.75	0.75	1.004	2.0%	1,646	1102	-11.3%	3.5
64	2.75	0.20	0.05	0.38	1.13	0.75	0.75	1.004	2.1%	1,618	956	-10.8%	0.8

30

【 0 0 9 3 】

40

【表 7】

表7

試料 No.	副成分							完成A/B	電気特性				信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂	$\beta/(\alpha+\beta)$		tan δ	ϵ_s	CRP	TC85	
70	2.00	0.25	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.0%	1,425	860	-7.9%	11.7
71	2.00	0.20	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.0%	1,515	1171	-8.9%	13.7
72	2.00	0.10	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.2%	1,831	2064	-9.8%	26.5
73	2.00	0.03	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.2%	1,933	1992	-10.6%	20.6
74	2.00	0.01	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.1%	1,892	2115	-10.2%	14.8
75	2.00	0.00	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.4%	2,125	2352	-11.1%	0.1
76	2.00	Cr 0.10	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.1%	1,816	1785	-9.7%	21.5

【0094】

【表 8】

表8

試料 No.	副成分							完成A/B	電気特性				信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂	$\beta/(\alpha+\beta)$		tan δ	ϵ_s	CRP	TC85	
80	2.00	0.20	0.01	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.0%	1,712	1327	-11.3%	0.9
81	2.00	0.20	0.03	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.1%	1,509	3248	-8.0%	3.0
82	2.00	0.20	0.05	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.1%	1,602	1925	-9.8%	9.6
83	2.00	0.20	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.0%	1,515	1171	-8.9%	13.7
84	2.00	0.20	0.12	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.0%	1,583	636	-7.6%	16.2
85	2.00	0.20	0.15	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.0%	1,640	428	-8.5%	18.5
86	2.00	0.20	0.20	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.0%	1,528	186	-8.8%	23.5
87	2.00	0.20	Mo 0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.1%	1,535	1203	-9.2%	4.7
88	2.00	0.20	W 0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	1.004	2.2%	1,562	1258	-8.9%	3.8

【0095】

【表 9】

表9

試料 No.	副成分							完成A/B	電気特性				信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂	$\beta/(\alpha+\beta)$		tan δ	ϵ_s	CRP	TC85	
90	2.00	0.20	0.10	0.38	1.13	1.75	0.75	1.004	2.0%	1,428	965	-5.8%	1.7
91	2.00	0.20	0.10	0.38	1.13	1.50	0.75	1.004	2.0%	1,508	1000	-6.4%	2.2
92	2.00	0.20	0.10	0.38	1.13	1.00	0.75	1.000	2.2%	1,687	826	-7.6%	5.8
93	2.00	0.20	0.10	0.38	1.13	0.75	0.75	1.000	2.4%	1,776	811	-8.8%	6.2
94	2.00	0.20	0.10	0.38	1.13	0.50	0.75	1.000	2.4%	1,825	850	-8.9%	5.4
95	2.00	0.20	0.10	0.38	1.13	0.30	0.75	1.006	2.2%	1,856	889	-8.4%	3.5
96	2.00	0.20	0.10	0.38	1.13	0.25	0.75	1.006	2.0%	1,884	936	-8.8%	0.8
97	2.00	0.20	0.10	0.38	1.13	B 0.1+Si 0.5	0.75	1.006	2.4%	1,854	650	-8.3%	3.2

【0096】

表 2～9 に示すように、最終的に得られた誘電体磁器組成物において、A/B の比率、副成分とその含有量、および $\beta/(\alpha+\beta)$ の比率が、本発明の範囲内である場合には（試料 22～25、32～36、40～43、52～55、61～63、65、71～74

、76、81～85、87、88、91～95および97)、誘電損失 ($\tan \delta$)、比誘電率 ϵ 、CR積、静電容量の温度特性 (TC)、および高温負荷寿命 (HALT) の何れも良好な特性が得られることが確認できた。

【0097】

一方、表2に示すように、誘電体磁器組成物において、R1の酸化物の含有量が、所定の範囲内より小さい場合には(試料20および21)、誘電損失 ($\tan \delta$)、静電容量の温度特性 (TC) が悪化する傾向にあり、特にR1の酸化物が含まれない場合には(試料20)、さらに誘電損失 ($\tan \delta$) も悪化することが確認できた。また、誘電体磁器組成物において、R1の酸化物の含有量が、所定の範囲内より大きい場合には、比誘電率 ϵ が悪化する傾向にあることが確認できた(試料26)。

10

【0098】

また、表3に示すように、誘電体磁器組成物において、R2の酸化物の含有量が、所定の範囲内より小さい場合には、高温負荷寿命 (HALT) が悪化する傾向にあることが確認できた(試料30および31)。また、誘電体磁器組成物において、R2の酸化物の含有量が、所定の範囲内より大きい場合には、比誘電率 ϵ 、静電容量の温度特性 (TC) が悪化する傾向にあることが確認できた(試料37)。

【0099】

また、表4に示すように、R2として、本発明の範囲内にないDyを用いた場合には(試料44)、十分な高温負荷寿命 (HALT) が得られないことが確認された。

また、R2がTbおよびGdである場合には(試料40および42)、Euである場合(試料43)に比べて、CR積および高温負荷寿命 (HALT) の特性に優れ、特に、R2がTbである場合には、GdおよびEuである場合に比べて、比誘電率 ϵ および静電容量の温度特性 (TC) の特性をより向上できることが確認された。なお、表4におけるR1およびR2 (RE) の数値は、 $RE_2 O_3$ 換算 (Tbなどに関しては、 $Tb_2 O_3$) での数値である。

20

【0100】

また、表5に示すように、誘電体磁器組成物において、 $\beta / (\alpha + \beta)$ の比率が、所定の範囲内より小さい場合には、高温負荷寿命 (HALT) が悪化する傾向にあることが確認できた(試料50および51)。また、誘電体磁器組成物において、 $\beta / (\alpha + \beta)$ の比率が、所定の範囲内より大きい場合には、静電容量の温度特性 (TC) が悪化する傾向にあることが確認できた(試料56および57)。

30

【0101】

また、表6に示すように、誘電体磁器組成物において、Mgの酸化物の含有量が、所定の範囲内より小さい場合には、誘電損失 ($\tan \delta$) が悪化する傾向にあることが確認できた(試料60)。また、誘電体磁器組成物において、Mgの酸化物の含有量が、所定の範囲内より大きい場合には、高温負荷寿命 (HALT) が悪化する傾向にあることが確認できた(試料64)。

【0102】

また、表7に示すように、誘電体磁器組成物において、Mnの酸化物の含有量が、所定の範囲内より小さい場合には、高温負荷寿命 (HALT) が悪化する傾向にあることが確認できた(試料75)。また、誘電体磁器組成物において、Mnの酸化物の含有量が、所定の範囲内より大きい場合には、比誘電率 ϵ が悪化する傾向にあることが確認できた(試料70)。

40

さらに、Mnの酸化物を用いる場合には、Crの酸化物を用いる場合に比べて、CR積および高温負荷寿命 (HALT) の特性をより向上できることが確認された。なお、表7において、Crの数値は、 $Cr_2 O_3$ 換算での数値である。

【0103】

また、表8に示すように、誘電体磁器組成物において、Vの酸化物の含有量が、所定の範囲内より小さい場合には、高温負荷寿命 (HALT) が悪化する傾向にあることが確認できた(試料80)。また、誘電体磁器組成物において、Mnの酸化物の含有量が、所定

50

の範囲内より大きい場合には、C R 積が悪化する傾向にあることが確認できた（試料 8 6）。

さらに、V の酸化物を用いる場合には、M o および W の酸化物を用いる場合に比べて、高温負荷寿命（H A L T）の特性をより向上できることが確認された。なお、M o および W の数値は、それぞれ $M o O_3$ 、 $W O_3$ 換算での数値である。

【0104】

また、表 9 に示すように、誘電体磁器組成物において、S i の酸化物の含有量が、所定の範囲内より小さい場合には、高温負荷寿命（H A L T）が悪化する傾向にあることが確認できた（試料 9 6）。また、誘電体磁器組成物において、S i の酸化物の含有量が、所定の範囲内より大きい場合には、比誘電率 ϵ が悪化する傾向にあることが確認できた（試料 9 0）。

【0105】

試料 100～107

試料 101 では、前述した試料 72 に基づき、各副成分とその含有量を表 10 のように変化させ、しかも、B a O と C a O を、主成分とは別に添加することで、完成 A / B が試料 72 と同様に、1.004 となるようにした以外は、試料 72 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製し、信頼性の評価を行った。さらに、試料 100、102、103 では、層間厚みを、表 10 示すように変化させた以外は、試料 101 と同様にして、積層セラミックコンデンサを作製し、信頼性の評価を行った。結果を表 10 に示す。

【0106】

また、試料 104～107 では、各副成分とその含有量を表 10 のように変化させ、S i O₂ の含有量が 2.5 モルと多く完成 A / B が 1.019 と大きく（比較例）なるようにした以外は、試料 100～103 と同様にして、層間厚みが異なる積層セラミックコンデンサを作製し、信頼性の評価を行った。結果を表 10 に示す。

【0107】

【表 10】

表10

試料 No.	副成分									完成A/B	層間	信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂	$\beta/(\alpha+\beta)$	BaO	CaO		μm	MTTF
100	2.00	0.10	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	0.30	0.10	1.004	0.71	4.5
72											0.95	26.5
101											1.38	149
102											2.09	4336
104	1.20	0.20	0.06	0.50	1.30	2.50	0.72	1.14	0.86	1.019	0.98	0.1
105											1.42	2.8
106											2.05	479
107											2.85	27371

【0108】

表 10 に示すように、比較例である試料 104～107 では、層間厚みが 1.0 μm 以下と薄くなると、信頼性が極端に低下するが、実施例である試料 100～103 では、層間厚みが 1.0 μm 以下と薄くなっても、優れた信頼性を確保することができることが確認された。

【符号の説明】

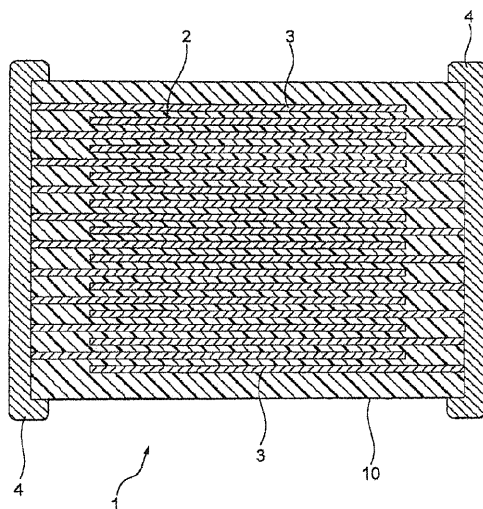
【0109】

1… 積層セラミックコンデンサ

- 2 … 誘電体層
- 3 … 内部電極層
- 4 … 外部電極
- 10 … コンデンサ素子本体

【図 1】

図 1



【表 10】

表 10

試料 No.	副成分									完成A/B	層間	信頼性
	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Tb ₂ O _{3.5}	SiO ₂	$\beta/(\alpha+\beta)$	BaO	CaO		μm	MTF
100	2.00	0.10	0.10	0.56	0.94	0.75	0.63	0.30	0.10	1.004	0.71	4.5
101											0.95	26.5
102											1.38	149
103											2.09	4336
104	1.20	0.20	0.06	0.50	1.30	2.50	0.72	1.14	0.86	1.019	0.98	0.1
105											1.42	2.8
106											2.05	479
107											2.85	27371

フロントページの続き

(72)発明者 武田 早織

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 細野 雅和

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 AA03 AA04 AA06 AA07 AA08 AA11 AA12 AA13 AA16 AA17
AA18 AA19 AA28 AA30 BA09 CA04 CA08 GA01 GA02 GA04
GA06 GA10 GA11 GA17
5E001 AB03 AE02 AE03 AE04 AE05 AH08
5E082 AA01 AB03 BC35 BC36 EE04 EE23 EE35 FF05 FG04 FG26
FG46 FG54 MM24 PP03 PP09
5G303 AA01 AB01 AB05 AB06 AB07 AB11 AB14 AB20 BA12 CA01
CB02 CB03 CB06 CB10 CB17 CB18 CB30 CB35 CB36 CB37
CB39 CB40 CB41 CB43 DA05