

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4506084号
(P4506084)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.	F I
CO4B 35/46 (2006.01)	CO4B 35/46 E
HO1B 3/12 (2006.01)	HO1B 3/12 304
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1B 3/12 326
	HO1G 4/12 358
	HO1G 4/12 361

請求項の数 9 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2003-66446 (P2003-66446)	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成15年3月12日 (2003.3.12)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開2004-292173 (P2004-292173A)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成16年10月21日 (2004.10.21)	(74) 代理人	100085143
審査請求日	平成17年4月12日 (2005.4.12)		弁理士 小柴 雅昭
(31) 優先権主張番号	特願2002-113185 (P2002-113185)	(72) 発明者	伊藤 俊之
(32) 優先日	平成14年4月16日 (2002.4.16)		京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		株式会社村田製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2003-36305 (P2003-36305)	(72) 発明者	佐野 晴信
(32) 優先日	平成15年2月14日 (2003.2.14)		京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		株式会社村田製作所内
		審査官	正 知晃

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非還元性誘電体セラミックおよびその製造方法ならびに積層セラミックコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

SrTiO₃ を55モル%以上含有するSrTiO₃系の、またはSrTiO₃を55モル%以上含有する(Sr, Ca)(Ti, Zr)O₃系のペロブスカイト型結晶相を主結晶相として含み、CuK 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、2θ = 25 ~ 35°に現れる前記ペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、前記ペロブスカイト型結晶相以外のすべての異相としての副結晶相の最大ピークの強度が5%未満であり、

組成式：(Sr_{1-w-x}Ca_wBa_x)_m(Ti_{1-y-z}Zr_yHf_z)O₃で表したとき、w、x、y、zおよびmが、

$$0 \leq w \leq 0.45、$$

$$0 \leq x \leq 0.05、$$

$$0 \leq w + x \leq 0.45、$$

$$0 \leq y + z \leq 0.45、および$$

$$0.95 < m < 1.05$$

を満足する、主成分を含有するとともに、

前記主成分100モルに対して、副成分として、Mn、NiおよびCoのうちの少なくとも1種の元素を、それぞれ、MnO、NiOおよびCoOに換算して、全量で0.05 ~ 6.0モル含有する、

非還元性誘電体セラミック。

【請求項2】

さらに、副成分として、Re (Reは、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、YおよびScのうちの少なくとも1種の元素)を含有する、請求項1に記載の非還元性誘電体セラミック。

【請求項3】

前記主成分100モルに対して、副成分としての前記Reを、それぞれ、 $DyO_{3/2}$ 、 $HoO_{3/2}$ 、 $ErO_{3/2}$ 、 $TmO_{3/2}$ 、 $YbO_{3/2}$ 、 $LuO_{3/2}$ 、 $YO_{3/2}$ および $ScO_{3/2}$ に換算して、全量で0.05~5.0モル含有する、請求項2に記載の非還元性誘電体セラミック。

【請求項4】

前記主成分100モルに対して、副成分として、さらに、アルミニウム化合物およびマグネシウム化合物のうちの少なくとも一方を、それぞれ、 $AlO_{3/2}$ および MgO に換算して、全量で6.0モル以下含有する、請求項1ないし3のいずれかに記載の非還元性誘電体セラミック。

【請求項5】

さらに、SiおよびBのうちの少なくとも一方を含有する焼結助剤が添加されている、請求項1ないし4のいずれかに記載の非還元性誘電体セラミック。

【請求項6】

前記焼結助剤の添加量は、前記主成分および前記副成分の全量を100重量部としたとき、20重量部以下である、請求項5に記載の非還元性誘電体セラミック。

【請求項7】

$(Sr_{1-w-x}Ca_wBa_x)_m(Ti_{1-y-z}Zr_yHf_z)O_3$ (ただし、 $0 < w < 0.45$ 、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < w+x < 0.45$ 、 $0 < y+z < 0.45$ 、 $0.95 < m < 1.05$) で表される組成式に含まれる各元素を含む複数種類の主成分の出発原料粉末を用意する工程と、

複数種類の前記出発原料粉末を混合する工程と、

混合された前記出発原料粉末を仮焼する、先仮焼工程と、

前記先仮焼工程によって仮焼された先仮焼物を混合粉碎する、混合粉碎工程と、

前記混合粉碎工程の後、前記先仮焼物を、反応が完結するように、前記先仮焼工程での仮焼温度よりも高温で仮焼する、本仮焼工程と、

前記本仮焼工程によって仮焼された本仮焼物を焼結させるように焼成する工程と、

前記出発原料粉末を混合する工程中、前記先仮焼工程後、または前記本仮焼工程後において、前記主成分100モルに対して、副成分として、Mn、NiおよびCoのうちの少なくとも1種の元素を、それぞれ、 MnO 、 NiO および CoO に換算して、全量で0.05~6.0モルとなるように添加する工程と

を備える、非還元性誘電体セラミックの製造方法。

【請求項8】

複数の積層された誘電体セラミック層と、静電容量を取得できるように前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成されかつ卑金属を導電材料として含む複数の内部電極と、前記内部電極の特定のものに電氣的に接続される外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体セラミック層が請求項1ないし6のいずれかに記載の非還元性誘電体セラミックから構成されている、積層セラミックコンデンサ。

【請求項9】

前記卑金属は、ニッケルもしくはニッケル合金または銅もしくは銅合金である、請求項8に記載の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】

この発明は、チタン酸ストロンチウム系の非還元性誘電体セラミックおよびその製造方法ならびにこの非還元性誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサに

10

20

30

40

50

関するもので、特に、非還元性誘電体セラミックの比誘電率の向上および積層セラミックコンデンサの信頼性の向上を図るための改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

通常の誘電体セラミック材料は、中性または還元性雰囲気というような低酸素分圧下で焼成すると還元され、半導体化するという性質を有している。そのため、このような誘電体セラミック材料を用いて構成される積層セラミックコンデンサにおいては、内部電極に含まれる導電材料として、高酸素分圧下で焼成しても酸化されず、しかも誘電体セラミック材料の焼結する温度では溶融しない、たとえばパラジウム、白金などの貴金属を用いなければならない。その結果、積層セラミックコンデンサの低価格化の妨げとなり、ひいては、大容量化の妨げとなっている。

10

【0003】

上述の問題を解決し得る有効な方法として、ニッケルや銅などの卑金属を内部電極の導電材料として用いることが考えられるが、このような卑金属を内部電極の導電材料として使用した場合には、前述した高酸素分圧下で焼成すると、導電材料としての卑金属が酸化されてしまうという問題に遭遇する。

【0004】

そこで、このような卑金属を用いる場合には、酸素分圧の低い中性または還元性雰囲気で焼成しても、半導体化せず、優れた誘電特性を与え得る誘電体セラミック材料を用いることが必要である。

20

【0005】

上述の条件を満たす非還元性誘電体セラミック、特にチタン酸ストロンチウム系の非還元性誘電体セラミックとして、 $(Sr_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ 系の組成を有するものが提案されている（たとえば、特許文献1および2参照）。このような誘電体セラミック材料を用いることにより、還元性雰囲気で焼成しても半導体化しないようにすることができ、そのため、内部電極の導電材料としてニッケルや銅などの卑金属を用いた積層セラミックコンデンサの製造が可能となる。

【0006】

また、チタン酸ストロンチウム系の非還元性誘電体セラミックとして、 $(Ca, Sr, Ba, Mg)(Zn, Ti, Mn, Ni, Hf)O_3$ 系の組成を有するものも提案されている（たとえば、特許文献3参照）。この非還元性誘電体セラミックは、特性のばらつきが少なく、信頼性に優れるといった利点を有している。

30

【0007】

【特許文献1】

特開2000-53466号公報

【特許文献2】

特開昭63-224106号公報

【特許文献3】

特開2001-351828号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1に開示されている非還元性誘電体セラミックは、比誘電率が150未満というように低いという問題がある。

40

【0009】

また、特許文献2に開示されている非還元性誘電体セラミックは、これを用いて小型かつ大容量の積層セラミックコンデンサを製造するため、内部電極間の誘電体セラミック層の厚みを薄くすると、高温負荷寿命試験における信頼性が低下するという問題を有している。

【0010】

また、特許文献3に記載されている非還元性誘電体セラミックは、比誘電率が100未満

50

というように低いという欠点を有している。

【0011】

そこで、この発明の目的は、比誘電率が150以上と高く、かつ高温負荷寿命試験における信頼性に優れた、チタン酸ストロンチウム系の非還元性誘電体セラミックおよびその製造方法を提供しようとすることである。

【0012】

この発明の他の目的は、上述した非還元性誘電体セラミック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ことである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上述した技術的課題を解決するため、この発明に係る非還元性誘電体セラミックは、第1の局面では、 $SrTiO_3$ を55モル%以上含有する $SrTiO_3$ 系の、または $SrTiO_3$ を55モル%以上含有する $(Sr, Ca)(Ti, Zr)O_3$ 系のペロブスカイト型結晶相を主結晶相として含み、CuK α 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、このペロブスカイト型結晶相以外のすべての異相としての副結晶相の最大ピークの強度が5%未満であることを第1の特徴としている。

【0015】

なお、この発明におけるCuK α 線を用いた粉末X線回折パターンは、理学電機株式会社製のX線回折装置(型名:RU-200PL)を用いて測定して得た、スムージング処理をしていない実測データである。そして、具体的な測定条件は、線源:CuK α 、管電圧:40kV、管電流:25mA、スキャン方法:連続、スキャンスピード:4 $^\circ$ /分、スキャン幅:0.02 $^\circ$ 、走査範囲:20 $^\circ$ ~60 $^\circ$ 、発散スリット:1/2 $^\circ$ 、散乱スリット:1/2 $^\circ$ 、受光スリット:0.15mmである。

【0017】

また、この発明に係る非還元性誘電体セラミックは、組成式: $(Sr_{1-w-x}Ca_wBa_x)_m(Ti_{1-y-z}Zr_yHf_z)O_3$ で表したとき、 w, x, y, z および m が、 $0 < w < 0.45$ 、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < w+x < 0.45$ 、 $0 < y+z < 0.45$ 、および $0.95 < m < 1.05$ を満足する、主成分を含有するとともに、主成分100モルに対して、副成分として、Mn、NiおよびCoのうちの少なくとも1種の元素を、それぞれ、MnO、NiOおよびCoOに換算して、全量で0.05~6.0モル含有することを第2の特徴としている。

【0018】

上述の場合において、さらに、副成分として、Re(Reは、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、YおよびScのうちの少なくとも1種の元素)を含有してもよい。

【0020】

主成分100モルに対して、上述の副成分としてのReを、それぞれ、 $DyO_{3/2}$ 、 $HoO_{3/2}$ 、 $ErO_{3/2}$ 、 $TmO_{3/2}$ 、 $YbO_{3/2}$ 、 $LuO_{3/2}$ 、 $YO_{3/2}$ および $ScO_{3/2}$ に換算して、全量で0.05~5.0モル含有することが好ましい。

【0021】

上述した組成を有するいずれの非還元性誘電体セラミックにおいても、主成分100モルに対して、副成分として、さらに、アルミニウム化合物およびマグネシウム化合物のうちの少なくとも一方を、それぞれ、 Al_2O_3 およびMgOに換算して、全量で6.0モル以下含有することが好ましい。

【0022】

また、この発明に係る非還元性誘電体セラミックは、さらに、SiおよびBのうちの少なくとも一方を含有する焼結助剤が添加されていてもよい。この場合、焼結助剤の添加量は、主成分および副成分の全量を100重量部としたとき、20重量部以下であることが好ましい。

【0023】

10

20

30

40

50

この発明は、また、上述のような非還元性誘電体セラミックを製造する方法にも向けられる。

【0024】

この発明に係る非還元性誘電体セラミックの製造方法は、 $(Sr_{1-w-x}Ca_wBa_x)_m(Ti_{1-y-z}Zr_yHf_z)O_3$ (ただし、 $0 < w < 0.45$ 、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < w+x < 0.45$ 、 $0 < y+z < 0.45$ 、 $0.95 < m < 1.05$) で表される組成式に含まれる各元素を含む複数種類の主成分の出発原料粉末を用意する工程と、複数種類の出発原料粉末を混合する工程と、混合された出発原料粉末を仮焼する、先仮焼工程と、先仮焼工程によって仮焼された先仮焼物を混合粉碎する、混合粉碎工程と、混合粉碎工程の後、先仮焼物を、反応が完結するように、先仮焼工程での仮焼温度よりも高温で仮焼する、本仮焼工程と、本仮焼工程によって仮焼された本仮焼物を焼結させるように焼成する工程と、前記出発原料粉末を混合する工程中、前記先仮焼工程後、または前記本仮焼工程後において、前記主成分100モルに対して、副成分として、Mn、NiおよびCoのうちの少なくとも1種の元素を、それぞれ、MnO、NiOおよびCoOに換算して、全量で0.05~6.0モルとなるように添加する工程とを備えることを特徴としている。

10

【0025】

上述のような2段階による仮焼を行なうことにより、異相の発生を抑えることができる。

【0026】

この発明は、さらに、積層セラミックコンデンサにも向けられる。

【0027】

この発明に係る積層セラミックコンデンサは、複数の積層された誘電体セラミック層と、静電容量を取得できるように誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成されかつ卑金属を導電材料として含む複数の内部電極と、内部電極の特定のものに電氣的に接続される外部電極とを備え、誘電体セラミック層が前述したようなこの発明に係る非還元性誘電体セラミックから構成されることを特徴としている。

20

【0028】

内部電極に含まれる卑金属としては、好ましくは、ニッケルもしくはニッケル合金または銅もしくは銅合金が用いられる。

【0029】

【発明の実施の形態】

図1は、この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を示す断面図である。

30

【0030】

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、複数の積層された誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3間の特定の界面に沿って形成された複数の内部電極4および5とを備えている。

【0031】

内部電極4および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、誘電体セラミック層3を介して静電容量を取得できるように交互に配置されている。

40

【0032】

内部電極4および5は、導電材料として、ニッケルもしくはニッケル合金または銅もしくは銅合金のような卑金属を含んでいる。

【0033】

前述した静電容量を取り出すため、積層体2の外表面上であって、端面6および7上には、内部電極4および5のいずれか特定のものに電氣的に接続されるように、外部電極8および9がそれぞれ形成されている。外部電極8および9に含まれる導電材料としては、内部電極4および5の場合と同じ導電材料を用いることができ、さらに、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金なども用いることができる。外部電極8および9は、このような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付与し、焼き付けることによ

50

って形成される。

【0034】

また、外部電極8および9上には、必要に応じて、ニッケル、銅などからなる第1のめっき層10および11がそれぞれ形成され、さらにその上には、半田、錫などからなる第2のめっき層12および13がそれぞれ形成される。

【0035】

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がこの発明に係る非還元性誘電体セラミックから構成される。この非還元性誘電体セラミックは、前述したように、 $SrTiO_3$ を55モル%以上含有する $SrTiO_3$ 系の、または $SrTiO_3$ を55モル%以上含有する $(Sr, Ca)(Ti, Zr)O_3$ 系のペロブスカイト型結晶相を主結晶相として含み、CuK α 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、ペロブスカイト型結晶相以外のすべての異相としての副結晶相の最大ピークの強度が5%未満である。

10

【0036】

このように、主結晶相が、 $SrTiO_3$ を55モル%以上含む $SrTiO_3$ 系または $(Sr, Ca)(Ti, Zr)O_3$ 系のペロブスカイト型結晶相である場合、キュリー点が -60 以下の低い温度にあり室温で強誘電性を持たないため、誘電損失が小さく、第3次高調波歪率が低く、かつ比誘電率が150以上となるようにすることができる。また、副結晶相の最大ピーク強度比が5%未満であると、高温負荷寿命試験における寿命が比較的長く、高い信頼性を与えることができる。

20

【0037】

このような非還元性誘電体セラミックは、組成式： $(Sr_{1-w-x}Ca_wBa_x)_m(Ti_{1-y-z}Zr_yHf_z)O_3$ で表される主成分を含有する組成を有している。

【0038】

ここで、 w は、 $0 < w < 0.45$ となるようにされる。 w が 0.45 を超えると、比誘電率が低くなるためである。

【0039】

また、 x は、 $0 < x < 0.05$ とされる。 x が 0.05 より大きいと、比誘電率が高くなるが、誘電損失が増加し、第3次高調波歪率が高くなり、また、副結晶相が生成し、比抵抗および信頼性の低下の原因となるためである。

30

【0040】

また、 w および x が上記各条件を満足しても、 $w + x$ が 0.45 を超えると、比誘電率が低くなる。そのため、 $w + x$ については、 $0 < w + x < 0.45$ となるようにされる。

【0041】

また、 $y + z$ は、 $0 < y + z < 0.45$ となるようにされる。 $y + z$ が 0.45 を超えると、比誘電率が低くなるためである。

【0042】

また、 m は、 $0.95 < m < 1.05$ となるようにされる。 m が 0.95 以下になると、副結晶相が生成し、誘電損失が大きくなり、かつ高温負荷寿命試験での寿命が短くなる。他方、 m が 1.05 以上になっても、副結晶相が生成するとともに、セラミックの焼結性が極端に悪くなる。したがって、 m は、 $0.95 < m < 1.05$ とされる。

40

【0043】

上述したような主成分を有している非還元性誘電体セラミックは、副成分として、Mn、NiおよびCoのうちの少なくとも1種の元素を含有している。これらMn、CoおよびNiのうちの少なくとも1種の元素は、セラミックの焼結性を向上させ、比抵抗を高くし、平均寿命を長くする効果があるからである。

【0044】

しかしながら、その含有量が、主成分100モルに対して、それぞれ、MnO、NiOおよびCoOに換算して、全量で 0.05 モル未満であると、上述の効果が十分に発揮さ

50

れず、セラミックの焼結性が低下して、副結晶相が生成するため、誘電損失が大きくなり、比抵抗が低下し、さらに高温負荷寿命試験での寿命が著しく短くなる。他方、この含有量が6.0モルを超えると、副結晶相の最大ピーク強度比が高くなり、比抵抗が低下して高温負荷寿命試験での寿命が短くなる。したがって、副成分としてのMn、NiおよびCoの添加量は、主成分100モルに対して、全量で0.05~6.0モルとする。

【0045】

また、非還元性誘電体セラミックは、副成分として、さらに、Re (Reは、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、YおよびScのうちの少なくとも1種の元素)を含有することが好ましい。このように、Reを副成分として含有させることによって、セラミックの焼結時の雰囲気に対する安定性が向上して、前述した積層セラミックコンデンサ1において、内部電極4および5の導電材料としてニッケルまたは銅のような卑金属を問題なく用いることが可能になる。

10

【0046】

上述した副成分としてのReは、主成分100モルに対して、それぞれ、 $DyO_{3/2}$ 、 $HoO_{3/2}$ 、 $ErO_{3/2}$ 、 $TmO_{3/2}$ 、 $YbO_{3/2}$ 、 $LuO_{3/2}$ 、 $YO_{3/2}$ および $ScO_{3/2}$ に換算して、全量で0.05~5.0モル含有されることが好ましい。

【0047】

Reの含有量が5.0モルを超えると、比抵抗が小さくなり、他方、0.05モル未満であると、このReの添加による効果が十分に得られないためである。

【0048】

20

非還元性誘電体セラミックは、主成分100モルに対して、副成分として、さらに、アルミニウム化合物およびマグネシウム化合物のうちの少なくとも一方を、それぞれ、 $AlO_{3/2}$ および MgO に換算して、全量で6.0モル以下含有することが好ましい。

【0049】

上述のように、アルミニウム化合物およびマグネシウム化合物を副成分として含有させることにより、これらを含めない場合に比べて、比抵抗を高くすることができ、比誘電率を高くすることができ、第3次高調波歪率を低くすることができ、高温負荷寿命試験における寿命を長くすることができる。なお、これらアルミニウム化合物およびマグネシウム化合物の含有量が6.0モルを超えると、副結晶相が生成し、高温負荷寿命試験における寿命が短くなるので、前述したように、6.0モル以下の含有量とすることが好ましい。

30

【0050】

また、非還元性誘電体セラミックは、さらに、SiおよびBのうちの少なくとも一方を含有する焼結助剤が添加されていることが好ましい。このような焼結助剤の添加により、非還元性誘電体セラミックの焼結温度をより低くすることができ、前述した積層セラミックコンデンサ1に備える積層体2を得るための焼成工程に要するコストを低減することができる。

【0051】

焼結助剤の添加量は、前述した主成分および副成分の全量を100重量部としたとき、20重量部以下であることが好ましい。焼結助剤の添加量が20重量部を超えると、副結晶相の最大ピークの強度がより高くなり、高温負荷寿命試験における寿命が短くなるためである。

40

【0052】

この発明に係る非還元性誘電体セラミックが前述した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を構成するために用いられる場合、この非還元性誘電体セラミックは、積層セラミックコンデンサ1のための製造工程を実施した結果として得られるものである。

【0053】

積層セラミックコンデンサ1を製造するため、まず、誘電体セラミック層3となるセラミックグリーンシートが作製される。セラミックグリーンシートは、複数種類の出発原料粉末を仮焼して得られた仮焼粉末に、有機バインダおよび有機溶剤ならびに必要な添加剤を

50

加えてスラリー化し、このスラリーをシート状に成形して得られるものである。なお、セラミックグリーンシートに含まれる仮焼粉末の製造方法については後述する。

【0054】

その後、セラミックグリーンシートの特定のものの一方主面上に、内部電極4または5となる導電性ペースト膜をスクリーン印刷法などによって形成し、次いで、導電性ペースト膜を形成したセラミックグリーンシートを、必要数積層するとともに、導電性ペースト膜が形成されていないセラミックグリーンシートをその上下に積層し、これらを積層方向にプレスすることによって、積層体2の生の状態のものを得る。

【0055】

その後、生の状態の積層体2を、必要に応じてカットした後、還元性雰囲気中で所定の温度にて焼成し、積層体2を焼結させる。この段階において、前述した仮焼粉末が焼結し、この発明に係る非還元性誘電体セラミックからなる誘電体セラミック層3が得られる。

10

【0056】

次に、積層体2の端面6および7上に、それぞれ、外部電極8および9が形成され、その後、必要に応じて、第1のめっき層10および11ならびに第2のめっき層12および13が形成されることによって、積層セラミックコンデンサ1が完成される。

【0057】

前述したセラミックグリーンシートに含まれる仮焼粉末は、好ましくは、次のように製造される。

【0058】

まず、 $(Sr_{1-w-x}Ca_wBa_x)_m(Ti_{1-y-z}Zr_yHf_z)O_3$ (ただし、 $0 < w < 0.45$ 、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < w+x < 0.45$ 、 $0 < y+z < 0.45$ 、 $0.95 < m < 1.05$) で表される組成式に含まれる各元素を含む複数種類の原料粉末が用意され、これら出発原料粉末が混合される。

20

【0059】

次に、混合された出発原料粉末を仮焼する、先仮焼工程が実施される。この先仮焼工程では、たとえば、空気中において、500～1000の温度にて2時間保持する条件が適用される。

【0060】

次に、先仮焼工程によって仮焼された先仮焼物を混合粉碎する、混合粉碎工程が実施される。この混合粉碎工程を実施することにより、先仮焼物の分散性を高めることができる。

30

【0061】

次に、先仮焼物を、反応が完結するように、先仮焼工程での仮焼温度よりも高温で仮焼する、本仮焼工程が実施される。この本仮焼工程では、たとえば、空気中において、800～1200の温度にて2時間保持する条件が適用される。前述したセラミックグリーンシートに含まれる仮焼粉末としては、この本仮焼物が用いられる。

【0062】

上述のように、出発原料粉末の仮焼に際して、2段階による仮焼を行なうことにより、組成の均一性をより高めることができるとともに、異相の発生を抑えることができる。したがって、前述したように、CuK α 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れる主結晶相としてのペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、異相としての副結晶相の最大ピークの強度を有利に5%未満とすることができる。

40

【0063】

前述した種々の副成分の添加は、出発原料粉末を混合する段階であっても、先仮焼工程の後であっても、本仮焼工程の後であってもよい。

【0064】

また、主成分となる出発原料粉末や副成分となる出発原料粉末、さらには焼結助剤としては、酸化物、炭酸塩、水酸化物、有機金属化合物など、任意の形態のものをを用いることができる。

【0065】

50

次に、この発明を、実験例に基づいてより具体的に説明する。この実験例は、この発明の範囲またはこの発明におけるより好ましい範囲の限定の根拠を与えるため、ならびにこれらによる効果を確認するために実施されたものである。

【0066】

【実験例1】

まず、純度99%以上の SrCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 および HfO_2 の各粉末を主成分の出発原料粉末として準備した。また、副成分の出発原料粉末として、 MnCO_3 、 CoCO_3 および NiO の各粉末を準備した。

【0067】

次に、主成分の出発原料粉末に関しては、主成分組成が $(\text{Sr}_{1-w-x}\text{Ca}_w\text{Ba}_x)_m(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ となり、かつ表1に示す w 、 x 、 y 、 z および m のモル比となるように秤量した。また、副成分の出発原料粉末については、主成分100モルに対して、 MnO 、 NiO および CoO にそれぞれ換算して、表1に示すモル数となるように秤量した。

【0068】

次に、上述したように秤量された主成分の出発原料粉末および副成分の出発原料粉末を、ジルコニアボールを用いたボールミルによって湿式混合して、仮焼前の原料粉末を得た。

【0069】

【表1】

試料 番号	$(\text{Sr}_{1-w-x}\text{Ca}_w\text{Ba}_x)_m(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$					副成分	副成分添加量 (モル)
	w	x	y	z	m		
1	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Mn	2.0
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.98	Mn	0.5
3	0.00	0.00	0.00	0.01	1.03	Mn	1.5
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	Mn	3.0
5	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Co	3.0
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.98	Ni	1.0
7	0.35	0.00	0.00	0.00	1.00	Mn	3.5
8	0.40	0.00	0.00	0.00	0.99	Mn	3.0
9	0.45	0.00	0.00	0.00	1.01	Ni	3.0
10	0.40	0.01	0.00	0.02	0.98	Co	4.5
11	0.20	0.00	0.20	0.01	1.00	Mn	3.0
12	0.10	0.03	0.20	0.00	0.98	Mn	5.0
13	0.00	0.01	0.35	0.05	1.02	Mn	4.0
14	0.40	0.00	0.40	0.00	0.98	Mn	3.5
15	0.20	0.05	0.10	0.00	1.01	Ni	1.5
* 16	0.20	0.00	0.20	0.01	1.00	Mn	3.0
* 17	0.20	0.00	0.20	0.01	1.00	Mn	3.0
* 18	0.70	0.00	0.20	0.00	0.99	Mn	2.0
* 19	0.70	0.00	0.50	0.01	1.01	Mn	2.0
* 20	0.40	0.00	0.70	0.03	0.99	Mn	3.0
* 21	0.00	0.80	0.00	0.00	1.00	Mn	1.0
* 22	0.50	0.25	0.10	0.00	1.00	Mn	1.0
* 23	0.20	0.00	0.20	0.00	0.90	Mn	1.5
* 24	0.20	0.00	0.20	0.01	1.08	Mn	2.0
* 25	0.10	0.00	0.20	0.01	1.04	—	—
* 26	0.20	0.00	0.20	0.01	1.01	Mn	8.0
* 27	0.50	0.00	0.50	0.00	1.01	Mn	0.5

【 0 0 7 0 】

表 1 において、* を付した試料番号については、後の表 2 および表 3 においても * が付されており、これら試料は、この発明の範囲外のものである。

【 0 0 7 1 】

次に、仮焼前の原料粉末に対して、空气中において 750 の温度に 2 時間保持する先仮焼工程を実施し、先仮焼物を得た。

【 0 0 7 2 】

次に、この先仮焼物を、湿式ボールミルで混合粉碎した。この混合粉碎後の先仮焼物粉末は、平均粒径が 0.05 ~ 0.2 μm の微粉末であり、X 線回折により未反応物としての

10

20

30

40

50

原料の炭酸塩が認められた。

【0073】

次に、混合粉碎後の先仮焼物に対して、空気中において1100の温度に2時間保持する本仮焼工程を実施した。このようにして得られた本仮焼物を粉碎することによって、本仮焼粉末を得た。

【0074】

なお、表1に示した試料16は、比較例となるもので、試料11と同じ組成を有しながら、前述した先仮焼工程を実施せずに、空気中において1100の温度で2時間保持する本仮焼工程のみを実施して得られたものである。

【0075】

また、表1に示した試料17は、比較例となるもので、予め作製した $SrTi_3$ および $CaZrO_3$ の各粉末を、それぞれ、モルに換算して8:2になるように秤量して、混合するだけで得られたものである。

【0076】

次に、このようにして得られた各試料に係る本仮焼粉末について、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて粒径を計測して平均粒径を求めるとともに、CuK α 線を用いた粉末X線回折測定 (管電圧40kV、管電流25mA) を行なった。そして、得られたX線回折 (XRD) パターンから主結晶相としてのペロブスカイト型結晶相の結晶系を同定するとともに、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れる主結晶相の最大ピークの強度に対する、主結晶相以外のすべての異相としての副結晶相の最大ピークの強度の比率を求めた。表2には、これら求められた「本仮焼粉末粒径」、「本仮焼粉末での副結晶相XRDピーク強度比」および「本仮焼粉末結晶系」が示されている。

【0077】

【表2】

10

20

試料 番号	本仮焼 粉末粒径 (μm)	本仮焼粉末での 副結晶相 XRDピーク強度比 (%)	本仮焼 粉末 結晶系	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼結体での 副結晶相 XRDピーク強度比 (%)	焼結体 結晶系
1	0.2	<1	立方晶	1000	<1	立方晶
2	0.3	<1	立方晶	1000	<1	立方晶
3	0.2	<1	立方晶	1000	1	立方晶
4	0.2	<1	立方晶	1000	<1	立方晶
5	0.2	<1	立方晶	1000	<1	立方晶
6	0.3	<1	立方晶	1000	1	立方晶
7	0.5	<1	立方晶	980	<1	立方晶
8	0.5	1	立方晶	980	<1	立方晶
9	0.4	<1	立方晶	980	<1	立方晶
10	0.5	<1	立方晶	1030	2	立方晶
11	0.2	2	立方晶	1030	1	立方晶
12	0.2	2	立方晶	1030	2	立方晶
13	0.2	1	立方晶	1030	<1	立方晶
14	0.3	1	立方晶	1030	<1	立方晶
15	0.3	<1	立方晶	1000	<1	立方晶
* 16	0.2	10	立方晶	1030	6	立方晶
* 17	0.2	仮焼なし	立方晶	1030	14	立方晶
* 18	0.6	1	斜方晶	1000	<1	斜方晶
* 19	0.5	2	斜方晶	1030	<1	斜方晶
* 20	0.3	2	斜方晶	1030	<1	斜方晶
* 21	0.4	<1	正方晶	1000	<1	正方晶
* 22	0.3	30	立方晶	1000	57	立方晶
* 23	0.6	8	立方晶	1030	7	立方晶
* 24	0.1	9	立方晶	1030	6	立方晶
* 25	0.1	5	立方晶	1030	7	立方晶
* 26	0.2	7	立方晶	1030	7	立方晶
* 27	0.2	9	立方晶	1030	9	立方晶

10

20

30

40

【 0 0 7 8 】

次に、上述した本仮焼粉末に、その主成分および副成分の全量100重量部に対して、焼結助剤としての B_2O_3 を含むガラスを1.5重量部添加するとともに、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノールなどの有機溶剤を加え、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを得た。次いで、このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、厚み約 $7\mu\text{m}$ の矩形のセラミックグリーンシートを得た。

【 0 0 7 9 】

50

次に、複数の上記セラミックグリーンシートを積層することによって、セラミックグリーンシート積層体とし、これを積層方向にプレスした後、所定の矩形寸法に切断した。

【0080】

次いで、切断されたセラミックグリーンシート積層体を350の温度で加熱してバインダを燃焼させ、さらに $H_2 - N_2 - H_2O$ ガスからなる還元性雰囲気中において表2の「焼成温度」の欄に示された温度にて焼成し、セラミック焼結体を得た。

【0081】

次いで、セラミック焼結体を乳鉢で粉碎し、CuK α 線を用いた粉末X線回折測定(管電圧40kV、管電流25mA)を行なった。このようにして得られたX線回折パターンから、主結晶相としてのペロブスカイト型結晶相の結晶系を同定するとともに、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れる主結晶相の最大ピークの強度に対する、主結晶相以外のすべての異相としての副結晶相の最大ピークの強度の比率を求めた。これら求められた「焼結体結晶系」および「焼結体での副結晶相XRDピーク強度比」が表2に示されている。

【0082】

他方、試料としての積層セラミックコンデンサを次のようにして作製した。

【0083】

まず、前述のセラミック焼結体を作製するのに用いたのと同じセラミックグリーンシート上に、銅を主成分とする導電性ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電性ペースト膜を形成した。

【0084】

次に、導電性ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシートを、導電性ペースト膜が引き出されている側が互い違いになるように複数積層するとともに、その上下に、導電性ペースト膜が形成されていないセラミックグリーンシートを積層し、これらを積層方向にプレスし、所定の寸法にカットすることによって、生の状態の積層体を得た。

【0085】

次に、生の積層体の両端面に銅を主成分とする導電性ペーストを塗布し、内部電極と接続された外部電極となる導電性ペースト膜を形成した。

【0086】

次に、この生の積層体を、窒素雰囲気中にて350の温度に加熱し、バインダを分解させた後、 $H_2 - N_2 - H_2O$ ガスからなる還元性雰囲気中において、表2の「焼成温度」の欄に示した各温度にて焼成し、積層セラミックコンデンサを得た。

【0087】

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3.2mm、長さ4.5mm、および厚さ1.2mmであり、誘電体セラミック層の厚みは5 μ mであった。また、有効誘電体セラミック層の数は5層であった。

【0088】

次に、各試料に係る積層セラミックコンデンサの電気的特性および信頼性を評価した。表3には、これらの評価結果が示されている。

【0089】

表3に示した「比誘電率」は、積層セラミックコンデンサの静電容量を、周波数1kHz、1V $_{rms}$ および温度25の条件で測定し、この静電容量から算出したものである。

【0090】

「誘電損失」は、上述の静電容量の測定と同様の条件で求めたものである。

【0091】

「log ϵ 」は、上述のように静電容量を求めた後、温度25で100Vの電圧を2分間印加して絶縁抵抗を測定し、この絶縁抵抗から比抵抗を算出することによって求めたものである。

【0092】

「TC」は、静電容量の温度変化であり、周波数1kHzおよび1V $_{rms}$ の条件で20および85の各温度にて静電容量を測定し、その変化率を以下の式を用いて算出した

10

20

30

40

50

ものである。

【0093】

$$TC(\%) = \{ (C_{85} - C_{20}) / C_{20} \} \times 10^2$$

なお、上記式中の C_{85} および C_{20} は、それぞれ、85 および20 の各温度で測定した静電容量である。

【0094】

「第3次高調波歪率」は、積層セラミックコンデンサについて、日本電子機械工業会（EIAJ）規格「RC2111」の固定抵抗器の非直線性測定方法の手順に従って測定したものである。測定装置は、RE TECHNOLOGY AS社の「CLT-1」を使用し、10kHzにおいて、50V/mmおよび200V/mmの各交流電圧を印加したときの第3次高調波歪率をそれぞれ測定した。

10

【0095】

「平均寿命」は、温度150 で20kV/mmの直流電圧を印加する高温負荷寿命試験を実施し、その絶縁抵抗値の経時変化を測定し、各試料の絶縁抵抗値が 10^6 以下になった時点までの時間を寿命時間とし、その平均時間を求めたものである。

【0096】

【表3】

試料 番号	比誘電率	誘電 損失 (%)	TC (%)	log ρ (Ω・cm)	平均寿命 (時間)	第3次高調波歪率 (dB)	
						50V/mm	200V/mm
1	296	0.02	-17.9	13.4	>100	-119	-108
2	302	0.02	-18.2	13.3	81	-118	-105
3	289	0.02	-17.5	13.5	>100	-122	-108
4	296	0.02	-17.7	13.3	>100	-120	-104
5	292	0.01	-17.8	13.2	>100	-122	-107
6	293	0.02	-17.7	13.5	>100	-119	-109
7	225	0.02	-6.0	13.3	>100	-121	-110
8	228	0.02	-6.2	13.2	>100	-123	-111
9	229	0.02	-6.3	13.3	>100	-123	-110
10	225	0.03	-6.1	13.0	>100	-121	-108
11	201	0.01	-9.8	13.4	>100	-125	-113
12	203	0.01	-9.6	13.3	88	-115	-102
13	181	0.01	-9.9	13.6	97	<-130	-112
14	157	0.01	-7.1	13.8	>100	<-130	-115
15	241	0.02	-12.0	13.2	>100	-121	-108
* 16	198	0.01	-9.7	13.4	33	-114	-103
* 17	202	0.01	-9.5	13.1	18	-117	-105
* 18	130	0.01	-9.1	13.3	>100	-121	-109
* 19	118	0.01	-8.3	13.5	>100	<-130	-113
* 20	82	0.01	-6.7	14.2	>100	<-130	-115
* 21	554	1.03	-5.0	12.3	1	-74	-52
* 22	309	0.15	-17.5	12.2	2	-89	-84
* 23	195	0.10	-9.7	12.8	21	-118	-107
* 24	199	0.09	-9.7	13.0	8	-118	-103
* 25	186	0.58	-9.7	11.5	<1	-99	-87
* 26	197	0.15	-9.6	12.7	39	-110	-101
* 27	114	0.02	-8.3	13.3	30	-120	-102

10

20

30

40

【 0 0 9 7 】

この発明に係る非還元性誘電体セラミックは、 $SrTiO_3$ を55モル%以上含有する $SrTiO_3$ 系の、または $SrTiO_3$ を55モル%以上含有する $(Sr, Ca)(Ti, Zr)O_3$ 系のペロブスカイト型結晶相を主結晶相として含み、前掲の表2から明らかのように、この発明の範囲内にある試料1~15では、焼結後の粉末X線回折パターンから、その結晶系が立方晶であると同定され、CuK α 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、副結晶相の最大ピークの強度が5%未満である。

【 0 0 9 8 】

50

これら試料 1 ~ 15 に係る積層セラミックコンデンサにあっては、表 3 に示すように、比誘電率が 150 以上と高く、誘電損失も 0.05% 以下と小さい。さらに、比抵抗が $10^{13} \cdot \text{cm}$ 以上と大きく、第 3 次高調波歪率においても、50 V/mm では -110 dB 以下、200 V/mm でも -100 dB 以下と低い。また、平均寿命も 50 時間以上と長い。

【0099】

ここで、この発明に係る非還元性誘電体セラミックにおいて、主結晶相に含有する SrTiO_3 量を限定した理由、ならびに、焼結後の $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対する副結晶相の最大ピークの強度の比率（以下、「副結晶相 XRD ピーク強度比」と略すことがある。）を 5% 未満に限定した理由について説明する。

10

【0100】

主結晶相に含有する SrTiO_3 量が 55 モル% 未満の試料 18、19、20 および 27 においては、比誘電率が 130 以下と低くなる。また、同様に主結晶相に含有する SrTiO_3 量が 55 モル% 未満の試料 21 については、室温において強誘電性を有するため、誘電損失が 1% 程度と大きく、第 3 次高調波歪率が大きい。

【0101】

これらに対して、主結晶相に含有する SrTiO_3 量が 55 モル% 以上の試料 1 ~ 15 では、キュリー点が -60 以下の低い温度にあり、室温で強誘電性を持たないため、誘電損失が 0.05% 以下であり、第 3 次高調波歪率が低く、かつ比誘電率が 150 以上となっている。

20

【0102】

また、副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 以上であると、試料 16、17、22、23、24、25、26 および 27 のように、平均寿命が短くなる。このように副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 以上の場合には、比較的短時間で特性が劣化する。

【0103】

これらに対して、副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 未満であると、試料 1 ~ 15 のように、平均寿命が比較的長い、高信頼性のセラミック材料が得られる。したがって、この副結晶相 XRD ピーク強度比は 5% 未満であることが好ましい。

【0104】

30

図 2 および図 3 には、それぞれ、この発明の範囲内にある試料 8 の本仮焼粉末（主成分に SrTiO_3 を 55 モル% 以上含有しかつ副結晶相 XRD ピーク強度比が 1% 未満である。）および焼結体（主成分に SrTiO_3 を 55 モル% 以上含有しかつ副結晶相 XRD ピーク強度比が 1% 未満である。）の X 線回折パターンが示され、図 4 には、この発明の範囲外にある試料 20 の焼結体（主成分の SrTiO_3 量が 55 モル% 未満）の X 線回折パターンが示されている。さらに、図 5 および図 6 には、それぞれ、この発明の範囲外にある試料 22 の本仮焼粉末（副結晶相 XRD ピーク強度比が 30%）および焼結体（副結晶相 XRD ピーク強度比が 57%）の X 線回折パターンが示されている。

【0105】

本仮焼粉末の粉末 X 線回折パターンにおいて、副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 未満である試料は、焼結体においても、副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 未満である。このことから、仮焼粉末の段階で副結晶相が少ない方が好ましいことがわかる。

40

【0106】

次に、チタン酸ストロンチウム系の非還元性誘電体セラミックの組成、すなわち組成式： $(\text{Sr}_{1-w-x}\text{Ca}_w\text{Ba}_x)_m(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ で表される組成についての好ましい範囲について考察する。

【0107】

上記組成式において、Ca 量 w が 0.45 を超えると、試料 18 および 27 のように、比誘電率が低くなる。したがって、Ca 量 w は、 $0 < w < 0.45$ の範囲が好ましい。

【0108】

50

また、試料 22 のように、Ba 量 x が 0.05 より大きいと、比誘電率は高くなるが、誘電損失が増加し、また、第 3 次高調波歪率が高くなる。また、副結晶相が生成し、比抵抗および信頼性の低下の原因となる。Ba 量 x がさらに大きくなると、試料 21 のように、第 3 次高調波歪率が著しく高くなる。したがって、Ba 量 x は、 $0 < x < 0.05$ の範囲が好ましい。

【0109】

また、試料 19、20 および 27 のように、Zr および Hf の合計量 $y + z$ が 0.45 を超えると、比誘電率が低くなる。したがって、Zr と Hf との合計量 $y + z$ は、 $0 < y + z < 0.45$ の範囲が好ましい。

【0110】

また、試料 23 のように、 m が 0.95 以下になると、副結晶相が生成し、誘電損失が大きくなり、また、平均寿命が短くなる。他方、試料 24 のように、 m が 1.05 以上になった場合であっても、副結晶相が生成するとともに、セラミックの焼結性が極端に悪くなる。したがって、 m は、 $0.95 < m < 1.05$ の範囲が好ましい。

【0111】

また、副成分としての Mn、Co および Ni のうちの少なくとも 1 種の元素は、セラミックの焼結性を向上させ、比抵抗を高くし、平均寿命を長くする効果があるが、試料 25 のように、副成分としての Mn、Co および Ni の添加量が全量で 0.05 モル未満であると、このような効果が発揮されず、セラミックの焼結性が低下して副結晶相が生成するため、誘電損失が大きくなり、比抵抗が低下し、さらに、平均寿命が著しく短くなる。他方、試料 26 のように、Mn、Co および Ni の添加量が全量で 6.0 モルを超えると、副結晶相 XRD ピーク強度比が高くなり、比抵抗が低下して、平均寿命が短くなる。したがって、Mn、Co および Ni が添加される場合、その添加量は、全量で 0.05 ~ 6.0 モルであることが好ましい。

【0112】

【実験例 2】

まず、主成分の出発原料粉末として、実験例 1 の場合と同様、純度 99% 以上の SrCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 および HfO_2 の各粉末を準備した。副成分 1 の出発原料粉末として、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y および Sc の各酸化物粉末を準備した。副成分 2 の出発原料粉末として、実験例 1 における副成分と同様、NiO、 MnCO_3 および CoCO_3 の各粉末を準備した。

【0113】

次に、これらの出発原料粉末を、主成分については、 $(\text{Sr}_{1-w-x}\text{Ca}_w\text{Ba}_x)_m(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ において表 4 に示した w 、 x 、 y 、 z および m の値となるように、また、副成分 1 および 2 については、主成分 100 モルに対して、表 4 に示したモル数の各添加量となるように、それぞれ秤量し、これら出発原料粉末を、実験例 1 の場合と同様の方法により湿式混合して、仮焼前の原料粉末を得た。

【0114】

【表 4】

10

20

30

試料 番号	$(\text{Sr}_{1-w-x}\text{Ca}_w\text{Ba}_x)_m(\text{Ti}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$					副成分1	副成分2	副成分1 添加量 (モル)	副成分2 添加量 (モル)
	w	x	y	z	m				
28	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Yb	Mn	2.0	2.0
29	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Dy	Mn	2.0	2.0
30	0.00	0.00	0.00	0.01	1.00	Ho	Mn	2.0	2.0
31	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Er	Mn	2.0	2.0
32	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Tm	Mn	2.0	2.0
33	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Lu	Mn	2.0	2.0
34	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Y	Mn	2.0	2.0
35	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	Sc	Mn	2.0	2.0
36	0.00	0.00	0.10	0.00	1.00	Yb	Mn	2.0	2.0
37	0.00	0.00	0.35	0.01	1.00	Yb	Mn	2.0	2.0
38	0.40	0.00	0.00	0.00	1.00	Yb	Mn	3.0	2.0
39	0.10	0.00	0.10	0.00	1.04	Yb	Mn	0.1	2.0
40	0.10	0.00	0.30	0.02	0.96	Yb	Mn	2.0	1.0
41	0.20	0.00	0.30	0.02	1.00	Yb	Mn	2.0	6.0
42	0.10	0.05	0.25	0.00	1.00	Yb	Mn	4.0	5.0
43	0.20	0.00	0.20	0.00	1.00	Yb	Mn	3.0	2.0
44	0.15	0.01	0.20	0.00	0.97	Dy	Mn	1.5	0.5
45	0.30	0.03	0.30	0.01	1.04	Er	Mn	4.0	2.0
46	0.20	0.00	0.35	0.05	0.97	Yb	Co	0.5	1.5
47	0.10	0.03	0.30	0.00	0.98	Y	Ni	2.0	1.5
* 48	0.00	0.00	0.35	0.01	1.00	Yb	Mn	2.0	2.0
* 49	0.60	0.00	0.10	0.00	1.01	Yb	Mn	1.0	1.0
* 50	0.35	0.01	0.65	0.02	1.00	Ho	Mn	1.5	2.0
* 51	0.15	0.00	0.10	0.00	0.85	Yb	Mn	1.0	2.5
* 52	0.30	0.00	0.20	0.00	1.10	Yb	Mn	2.0	3.0
* 53	0.25	0.25	0.25	0.00	0.95	Yb	Mn	2.5	3.0
* 54	0.10	0.00	0.35	0.01	1.00	Yb	Mn	7.0	2.0
* 55	0.20	0.00	0.10	0.00	1.00	Dy	Mn	2.0	7.0
* 56	0.20	0.00	0.10	0.00	1.00	Yb	Co	2.0	7.0
* 57	0.20	0.00	0.20	0.00	1.03	Yb	—	4.0	—

【0115】

表4において、*を付した試料番号については、後の表5および表6においても*が付されており、これら試料は、この発明の範囲外のものである。

【0116】

次に、仮焼前の原料粉末に対して、空気中において800の温度に2時間保持する先仮焼工程を実施し、先仮焼物を得た。

【0117】

10

20

30

40

50

次に、この先仮焼物を、実験例 1 の場合と同様、湿式ボールミルで混合粉碎した。この混合粉碎後の先仮焼物粉末は、平均粒径が $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の微粉末であった。

【0118】

次に、混合粉碎後の先仮焼物に対して、空気中において 1000 の温度に 2 時間保持する本仮焼工程を実施した。このようにして得られた本仮焼物を粉碎することによって、本仮焼粉末を得た。

【0119】

なお、表 4 に示した試料 48 は、比較例となるもので、試料 37 と同じ組成を有しながら、前述した先仮焼工程を実施せずに、空気中において 1000 の温度で 2 時間保持する本仮焼工程のみを実施して得られたものである。

【0120】

次に、このようにして得られた各試料に係る本仮焼粉末について、実験例 1 の場合と同様の方法によって、表 5 に示す「本仮焼粉末粒径」、「本仮焼粉末での副結晶相 XRD ピーク強度比」および「本仮焼粉末結晶系」をそれぞれ評価した。

【0121】

【表 5】

試料 番号	本仮焼 粉末粒径 (μm)	本仮焼粉末での 副結晶相 XRDピーク強度比 (%)	本仮焼 粉末 結晶系	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼結体での 副結晶相 XRDピーク強度比 (%)	焼結体 結晶系
28	0.3	<1	立方晶	1200	<1	立方晶
29	0.3	<1	立方晶	1200	<1	立方晶
30	0.3	<1	立方晶	1200	<1	立方晶
31	0.3	<1	立方晶	1200	<1	立方晶
32	0.3	<1	立方晶	1200	<1	立方晶
33	0.3	<1	立方晶	1250	<1	立方晶
34	0.3	<1	立方晶	1200	<1	立方晶
35	0.3	1	立方晶	1300	<1	立方晶
36	0.3	<1	立方晶	1250	<1	立方晶
37	0.2	2	立方晶	1300	1	立方晶
38	0.4	<1	立方晶	1200	<1	立方晶
39	0.2	2	立方晶	1250	<1	立方晶
40	0.3	1	立方晶	1300	<1	立方晶
41	0.2	3	立方晶	1300	2	立方晶
42	0.3	<1	立方晶	1300	<1	立方晶
43	0.3	<1	立方晶	1250	<1	立方晶
44	0.3	1	立方晶	1300	<1	立方晶
45	0.2	2	立方晶	1300	<1	立方晶
46	0.2	2	立方晶	1300	<1	立方晶
47	0.2	1	立方晶	1250	<1	立方晶
* 48	0.2	10	立方晶	1300	6	立方晶
* 49	0.5	<1	斜方晶	1250	<1	斜方晶
* 50	0.4	<1	斜方晶	1300	1	斜方晶
* 51	0.3	12	立方晶	1300	8	立方晶
* 52	0.2	12	立方晶	1350	7	立方晶
* 53	0.2	54	立方晶	1300	65	立方晶
* 54	0.2	11	立方晶	1250	9	立方晶
* 55	0.3	6	立方晶	1250	7	立方晶
* 56	0.4	7	立方晶	1300	7	立方晶
* 57	0.1	5	立方晶	1350	7	立方晶

【 0 1 2 2 】

次に、上述した本仮焼粉末に、その主成分および副成分の全量100重量部に対して、焼結助剤としての SiO_2 を含むガラスを1.5重量部添加するとともに、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノールなどの有機溶剤を加え、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを得た。その後、このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、厚み約 $7\mu\text{m}$ の矩形のセラミックグリーンシートを得た。

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

次に、実験例 1 の場合と同様の方法によって、これらセラミックグリーンシートを積層し、プレスし、所定の矩形寸法に切断し、脱バインダ工程を実施した後、 $H_2 - N_2 - H_2O$ ガスからなる還元性雰囲気中において表 5 の「焼成温度」の欄に示された温度にて焼成し、セラミック焼結体を得た。

【0124】

次いで、セラミック焼結体を用いて、実験例 1 の場合と同様の方法によって、表 5 に示した「焼結体結晶系」および「焼結体での副結晶相の XRD ピーク強度比」をそれぞれ評価した。

【0125】

他方、前述のセラミック焼結体を作製するのに用いたのと同じセラミックグリーンシートを用いて、Ni を主成分とする導電性ペーストで内部電極を構成した以外は、実験例 1 の場合と同様の条件に従って、試料となる積層セラミックコンデンサを作製した。

【0126】

そして、各試料に係る積層セラミックコンデンサについて、実験例 1 の場合と同様の方法により同様の項目について評価した。この評価結果が表 6 に示されている。

【0127】

【表 6】

試料 番号	比誘電率	誘電 損失 (%)	TC (%)	log ρ (Ω・cm)	平均寿命 (時間)	第3次高調波歪率 (dB)	
						50V/mm	200V/mm
28	300	0.20	-16.8	12.8	>100	-119	-105
29	303	0.25	-17.3	12.3	69	-118	-107
30	296	0.27	-17.3	12.4	58	-115	-105
31	303	0.24	-17.2	12.6	77	-120	-109
32	299	0.21	-17.1	12.6	81	-120	-108
33	294	0.14	-16.3	12.8	>100	-119	-106
34	301	0.20	-17.1	12.7	66	-115	-100
35	298	0.19	-16.9	12.5	87	-120	-107
36	237	0.05	-13.1	13.0	>100	-120	-105
37	181	0.03	-9.9	13.5	93	<-130	-111
38	241	0.03	-8.1	12.3	80	-123	-107
39	234	0.11	-11.6	12.5	>100	-120	-105
40	179	0.02	-9.7	13.5	>100	-125	-109
41	171	0.02	-9.0	13.4	94	<-130	-115
42	190	0.08	-9.5	13.5	>100	-112	-102
43	201	0.07	-10.0	13.1	>100	-118	-103
44	203	0.08	-9.7	13.1	>100	-115	-100
45	176	0.01	-8.2	13.3	>100	-116	-104
46	150	0.02	-8.8	13.8	>100	<-130	-113
47	182	0.01	-9.4	13.2	>100	-114	-102
* 48	185	0.02	-9.8	13.5	26	-120	-101
* 49	139	0.01	-9.0	13.2	>100	-121	-107
* 50	95	0.01	-6.8	14.1	>100	<-130	-113
* 51	228	1.24	-10.8	10.9	4	-121	-107
* 52	191	1.55	-8.6	11.3	13	-112	-88
* 53	202	0.10	-9.8	12.2	2	-93	-84
* 54	210	0.66	-9.7	11.1	19	-110	-94
* 55	220	0.79	-11.1	11.5	9	-112	-91
* 56	213	0.63	-11.3	12.3	15	-114	-94
* 57	200	0.92	-9.0	10.7	<1	-99	-91

【 0 1 2 8 】

前掲の表 5 から明らかなように、この発明の範囲内にある試料 28 ~ 47 では、 SrTiO_3 を 55 モル% 以上含有する SrTiO_3 系の、または SrTiO_3 を 55 モル% 以上含有する $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系のペロブスカイト型結晶相を主結晶相として含む、非還元性誘電体セラミックであって、CuK 線を用いた粉末 X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対して、副結晶相の最大ピークの強度が 5% 未満である。

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

50

これら試料 28 ~ 47 に係る積層セラミックコンデンサにあっては、表 6 に示すように、比誘電率が 150 以上と高く、第 3 次高調波歪率においても、50 V/mm では -110 dB 以下、200 V/mm でも -100 dB 以下と低く、また、平均寿命も 50 時間以上と長い。

【0130】

ここで、この発明に係る非還元性誘電体セラミックにおいて、主結晶相に含有する SrTiO₃ 量を限定した理由、ならびに焼結後の $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ に現れるペロブスカイト型結晶相の最大ピークの強度に対する副結晶相の最大ピークの強度の比率を 5% 未満に限定した理由について説明する。

【0131】

主結晶相に含有する SrTiO₃ 量が 55 モル% 未満である試料 49 および 50 においては、比誘電率が 140 以下と低くなる。

【0132】

これらに対して、主結晶相に含有する SrTiO₃ 量が 55 モル% 以上である試料 28 ~ 47 では、キュリー点が -60 以下の低い温度にあり、室温で強誘電性を持たないため、第 3 次高調波歪率が低く、かつ比誘電率が 150 以上であり、また、誘電損失が 0.30% 以下である。

【0133】

また、副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 以上であると、試料 48 および 51 ~ 57 のように、平均寿命が短くなる。このように副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 以上の場合には、比較的短時間で特性が劣化する。

【0134】

これらに対して、副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 未満であると、試料 28 ~ 47 のように、平均寿命が比較的長い、高信頼性のセラミック材料が得られる。したがって、この副結晶相 XRD ピーク強度比は 5% 未満であることが好ましい。

【0135】

また、本仮焼粉末の粉末の X 線回折パターンにおいて、副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 未満である試料は、焼結体においても、副結晶相 XRD ピーク強度比が 5% 未満である。このことから、仮焼粉末の段階で副結晶相が少ない方が好ましいことがわかる。

【0136】

次に、チタン酸ストロンチウム系の非還元性誘電体セラミック、すなわち組成式： $(Sr_{1-w-x}Ca_wBa_x)_m(Ti_{1-y-z}Zr_yHf_z)O_3$ で表される組成についての好ましい範囲について考察する。

【0137】

上記組成式において、Ca 量 w が 0.45 を超えると、試料 49 のように、比誘電率が低くなる。したがって、Ca 量 w は、 $0 < w < 0.45$ の範囲が好ましい。

【0138】

また、試料 53 のように、Ba 量 x が 0.05 より大きいと、比誘電率は高くなるが、第 3 次高調波歪率が高くなる。また、副結晶相が生成し、比抵抗および信頼性の低下の原因となる。したがって、Ba 量 x は、 $0 < x < 0.05$ の範囲が好ましい。

【0139】

また、試料 50 のように、Zr および Hf の合計量 $y + z$ が 0.45 を超えると、比誘電率が低くなる。したがって、Zr と Hf との合計量 $y + z$ は、 $0 < y + z < 0.45$ の範囲が好ましい。

【0140】

また、試料 51 のように、m が 0.95 以下になると、副結晶相が生成し、誘電損失が大きくなり、また、平均寿命が短くなる。他方、試料 52 のように、m が 1.05 以上になった場合であっても、副結晶相が生成するとともに、セラミックの焼結性が極端に悪くなる。したがって、m は、 $0.95 < m < 1.05$ の範囲が好ましい。

【0141】

10

20

30

40

50

表4に示した副成分1としてのDy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、YおよびScの少なくとも1種の元素は、セラミックの焼結時の雰囲気に対する安定性を向上させ、積層セラミックコンデンサの内部電極の導電材料としてニッケルのような卑金属を問題なく用いることを可能にする。この効果は、副成分1の添加量が全量で0.05モル以上の場合に発揮される。しかしながら、試料54のように、副成分1の添加量が全量で5.0モルを超えると、比抵抗が小さくなる。したがって、副成分1の添加量は、全量で0.05～5.0モルであることが好ましい。

【0142】

また、副成分2としてのMn、CoおよびNiのうちの少なくとも1種の元素は、セラミックの焼結性を向上させ、比抵抗を高くし、平均寿命を長くする効果があるが、試料57のように、副成分2の添加量が全量で0.05モル未満であると、このような効果が発揮されない。他方、試料55および56のように、副成分2の添加量が全量で6.0モルを超えると、副結晶相XRDピーク強度比が高くなり、比抵抗が低下して、平均寿命が短くなる。したがって、副成分2の含有量は、全量で0.05～6.0モルであることが好ましい。

【0143】

【実験例3】

まず、主成分の出発原料粉末として、純度99%以上のSrCO₃、CaCO₃およびTiO₂の各粉末を準備した。また、副成分の出発原料粉末として、Yb₂O₃、MnO、Al₂O₃およびMgCO₃の各粉末を準備した。次に、これらの出発原料粉末を、主成分が(Sr_{0.6}Ca_{0.4})TiO₃の組成となり、副成分の各添加量が、主成分100モルに対して、YbO_{3/2}、MnO、AlO_{3/2}およびMgCO₃にそれぞれ換算して、表7に示すモル数となるように秤量し、実験例1の場合と同様の方法によって、これらの出発原料粉末を湿式混合して、仮焼前の原料粉末を得た。

【0144】

【表7】

試料番号	YbO _{3/2} (モル)	MnO (モル)	AlO _{3/2} (モル)	MgCO ₃ (モル)
58	3.0	2.0	-	-
59	3.0	0.5	2.5	-
60	3.0	1.0	4.0	-
61	3.0	2.0	5.5	-
62	3.0	0.5	-	1.5
63	3.0	1.0	-	2.5
64	3.0	2.0	-	4.5
65	3.0	0.1	1.0	1.0
* 66	3.0	0.5	8.0	-

【0145】

表7において、*を付した試料66は、この発明の範囲外のものである。

【0146】

次に、仮焼前の原料粉末に対して、空気中において800の温度に2時間保持する先仮焼工程を実施し、先仮焼物を得た。

【0147】

次に、この先仮焼物を、湿式ボールミルで混合粉碎した後、さらに、空気中において11

10

20

30

40

50

00 の温度に2時間保持する本仮焼工程を実施し、これを粉砕することによって、本仮焼粉末を得た。

【0148】

次に、これら本仮焼粉末について、実験例1の場合と同様の方法によって、平均粒径および副結晶相XRDピーク強度比を求めたところ、試料58～66のいずれについても、平均粒径が0.4 μmであり、副結晶相XRDピーク強度比が1%以下であった。

【0149】

次に、上述した本仮焼粉末に、その主成分および副成分の全量100重量部に対して、焼結助剤としてのSiO₂を含むガラスを1.5重量部添加するとともに、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノールなどの有機溶剤を加え、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを得た。その後、このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、厚み約7 μmの矩形のセラミックグリーンシートを得た。

10

【0150】

次に、上述のセラミックグリーンシートを用いて、実験例1の場合と同様の方法により、表8の「焼成温度」の欄に示された温度にて焼成しながら、セラミック焼結体および積層セラミックコンデンサをそれぞれ作製し、表8に示すような「焼結体での副結晶相XRDピーク強度比」、「焼結体結晶系」、「比誘電率」、「誘電損失」、「TC」、「log」、「平均寿命」および「第3次高調波歪率」をそれぞれ評価した。

【0151】

【表8】

20

試料番号	焼成温度 (°C)	焼結体での副結晶相 XRDピーク強度比 (%)	焼結体結晶系	比誘電率	誘電損失 (%)	TC (%)	log ρ (Ω・cm)	平均寿命 (時間)	第3次高調波歪率 (dB)	
									50V/mm	200V/mm
58	1200	<1	立方晶	241	0.03	-8.1	12.3	80	-123	-107
59	1200	1	立方晶	222	0.05	-8.1	14.1	>100	-125	-109
60	1200	1	立方晶	219	0.02	-8.1	14.5	>100	-120	-106
61	1250	1	立方晶	208	0.08	-8.0	13.7	84	-124	-115
62	1300	<1	立方晶	224	0.02	-8.3	13.7	>100	-121	-107
63	1300	<1	立方晶	226	0.03	-8.3	13.6	>100	-121	-112
64	1300	2	立方晶	207	0.10	-8.1	13.2	65	-119	-108
65	1250	<1	立方晶	229	0.08	-8.4	13.9	>100	-120	-110
* 66	1250	5	立方晶	224	0.12	-8.0	13.8	35	-115	-98

10

20

30

【0152】

表7および表8からわかるように、この発明の範囲内にある試料58～65によれば、比誘電率が150以上と高く、第3次高調波歪率が、50V/mmにおいて-110dB以下、200V/mmにおいて-100dB以下と低く、平均寿命が50時間以上と長い。

40

【0153】

また、AlおよびMgの少なくとも一方を添加した試料59～65によれば、これらを添加しなかった試料58と比較して、比抵抗がより高くなっている。

【0154】

なお、試料66のように、Alおよび/またはMgの添加量が合計で6.0モルを超えると、副結晶相が生成するため、XRDピーク強度比が5%以上となり、平均寿命が短くなっている。

【0155】

50

したがって、AlおよびMgの添加量は、主成分100モルに対して、全量で6.0モル以下であることが好ましい。

【0156】

【実験例4】

まず、主成分の出発原料粉末として、純度99%以上の SrCO_3 、 CaCO_3 、 ZrO_2 および TiO_2 の各粉末を準備した。また、副成分の出発原料粉末として、 Yb_2O_3 および MnO の各粉末を準備した。

【0157】

次に、これらの出発原料粉末を、主成分が $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})$ $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ の組成となり、副成分としての Yb_2O_3 および MnO が、主成分100モルに対して、 $\text{YbO}_{3/2}$ および MnO にそれぞれ換算して、ともに3.0モルとなるように秤量し、実験例1の場合と同様の方法によって湿式混合して、仮焼前の原料粉末を得た。

【0158】

次に、仮焼前の原料粉末に対して、空気中において800の温度に2時間保持する先仮焼工程を実施し、先仮焼物を得た。

【0159】

次に、この先仮焼物を、湿式ボールミルで混合粉砕し、その後、空気中において1100の温度に2時間保持する本仮焼工程を実施し、これを粉砕することによって、本仮焼粉末を得た。

【0160】

この本仮焼粉末について、実験例1の場合と同様の方法によって、平均粒径および副結晶相XRDピーク強度比を求めたところ、平均粒径が0.3 μm であり、副結晶相XRDピーク強度比が1%以下であった。

【0161】

次に、上述した本仮焼粉末に、その主成分および副成分の全量100重量部に対して、表9に示す焼結助剤を表9に示す添加量をもって添加するとともに、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノールなどの有機溶剤を加え、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを得た。次いで、このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、厚み約7 μm の矩形のセラミックグリーンシートを得た。

【0162】

【表9】

試料番号	焼結助剤(モル比)	添加量(重量部)
67	なし	-
68	SiO_2	5
69	$0.25\text{Li}_2\text{O}-0.65(0.30\text{Si}\cdot 0.70\text{Ti})\text{O}_2-0.10\text{Al}_2\text{O}_3$	1
70	$0.66\text{SiO}_2-0.17\text{TiO}_2-0.15\text{BaO}-0.02\text{MnO}$	0.1
71	$0.45\text{SiO}_2-0.22\text{TiO}_2-0.28\text{BaO}-0.05\text{Al}_2\text{O}_3$	10
72	$0.35\text{Li}_2\text{O}-0.50\text{B}_2\text{O}_3-0.15(0.90\text{Si}\cdot 0.10\text{Ti})\text{O}_2$	3
73	$0.35\text{Li}_2\text{O}-0.15\text{B}_2\text{O}_3-0.45(0.30\text{Si}\cdot 0.70\text{Ti})\text{O}_2-0.05\text{ZrO}_2$	6
74	$0.70\text{B}_2\text{O}_3-0.15\text{Al}_2\text{O}_3-0.10\text{BaO}-0.03\text{ZnO}-0.02\text{MnO}$	20
75	$0.35\text{Li}_2\text{O}-0.50\text{B}_2\text{O}_3-0.15(0.90\text{Si}\cdot 0.10\text{Ti})\text{O}_2$	8
* 76	$0.25\text{Li}_2\text{O}-0.65(0.30\text{Si}\cdot 0.70\text{Ti})\text{O}_2-0.10\text{Al}_2\text{O}_3$	25

【0163】

表9において、*を付した試料76は、この発明の範囲外のものである。

【0164】

次に、上記セラミックグリーンシートを用いて、実験例1の場合と同様の方法によって、表10の「焼成温度」の欄に示した各温度にて焼成しながら、セラミック焼結体および積層セラミックコンデンサをそれぞれ作製した。

【0165】

そして、これらセラミック焼結体および積層セラミックコンデンサについて、表10に示した「焼結体での副結晶相XRDピーク強度比」、「焼結体結晶系」、「比誘電率」、「誘電損失」、「TC」、「log ρ」、「平均寿命」および「第3次高調波歪率」をそれぞれ評価した。

【0166】

【表10】

試料番号	焼成温度(°C)	焼結体での副結晶相XRDピーク強度比(%)	焼結体結晶系	比誘電率	誘電損失(%)	TC(%)	log ρ(Ω·cm)	平均寿命(時間)	第3次高調波歪率(dB)	
									50V/mm	200V/mm
67	1350	<1	立方晶	202	0.03	-10.0	13.0	>100	-118	-108
68	1200	<1	立方晶	189	0.03	-9.8	13.2	>100	-119	-107
69	1250	<1	立方晶	201	0.07	-10.0	13.1	>100	-118	-103
70	1250	<1	立方晶	205	0.05	-9.9	13.5	>100	-121	-105
71	1150	2	立方晶	175	0.10	-9.4	13.1	91	-116	-103
72	1100	<1	立方晶	192	0.03	-9.7	13.2	>100	-122	-110
73	1100	<1	立方晶	183	0.08	-9.6	13.0	>100	-119	-104
74	1100	3	立方晶	159	0.15	-9.0	12.7	74	-115	-102
75	1100	<1	立方晶	177	0.07	-9.6	13.3	>100	-116	-102
* 76	1200	6	立方晶	145	0.21	-8.6	12.7	31	-118	-103

10

20

30

40

50

【0167】

表10からわかるように、この発明の範囲内にある試料67～75によれば、比誘電率が150以上と高く、第3次高調波歪率が、50V/mmで-110dB以下、200V/mmで-100dB以下と低く、また、平均寿命が50時間以上と長い。

【0168】

また、表9に示すように、焼結助剤を添加した試料68～76は、焼結助剤を添加しなかった試料67と比較して、表10の「焼成温度」の欄に示すように、100以上低温で焼結が可能である。

【0169】

しかしながら、試料76のように、焼結助剤の添加量が、主成分および副成分の全量100重量部に対して20重量部を超えると、副結晶相XRDピーク強度比が5%以上となり、平均寿命が50時間以下と短くなる。

【0170】

したがって、焼結助剤の添加量は、主成分および副成分の全量を100重量部としたとき、20重量部以下であることが好ましい。

【0171】

【発明の効果】

以上のように、この発明に係る非還元性誘電体セラミックによれば、これを用いて構成した積層セラミックコンデンサにおいて、比誘電率を150以上と高くし、かつ第3次高調波歪率を小さくすることができる。また、高温負荷寿命試験において優れた結果が得られるため、積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層をたとえば5μm程度にまで薄くすることができ、したがって、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化にとって有利である。

【0172】

また、積層セラミックコンデンサに備える内部電極の導電材料として、ニッケルや銅などの安価な卑金属を問題なく用いることができる。

【0173】

また、この発明に係る非還元性誘電体セラミックは、温度補償用コンデンサ材料や低損失コンデンサ材料として有利に用いられる他、マイクロ波用誘電体共振器材料としても有利に用いることができ、その工業的利用価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態によ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。

【図2】この発明の範囲内にある試料8に係る本仮焼粉末の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図3】この発明の範囲内にある試料8に係る焼結体の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図4】この発明の範囲外にある試料20に係る焼結体の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図5】この発明の範囲外にある試料22に係る本仮焼粉末の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図6】この発明の範囲外にある試料22に係る焼結体の粉末X線回折パターンを示す図である。

【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 3 誘電体セラミック層
- 4, 5 内部電極
- 8, 9 外部電極

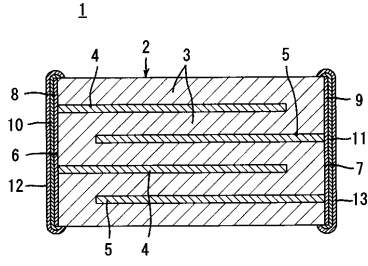
10

20

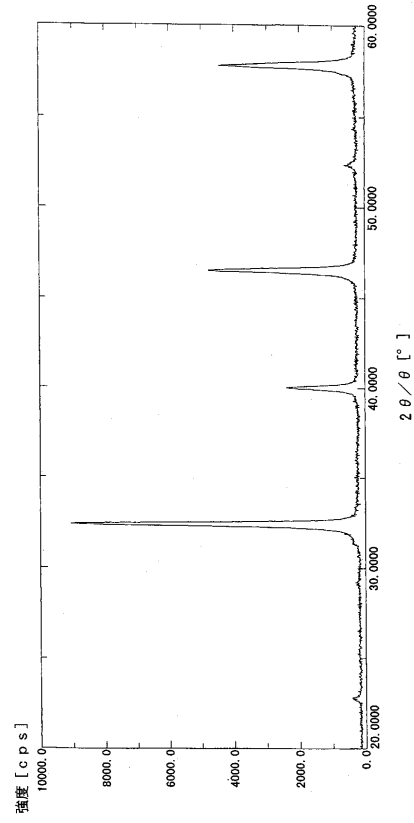
30

40

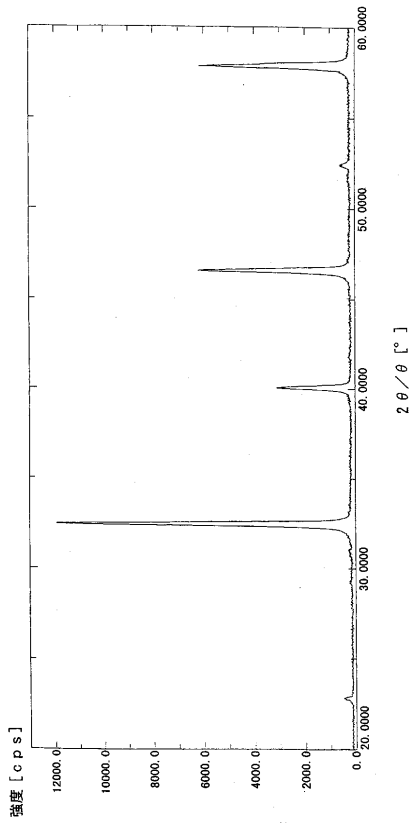
【図1】



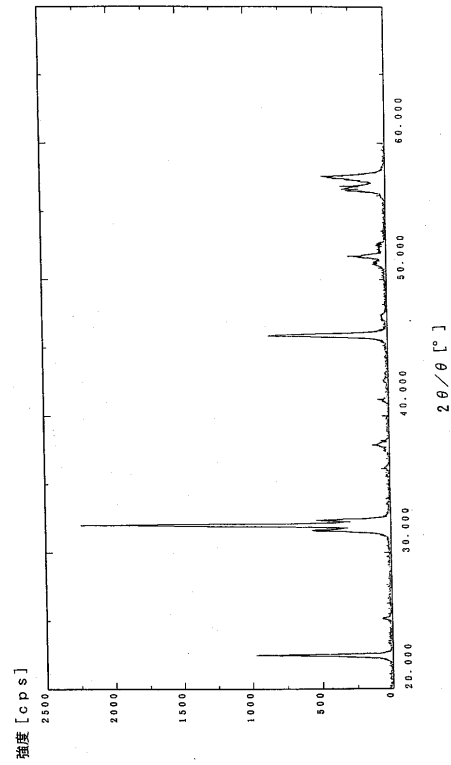
【図2】



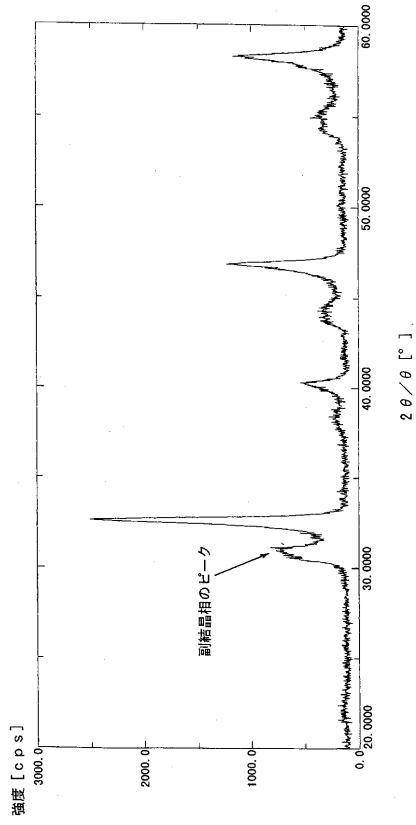
【図3】



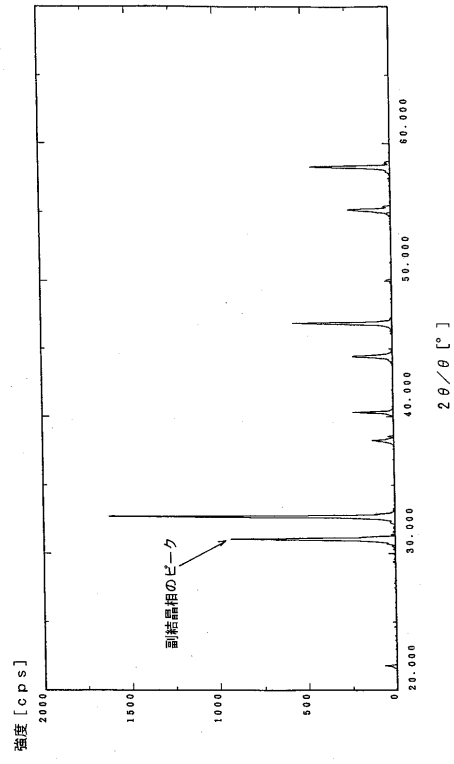
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特公昭55-021962(JP, B1)
特開平11-134941(JP, A)
特開平04-206109(JP, A)
特開平10-255549(JP, A)
特開平05-286769(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/46 - 35/49
H01B 3/12
H01G 4/12