

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3642282号
(P3642282)

(45) 発行日 平成17年4月27日(2005.4.27)

(24) 登録日 平成17年2月4日(2005.2.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO4B 35/49
HO1B 3/12
HO1G 4/12

CO4B 35/49 Z
HO1B 3/12 326
HO1G 4/12 358

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-33447 (P2001-33447)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成13年2月9日(2001.2.9)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開2001-294481 (P2001-294481A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成13年10月23日(2001.10.23)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成13年2月14日(2001.2.14)		弁理士 岩橋 文雄
(31) 優先権主張番号	特願2000-31411 (P2000-31411)	(74) 代理人	100103355
(32) 優先日	平成12年2月9日(2000.2.9)		弁理士 坂口 智康
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	中山 雅文
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	小松 和博
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物とこれを用いた積層セラミックコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式として $\{(Ba_xSr_yCa_z)O\}_n \{(Zr_mTi_{1-m})O_2\}$ (但し、 $x + y + z = 1$ 、 x, y, z, m, n はモル比を示す) で表される組成系において、 x, y, z が、(表1) に示す a, b, c, d, e を直線で囲む範囲で、 $m = 0.95 \sim 0.8$ 、 $n = 1.04$ となる範囲の組成物を主成分として、この主成分 100wt% に対し、添加物として Mn_3O_4 を $0.1 \sim 0.7$ wt%、 $BaSiO_3$ を $0.5 \sim 3.0$ wt%、 V_2O_5 を $0.01 \sim 0.07$ wt%、さらに Al_2O_3 を $0.05 \sim 0.30$ wt% 添加した誘電体磁器組成物。

【表1】

	x	y	z
a	0.10	0.85	0.05
b	0.10	0.20	0.70
c	0.25	0.05	0.70
d	0.40	0.05	0.55
e	0.40	0.55	0.05

【請求項2】

添加物として更に Y_2O_3 を $0.2 \sim 1.0$ wt% 添加した請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】

添加物として更にNiOを0.02~0.5wt%、もしくはMgOを0.2~0.5wt%添加した請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一つに記載のBaSiO₃に換えて、BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, Na₂O, Li₂O, K₂O, B₂O₃から選ばれる少なくとも1種類以上の元素とSiO₂, Al₂O₃で構成されるガラスフリットを0.5~3.0wt%添加した請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項5】

請求項1から3のいずれか一つに記載の誘電体磁器組成物からなるセラミック層とニッケル等の卑金属の内部電極を交互に積層した積層セラミックコンデンサ。 10

【請求項6】

請求項4に記載の誘電体磁器組成物からなるセラミック層とニッケル等の卑金属の内部電極を交互に積層した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】

本発明はニッケルなどの卑金属で内部電極を形成した温度補償用の積層セラミックコンデンサに用いる誘電体磁器組成物とこれを用いた積層セラミックコンデンサに関するものである。 20

【0002】

【従来の技術】

従来の積層セラミックコンデンサは、公知の積層セラミックコンデンサの製造方法に従って、誘電体粉末を主成分とするセラミックグリーンシートと内部電極層を交互に複数層積層した積層体を、所定のチップ形状に切断しグリーンチップを形成した後、所定温度で焼成を行い、得られた焼結体の端面に露出した内部電極と電気的に接続するように焼結体の端面部に外部電極を形成する方法が一般的に行われている。

【0003】

そして、前記内部電極にニッケル等の卑金属を用いたグリーンチップを酸化を防ぐため非酸化性雰囲気中で焼結を行う方法が主流となってきている。 30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、静電容量温度係数の小さい温度補償用の積層セラミックコンデンサに用いる誘電体磁器組成物は、一般的に主成分のMgTiO₃, CaTiO₃に希土類酸化物を添加した組成が多く、この材料は非酸化性雰囲気中で焼成すると主成分中の酸化チタンが還元され易く、半導体化して絶縁抵抗が低くなると共に所望の誘電体特性が得られないという課題を有していた。

【0005】

本発明は非酸化性雰囲気中の焼成条件において、絶縁抵抗が高く安定した電気特性を得ることができる誘電体磁器組成物とこ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したものであり、内部電極にニッケル等の卑金属を用いた温度補償用の積層セラミックコンデンサに好適なものである。 40

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため本発明は、一般式として $\{(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{O}\}_n \{(\text{Zr}_m\text{Ti}_{1-m})\text{O}_2\}$ (但し、 $x + y + z = 1$ 、 x, y, z, m, n はモル比) で表わされる組成系において、 x, y, z が、(表2)に示す a, b, c, d, e を直線で囲む範囲で、 $m = 0.95, 0.8, n = 1.04$ となる範囲の組成物を主成分として、この主成分100wt%に対し、添加物としてMn₃O₄を0.1~0.7wt%、BaSiO₃を0.5~3.0wt%、V₂O₅を0.01~0.07wt%、さらにAl₂O₃を0.05~ 50

0.30wt%添加した誘電体磁器組成物としたものである。

【0007】

【表2】

	x	y	z
a	0.10	0.85	0.05
b	0.10	0.20	0.70
c	0.25	0.05	0.70
d	0.40	0.05	0.55
e	0.40	0.55	0.05

10

【0008】

これにより、非酸化性雰囲気中の焼成においても絶縁抵抗が高く安定した誘電体特性の得られる誘電体磁器組成物とこれを用いた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の請求項1に記載の発明は、一般式として $\{(Ba_xSr_yCa_z)O\}_n \{(Zr_mTi_{1-m})O_2\}$ (但し、 $x+y+z=1$ 、 x, y, z, m, n はモル比) で表わされる組成系において、 x, y, z が、(表2)に示すa, b, c, d, eを直線で囲む範囲で、 $m=0.95, 0.8$ 、 $n=1.04$ となる範囲の組成物を主成分として、この主成分100wt%に対し、添加物として Mn_3O_4 を0.1~0.7wt%、 $BaSiO_3$ を0.5~3.0wt%、 V_2O_5 を0.01~0.07wt%、さらに Al_2O_3 を0.05~0.30wt%添加した誘電体磁器組成物としたものであり、(表2)に示すa, b, c, d, eを直線で囲む範囲で、 BaO と SrO と CaO の3種のモル比を組合せることで、焼結性を向上させて絶縁抵抗が高く、静電容量温度係数が小さくても誘電率が高い誘電特性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

20

【0010】

また、 ZrO_2 と TiO_2 のモル比をmの範囲に規定することで、静電容量温度係数の小さい誘電体磁器組成物を得ることができ、さらに、モル比nの範囲に規定することで、非酸化性雰囲気中での焼結できる範囲を規定して、更に、焼結助材として $BaSiO_3, Al_2O_3, Mn_3O_4$ を添加し、1300以下の焼成温度で焼結させることができるという作用を有する。従って、内部電極をニッケルで形成する積層セラミックコンデンサには1350以下(好ましくは1300以下)で焼成することにより高温焼成で発生し易い内部電極の拡散や静電容量の低下等の不良を防止できるという効果を有する。

30

【0011】

また、 Mn_3O_4 を規定量添加することにより耐還元性を向上させる効果があり、非酸化性雰囲気中で焼成を行っても絶縁抵抗の劣化を防止する効果を有し、さらに、 V_2O_5 を添加することにより耐還元性を更に向上させる効果を有する。

【0012】

本発明の請求項2に記載の発明は、添加物として更に Y_2O_3 を0.2~1.0wt%添加した請求項1に記載の誘電体磁器組成物であり、積層セラミックコンデンサの素体内部の絶縁抵抗の劣化を防止して電圧を印加した高温負荷寿命特性を向上させる効果を有するものである。

40

【0013】

本発明の請求項3に記載の発明は、添加物として更に NiO を0.02~0.5wt%、もしくは MgO を0.2~0.5wt%添加した請求項1に記載の誘電体磁器組成物であり、ニッケルの内部電極とセラミックシートの積層体の焼結収縮挙動差を緩和し、クラックの発生や残留応力を防止することができ、耐湿負荷寿命特性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができるという効果を有するものである。

【0014】

本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1から3のいずれか一つに記載の $BaSiO_3$

50

に換えて、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 ZnO 、 Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 から選ばれる少なくとも1種類以上の元素と SiO_2 、 Al_2O_3 で構成されるガラスフリットを0.5～3.0wt%添加した請求項1に記載の誘電体磁器組成物であり、焼結性を更に向上させることができ、1250以下でかつ非酸化性雰囲気において強還元側で焼成することが可能となり、積層数が多く、内部電極をニッケルで形成する積層セラミックコンデンサにおいて半田ディップ実装時に発生しやすい熱的クラックを防止する効果を有するものである。

【0015】

本発明の請求項5に記載の発明は、請求項1から3のいずれか一つに記載の誘電体磁器組成物からなるセラミック層とニッケル等の卑金属の内部電極を交互に積層して構成した積層セラミックコンデンサであり、請求項1から3のいずれか一つに記載の誘電体磁器組成物でセラミック層を構成することによって、非酸化性雰囲気中の焼成においても絶縁抵抗が高く安定した誘電体特性が得られるため、ニッケル等の卑金属を内部電極に用いた積層セラミックコンデンサ素子を非酸化性雰囲気中で焼成して、静電容量温度係数が小さく高温負荷寿命特性や耐湿負荷寿命特性等の信頼性に優れた温度補償用の積層セラミックコンデンサを得ることができるという効果を有するものである。

10

【0016】

本発明の請求項6に記載の発明は、請求項4に記載の誘電体磁器組成物からなるセラミック層とニッケル等の卑金属の内部電極を交互に積層した積層セラミックコンデンサであり、特に、セラミックグリーンシートの厚みが $10\mu m$ 以下で積層数が50層以上の高積層の積層セラミックコンデンサに適しており、熱的クラックが発生しにくいいため、実装性能に優れた温度補償用の積層セラミックコンデンサを得ることができるという効果を有するものである。

20

【0017】

(実施の形態1)

以下、実施の形態1を用いて、本発明の特に請求項1と5に記載の発明について説明する。

【0018】

図1は本発明の誘電体磁器組成物を示す3元組成図であり、(表2)で示すa、b、c、d、eを結ぶ直線で囲まれた組成範囲を示すものである。

30

【0019】

先ず、出発原料として高純度の BaO 、 SrO 、 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Mn_3O_4 、 Al_2O_3 、 $BaSiO_3$ 、 V_2O_5 の粉末を(表3)に示す組成比になるように秤量し、湿式混合後、脱水乾燥を行い、得られた混合材料を高純度アルナル質の坩堝に入れ、空気中1170の温度で2時間仮焼を行う。

【0020】

【表3】

試料No.	x (mol)	y (mol)	z (mol)	n (mol)	m (mol)	Mn ₃ O ₄ (wt%)	BaSiO ₃ (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	MgO (wt%)	Y ₂ O ₃ (wt%)	NiO (wt%)
* 1	0.00	1.00	0.00	1.01	0.945	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 2	0.00	0.70	0.30	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 3	0.00	0.30	0.70	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 4	0.00	0.00	1.00	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 5	0.30	0.00	0.70	1.01	0.990	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 6	0.70	0.00	0.30	1.01	0.995	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 7	1.00	0.00	0.00	1.01	1.000	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 8	0.70	0.30	0.00	1.01	1.000	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 9	0.30	0.70	0.00	1.01	0.975	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 10	0.05	0.05	0.90	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 11	0.90	0.05	0.05	1.01	1.000	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
12	0.10	0.85	0.05	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
13	0.10	0.30	0.60	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
14	0.10	0.20	0.70	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
15	0.25	0.05	0.70	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
16	0.40	0.05	0.55	1.01	1.000	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
17	0.40	0.55	0.05	1.01	0.980	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
18	0.20	0.75	0.05	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
19	0.20	0.50	0.30	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
20	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
21	0.20	0.20	0.60	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
22	0.30	0.30	0.40	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
23	0.40	0.30	0.30	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
24	0.20	0.30	0.50	1.01	0.980	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
25	0.20	0.30	0.50	1.01	0.950	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 26	0.20	0.30	0.50	1.01	0.900	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 27	0.20	0.30	0.50	1.05	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
28	0.20	0.30	0.50	1.04	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
29	0.20	0.30	0.50	1.03	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
30	0.20	0.30	0.50	1.00	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
31	0.20	0.30	0.50	0.97	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
32	0.20	0.30	0.50	0.80	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 33	0.20	0.30	0.50	0.60	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 34	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	0.0	0.06	0.20	0	0	0
35	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	0.5	0.06	0.20	0	0	0
36	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	1.0	0.06	0.20	0	0	0
37	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	3.0	0.06	0.20	0	0	0
* 38	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	5.0	0.06	0.20	0	0	0
* 39	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.00	2.0	0.06	0.20	0	0	0
40	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.10	2.0	0.06	0.20	0	0	0
41	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.70	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 42	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	1.00	2.0	0.06	0.20	0	0	0
* 43	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.00	0.20	0	0	0
44	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.01	0.20	0	0	0
45	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.04	0.20	0	0	0
46	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.07	0.20	0	0	0
* 47	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	1.00	0.20	0	0	0
* 48	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.00	0	0	0
49	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.05	0.05	0	0	0
50	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.30	0	0	0
* 51	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.50	0	0	0

10

20

30

【0021】

次に、仮焼材料をゴム内張りのボールミルの中に純水とジルコニアボールと共に入れ、湿式粉碎後、脱水乾燥を行い温度補償用の誘電体材料を作製した。得られた温度補償用の誘電体材料に、有機バインダーを加え造粒後、油圧プレスを用い、成形圧力1 t o n / cm²で直径15 mm、厚み0.4 mmの円板を成形した。

【0022】

次いで、成形した円板をアルミナ質のサヤに入れ、空気中にて700 で2時間脱脂した後、非酸化雰囲気中にて1300 で2時間焼成し、焼結体の円板を得た。

【0023】

得られた焼結体の両面に銅電極ペーストを塗布した後、非酸化雰囲気において900 の温度で焼付けた後、誘電率、静電容量温度係数、絶縁抵抗の測定を行い、その結果を(表4)に示した。尚、誘電率の測定は温度20、測定電圧1.0 V r m s、測定周波数1 MHzで行い、絶縁抵抗は電極間にDC 50 Vを1分間印加した後の抵抗値より、また静電容量温度係数は20 と125 における静電容量を測定し(数1)より求めた。

【0024】

【数1】

40

50

$$T C_{125} = (C_{125} - C_{20}) / C_{20} \times 1 / (125 - 20) \times 10^6$$

$T C_{125}$: 125℃の静電容量温度係数 (ppm/℃)

C_{20} : 20℃の静電容量 (pF)

C_{125} : 125℃の静電容量 (pF)

【0025】

また、本発明で作製した誘電体組成の各粉末に酢酸ブチル、ポリビニルブチラール、可塑剤からなるビヒクルを加えて、公知のドクターブレード法により厚さ28μmのセラミックグリーンシートを作製した。 10

【0026】

そして、得られたそれぞれの組成のセラミックグリーンシートを用い、公知の積層セラミックコンデンサの製造方法により、ニッケル金属からなる内部電極とセラミックグリーンシートを交互に20層積層したグリーン積層体を600kg/cm²の圧力で加圧圧着した後、所定のチップ形状に切断を行いグリーンチップを得た。

【0027】

さらに、グリーンチップをニッケルの平衡酸素分圧以下にて400の温度で2時間脱脂した後、非酸化雰囲気中にて、1300の焼成温度で2時間焼成を行い焼結体を形成し、この焼結体の内部電極が露出した端面に外部電極となる銅ペーストを塗布して非酸化雰囲気中にて焼付けを行い、その後、電解メッキをして積層セラミックコンデンサを完成させた。 20

【0028】

このとき、前記非酸化雰囲気中での焼付け工程で素子表面が幾分還元され、電解メッキ工程において積層セラミックコンデンサの表面に残留したメッキ液や水分の吸着により絶縁抵抗が劣化し易いという問題を有するが、本発明の誘電体磁器組成物により耐還元性を向上できるために前記絶縁抵抗の劣化を防止できる。

【0029】

そして、得られた各積層セラミックコンデンサについて静電容量、Q、静電容量温度係数、絶縁抵抗を測定し、その結果を(表4)に示した。尚、誘電率の値は、35以上が好ましく、静電容量温度係数は0±60ppm/が好ましい。 30

【0030】

【表4】

試料No.	円板			製品			
	誘電率	温度係数 (ppm/°C)	絶縁抵抗 (Ω)	静電容量 (pF)	Q	温度係数 (ppm/°C)	絶縁抵抗 (Ω)
* 1	30	-6	1×10^{11}	81	1700	± 0	1×10^9
* 2	31	+1	1×10^{12}	83	3700	+5	1×10^{11}
* 3	31	+11	3×10^{12}	84	3100	+19	1×10^{11}
* 4	23	-7	1×10^{10}	62	1100	-1	3×10^8
* 5	27	-1	3×10^{12}	73	3800	+2	1×10^{11}
* 6	32	+25	1×10^{12}	86	3900	+31	1×10^{11}
* 7	31	-216	1×10^{10}	84	1100	-200	1×10^8
* 8	32	-32	5×10^{10}	86	1000	-21	3×10^8
* 9	26	-18	6×10^{10}	70	950	-13	1×10^9
* 10	26	-50	3×10^{11}	69	1300	-42	1×10^9
* 11	39	-650	3×10^{11}	107	1200	-623	1×10^9
12	35	-14	3×10^{12}	95	2100	-3	1×10^{10}
13	35	-2	4×10^{12}	94	3700	+3	2×10^{10}
14	35	+20	1×10^{14}	95	3800	+25	2×10^{12}
15	38	-11	6×10^{14}	103	4300	-7	2×10^{12}
16	35	-40	4×10^{14}	95	4000	-52	3×10^{12}
17	35	-29	1×10^{12}	95	3800	-41	2×10^{10}
18	37	+3	5×10^{14}	100	4200	+2	6×10^{12}
19	38	± 0	6×10^{14}	102	4200	± 0	5×10^{12}
20	38	± 0	1×10^{15}	103	4400	± 0	1×10^{13}
21	37	-9	1×10^{14}	100	3700	-8	6×10^{12}
22	40	-12	3×10^{14}	107	4000	-3	1×10^{13}
23	43	-11	1×10^{15}	114	1700	-31	1×10^{13}
24	35	+40	3×10^{14}	95	4100	+45	1×10^{12}
25	40	-60	2×10^{14}	108	3700	-51	1×10^{12}
* 26	48	-250	1×10^{12}	130	3900	-221	1×10^{11}
* 27	焼結しない						
28	37	-1	1×10^{15}	100	4300	+3	1×10^{12}
29	37	± 0	1×10^{15}	101	4100	+3	1×10^{12}
30	37	± 0	1×10^{15}	99	4100	+4	1×10^{11}
31	38	-5	1×10^{14}	103	4200	+2	1×10^{10}
32	36	-6	1×10^{14}	98	3900	+2	1×10^{10}
* 33	36	-7	1×10^{14}	97	4000	+1	2×10^9
* 34	焼結しない						
35	36	-7	8×10^{13}	98	4000	+4	1×10^{11}
36	38	-5	1×10^{15}	103	5200	+2	6×10^{12}
37	37	-1	1×10^{15}	100	4300	+5	3×10^{12}
* 38	36	+2	3×10^{14}	97	4500	+11	5×10^9
* 39	37	-5	8×10^{12}	99	4400	± 0	2×10^9
40	38	-1	8×10^{14}	103	3800	+7	5×10^{12}
41	37	+2	5×10^{14}	100	4300	+6	1×10^{12}
* 42	36	+7	7×10^{13}	97	5300	+13	1×10^9
* 43	38	-1	3×10^{14}	103	4600	+1	5×10^9
44	38	-1	8×10^{14}	101	4600	+3	3×10^{10}
45	38	-1	1×10^{15}	102	4600	+3	3×10^{12}
46	38	± 0	8×10^{14}	103	3900	+4	6×10^{12}
* 47	焼結しない						
* 48	38	-1	2×10^{14}	103	3300	+2	4×10^9
49	38	± 0	6×10^{14}	101	3300	+7	1×10^{12}
50	38	-1	1×10^{15}	102	3300	+6	3×10^{12}
* 51	38	± 0	8×10^{14}	104	3800	+5	3×10^9

10

20

30

40

【0031】

(表4)の結果からわかるように、本発明の範囲外の試料の内、No. 1~10は誘電率が32以下と小さく、試料11, 26は静電容量温度係数が 0 ± 60 ppm/ から外れており、試料No. 27, 34, 47は焼結せず、試料No. 33, 38, 39, 42, 43, 48, 51は絶縁抵抗が 10^{10} 以下となり実用的ではない。

【0032】

これに対し、本発明の範囲内の試料No. 12~25, 28~32, 35~37, 40, 41, 44~46, 49, 50は誘電率が35以上と高く、かつ静電容量温度係数が全て

50

$\text{NP}0 \pm 60 \text{ ppm} /$ の範囲内であり、絶縁抵抗も全て 10^{10} 以上となり極めて良好な結果が得られている。

【0033】

即ち、試料No. 1から9はBaO, SrO, CaOから選ばれる1種もしくは2種で構成する組成系から成り、本発明の(表2)で示すモル比の範囲外であり、絶縁抵抗が 10^{10} 以下、又は誘電率が35以下、又は静電容量温度係数が大きくなり好ましくない。

【0034】

これに対し、本発明の範囲内である試料No. 12~23の誘電体磁器組成物は、誘電率が35~43と大きく、静電容量温度係数も小さく、絶縁抵抗も全て 10^{10} 以上となり良好な結果が得られており、モル比x, y, zの範囲は、図1に示した(表2)のa, b, c, d, eを直線で囲むモル比の範囲が有効である。

10

【0035】

更に、試料No. 26はモル比mが0.90であり、本発明のモル比mの範囲外であり、本発明の範囲内の試料24, 25と比較すると静電容量温度係数がN250と大きく $0 \pm 60 \text{ ppm} /$ の範囲を満足しないため好ましくない。従って、モル比mの値をm 0.95とするのが有効である。

【0036】

また、試料No. 27はモル比nを1.05、試料33はモル比nが0.60であり、それぞれ本発明のモル比nの範囲外であり、本発明の範囲内の試料No. 28~32と比較すると、試料27は焼結せず、試料No. 33は絶縁抵抗が 10^9 と低くなり好ましくない。従って、モル比nは0.80 ~ 1.04の範囲が有効である。

20

【0037】

また、BaSiO₃の添加量がゼロの場合は、試料No. 34のように焼結せず、添加量が3を越える試料38のようにBaSiO₃中のSiO₂が還元されやすく絶縁抵抗が 10^{10} 以下となり好ましくない。これに対し、本発明の範囲内の試料No. 35~37は絶縁抵抗が 10^{10} 以上であり、良好な結果が得られている。従って、BaSiO₃の添加範囲は0.5~3.0wt%が有効である。

【0038】

また、Mn₃O₄の添加量がゼロの場合は、試料No. 39のように耐還元性がなく、添加量が0.7を越えると試料42のように耐還元性の効果が低下し絶縁抵抗が 10^{10} 以下となり好ましくない。これに対し、本発明の範囲内の試料No. 40, 41は絶縁抵抗が 10^{10} 以上であり、良好な結果が得られている。従って、Mn₃O₄の添加範囲は0.1~0.7wt%が有効である。

30

【0039】

また、V₂O₅の添加量がゼロの場合は、試料No. 43のように耐還元性がなく絶縁抵抗が 10^{10} 以下となり、試料47のように添加量が0.07を越えると焼結しなくなるため好ましくない。これに対し、本発明の範囲内の試料No. 44~46は絶縁抵抗が 10^{10} 以上であり、良好な結果が得られている。従って、V₂O₅の添加範囲は0.01~0.07wt%が有効である。特に、V₂O₅の添加量を0.04~0.07wt%とすると絶縁抵抗が 10^{12} 以上でありより一層好ましい。

40

【0040】

Al₂O₃の添加量がゼロの場合は、試料No. 48のように焼結性が悪く、添加量が0.3を越えると試料No. 51のように焼結性が悪化して絶縁抵抗が 10^{10} 以下となり好ましくない。これに対し、本発明の範囲内の試料No. 49, 50は絶縁抵抗が 10^{10} 以上となり良好な結果が得られている。従って、Al₂O₃の添加範囲は0.05~0.3wt%が有効である。

【0041】

(実施の形態2)

以下、実施の形態2を用いて、本発明の特に請求項2と5に記載の発明について説明する。

50

【0042】

出発原料として実施の形態1で使用した粉末及び Y_2O_3 を(表5)の示す組成比になるように秤量した後、以降の工程を実施の形態1と同条件で処理して、誘電体磁器円板を作製した。次に作製した円板試料について実施の形態1と同様に評価し、その結果を(表6)に示した。

【0043】

【表5】

試料No.	x (mol)	y (mol)	z (mol)	n (mol)	m (mol)	Mn ₃ O ₄ (wt%)	BaSiO ₃ (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	MgO (wt%)	Y ₂ O ₃ (wt%)	NiO (wt%)
* 52	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0.1	0
53	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0.2	0
54	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0.5	0
55	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	1	0
* 56	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	1.5	0

10

【0044】

【表6】

試料No.	円板			製品				
	誘電率	温度係数 (ppm/°C)	絶縁抵抗 (Ω)	静電容量 (pF)	Q	温度係数 (ppm/°C)	絶縁抵抗 (Ω)	高温加速試験 故障個数
* 52	38	-1	1×10^{15}	1002	2500	±0	3×10^{12}	2/100
53	38	±0	1×10^{15}	1000	2300	+2	4×10^{12}	0/100
54	38	+2	1×10^{15}	1005	2400	+3	3×10^{12}	0/100
55	38	+5	1×10^{15}	999	2100	+7	4×10^{12}	0/100
* 56	焼結しない							

20

【0045】

また、各誘電体粉末について実施の形態1と同条件で厚さ $11 \mu m$ のセラミックグリーンシートを成形して、得られたセラミックグリーンシートを用い、実施の形態1と同様の方法でニッケル内部電極とセラミックグリーンシートを交互に45層積層した積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0046】

得られた各積層セラミックコンデンサについて静電容量、Q、静電容量温度係数、絶縁抵抗を同様の方法で測定し、その結果を(表6)に示した。また高温負荷での加速寿命試験として150の恒温槽中で300Vの直流電圧を積層セラミックコンデンサの外部電極間に500時間連続印加を行い、その結果もあわせて(表6)に示した。

30

【0047】

(表6)の結果からわかるように、本発明の範囲外の試料52は、 Y_2O_3 の添加量が少ないために、高温負荷での加速寿命試験に対する効果が得られず、試料No.56は添加量が多くなるために焼結しない。これに対し、本発明の範囲内の試料53~55は、薄層高積層の製品においても高温負荷での加速寿命試験による絶縁抵抗劣化が無く、良好な結果が得られていることが分かる。従って、 Y_2O_3 の添加量範囲は、0.2~1.0wt%とする必要がある。本発明の範囲内で Y_2O_3 を添加することにより、非酸化性雰囲気での焼成により発生しやすい酸素空孔が抑制され、高温負荷での絶縁性の劣化が防止できる。尚、絶縁性の劣化は、試験後の絶縁抵抗が 10^9 以下に低下したものを不良としてカウントした。

40

【0048】

(実施の形態3)

以下、実施の形態3を用いて、本発明の特に請求項3と5に記載の発明について説明する。

【0049】

出発原料として実施の形態1で使用した粉末及びNiO, MgOを(表7)の示す組成比になるように秤量した後、以降の工程を実施の形態1と同条件で処理して、誘電体磁器円

50

板を作製した。次に作製した円板試料について実施の形態 1 と同様に評価し、その結果を (表 8) に示した。

【 0 0 5 0 】

【 表 7 】

試料No.	x (mol)	y (mol)	z (mol)	n (mol)	m (mol)	Mn ₃ O ₄ (wt%)	BaSiO ₃ (wt%)	V ₂ O ₅ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	MgO (wt%)	Y ₂ O ₃ (wt%)	NiO (wt%)
* 57	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0.01
58	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0.02
59	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0.2
60	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0.5
* 61	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0	0	0.7
* 62	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0.1	0	0
63	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0.2	0	0
64	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0.3	0	0
65	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0.5	0	0
* 66	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	2.0	0.06	0.20	0.7	0	0

10

【 0 0 5 1 】

【 表 8 】

試料No.	円板			製品					
	誘電率	温度係数 (ppm/°C)	絶縁抵抗 (Ω)	静電容量 (pF)	Q	温度係数 (ppm/°C)	絶縁抵抗 (Ω)	焼結体内部 クラック個数	耐湿加速試験 故障個数
* 57	38	-1	1 × 10 ¹⁵	1010	2400	+2	1 × 10 ¹²	9/100	21/100
58	38	-7	1 × 10 ¹⁵	1008	2100	-3	3 × 10 ¹²	0/100	0/100
59	40	-9	1 × 10 ¹⁵	1014	2200	-2	2 × 10 ¹²	0/100	0/100
60	41	-27	1 × 10 ¹⁴	1021	1900	-22	1 × 10 ¹¹	0/100	0/100
* 61	45	-42	4 × 10 ¹³	1034	1900	-39	3 × 10 ⁹	0/100	0/100
* 62	38	-1	1 × 10 ¹⁵	1000	2300	+2	3 × 10 ¹²	11/100	24/100
63	38	-1	1 × 10 ¹⁵	1002	2900	+2	3 × 10 ¹²	0/100	0/100
64	38	-1	1 × 10 ¹⁵	1002	2600	+1	4 × 10 ¹²	0/100	0/100
65	38	-1	1 × 10 ¹⁵	1008	2100	+2	5 × 10 ¹²	0/100	0/100
* 66	38	-1	1 × 10 ¹⁵	892	1900	+1	3 × 10 ¹²	0/100	0/100

20

【 0 0 5 2 】

また、各誘電体粉末について実施の形態 1 と同条件で厚さ 1 1 μm のセラミックグリーンシートを成形して、得られたセラミックグリーンシートを用い、実施の形態 1 と同様の方法でニッケル内部電極とセラミックグリーンシートを交互に 4 5 層積層した積層セラミックコンデンサを完成させた。

30

【 0 0 5 3 】

得られた各積層セラミックコンデンサについて静電容量、Q、静電容量温度係数、絶縁抵抗を測定し、その結果を (表 8) に示した。また焼結後、n = 1 0 0 の内部クラック検査を実施し、さらに耐湿負荷での加速寿命試験として 1 2 1 、1 0 0 % R H の恒温恒湿槽中において 2 気圧で 2 4 時間加圧する飽和型プレッシャークーカ試験 (P C T) を実施した後、8 5 8 5 % R H の恒温恒湿槽中において 5 0 V の直流電圧を積層セラミックコンデンサの外部電極間に 1 2 5 時間連続印加を行う複合耐湿加速試験を実施し、その結果もあわせて (表 8) に示した。

40

【 0 0 5 4 】

(表 8) の結果からわかるように、本発明の範囲外の試料 No . 5 7 と 6 2 は、NiO と MgO の添加量が少ないために、内部電極のニッケルとセラミックの焼結収縮挙動差が大きく、焼成後焼結体の内部にクラックが発生しており、複合耐湿加速試験後もクラックの発生個数が増加し、絶縁劣化が起きている。尚、絶縁性の劣化は、試験後の絶縁抵抗が 5 × 1 0⁸ 以下に低下したものを不良としてカウントした。

【 0 0 5 5 】

また、試料 No . 6 1 は、NiO の添加量が多くなるため、素体の耐還元性が悪化し、積層セラミックコンデンサとした後の絶縁抵抗が 1 0¹⁰ 以下に劣化するため適切ではない。試料 6 6 については、MgO の添加量が多すぎるため、MgO と内部電極のニッケルと

50

の間で反応が進み、MgNiO₂の化合物ができやすく、これにより内部電極のニッケルが消失するため、静電容量バラツキが発生する。

【0056】

これに対し、本発明の範囲内の試料No. 58~60、63~65は、内部電極のニッケルとセラミックの焼結収縮挙動差が添加物のNiOやMgOにより緩和され、焼結後のクラックが無く、また、静電容量のバラツキも無く、絶縁抵抗も10¹⁰以上で、複合耐湿加速試験後も絶縁抵抗劣化が発生せず極めて良好な結果が得られていることが分かる。従って、NiOの添加量範囲は、0.02~0.5wt%、MgOの添加量範囲は、0.2~0.5wt%が有効である。

【0057】

(実施の形態4)

以下、実施の形態4を用いて、本発明の特に請求項4と6に記載の発明について説明する。

【0058】

出発原料として実施の形態1で使用した粉末及び(表9)に示す各種のガラスフリットを(表10)の示す組成比になるように秤量した後、以降の工程を実施の形態1と同条件で処理して、誘電体磁器円板を作製した。但し焼成温度は1250とし、強還元の非酸化性雰囲気中で焼成した。次に作製した円板試料について実施の形態1と同様に評価し、その結果を(表11)に示した。

【0059】

【表9】

ガラスフリット	構成元素
A	CaO-B ₂ O ₃ -Na ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
B	CaO-Li ₂ O-K ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
C	SrO-CaO-B ₂ O ₃ -ZnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
D	SrO-MgO-B ₂ O ₃ -ZnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
E	B ₂ O ₃ -Li ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
F	B ₂ O ₃ -K ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
G	BaO-Na ₂ O-K ₂ O-Li ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
H	BaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃
I	BaO-ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃

【0060】

【表10】

試料No.	x (mol)	y (mol)	z (mol)	n (mol)	m (mol)	Mn ₃ O ₄ (wt%)	ガラスフリット		V ₂ O ₅ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	MgO (wt%)	Y ₂ O ₃ (wt%)	NiO (wt%)
							構成	(wt%)					
* 67	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	G	0.4	0.06	0.20	0	0.2	0
68	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	G	0.5	0.06	0.20	0	0.2	0
69	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	A	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
70	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	B	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
71	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	C	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
72	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	D	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
73	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	E	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
74	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	F	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
75	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	G	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
76	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	H	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
77	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	I	1.0	0.06	0.20	0	0.2	0
78	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	G	3.0	0.06	0.20	0	0.2	0
* 79	0.20	0.30	0.50	1.01	0.965	0.35	G	4.0	0.06	0.20	0	0.2	0

【0061】

【表11】

試料No.	円板			製品				
	誘電率	温度係数 (ppm/°C)	絶縁抵抗 (Ω)	静電容量 (pF)	Q	温度係数 (ppm/°C)	絶縁抵抗 (Ω)	耐湿加速試験 故障個数
* 67	37	±0	1×10^{10}	9578	1000	+1	1×10^8	1/100
68	37	-1	1×10^{14}	10050	1300	+2	1×10^{12}	0/100
69	38	-2	4×10^{14}	10080	1500	+2	1×10^{12}	0/100
70	38	+3	5×10^{14}	10120	1400	+5	2×10^{12}	0/100
71	38	+2	5×10^{14}	10140	1900	+4	2×10^{12}	0/100
72	38	+3	5×10^{14}	10240	1900	+5	2×10^{12}	0/100
73	38	+3	5×10^{14}	10000	1700	+5	2×10^{12}	0/100
74	38	+3	4×10^{14}	10020	1800	+5	2×10^{12}	0/100
75	38	+2	5×10^{14}	10060	1900	+5	1×10^{12}	0/100
76	38	+4	3×10^{14}	10180	1800	+6	1×10^{12}	0/100
77	38	+4	5×10^{14}	10170	1700	+6	1×10^{12}	0/100
78	38	+5	1×10^{12}	10200	1500	+7	1×10^{11}	0/100
* 79	37	+6	1×10^9	10010	1200	8	2×10^8	2/100

【0062】

また、各誘電体粉末について実施の形態1と同条件で厚さ7μmのセラミックグリーンシートを成形して、得られたセラミックグリーンシートを用い、実施の形態1と同様の方法でニッケル内部電極とセラミックグリーンシートを交互に100層積層した積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0063】

得られた各積層セラミックコンデンサについて静電容量、Q、静電容量温度係数、絶縁抵抗を測定し、その結果を(表11)に示した。また実装試験として、n=100の半田ディップによる熱的クラック検査を実施しその結果もあわせて(表11)に示した。半田ディップ時の半田温度は330とし、浸漬時間は5秒とした。

【0064】

(表11)の結果からわかるように、本発明の範囲外の試料No.67は、ガラスフリットの添加量が少ないため焼結が不足し、誘電体磁器内部に空孔が多いことから強度不足による熱的クラックが発生しており、絶縁抵抗も低い。また試料No.79は、ガラスフリットの添加量が多すぎるため、誘電体磁器の耐還元性が損なわれ、誘電体磁器強度の劣化による熱的クラックが発生しており、絶縁抵抗も低い。

【0065】

これに対し、本発明の範囲内の試料No.68~78は、強還元雰囲気での低温焼成により、素体内の残留応力が発生しにくく、熱的クラックの発生を防止でき、絶縁抵抗が高く、静電容量の大きい積層セラミックコンデンサを得ることが可能である。

【0066】

以上本発明の誘電体磁器組成物は、非酸化性雰囲気中で焼成を行っても、誘電率35以上、静電容量温度係数が $NP0 \pm 60 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ と静電容量温度変化率の小さい優れた誘電体磁器の電気特性が得られる。

【0067】

特に、本発明の誘電体磁器組成粉末を用いて内部電極にニッケル等の卑金属を用いた積層セラミックコンデンサを作製した場合、素体表面の還元による絶縁抵抗劣化が無く、絶縁抵抗が 10^{10} 以上得られ、しかもセラミック層を薄層、高積層化した場合でも、150300Vでの高温加速寿命試験500時間の連続電圧印加や、耐湿負荷での加速寿命試験として121、100%RHの恒温恒湿槽中で2気圧で24時間加圧する飽和型プレッシャークーラー試験(PCT)を実施した後、85~85%RHの恒温恒湿槽中で50Vで125時間連続電圧印加する複合耐湿加速試験を実施しても絶縁抵抗の劣化が無く、半田ディップによる実装性能においても熱的クラックの発生しない、極めて信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0068】

尚、本発明の実施の形態1から4において、誘電体材料の作製にはBaO, SrO, CaO, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, BaSiO₃, Mn₃O₄, V₂O₅, MgO, Y₂O₃,

10

20

30

40

50

NiOの粉末、またBaO, SrO, CaO, MgO, ZnO, Na₂O, Li₂O, K₂O, B₂O₃から選ばれる少なくとも1種類以上の元素とSiO₂, Al₂O₃で構成されるガラスフリットの粉末を使用した。Ba-Sr-Ca-Ti-Zr-Oの化合物、あるいはBa, Sr, Ca, Ti, Zrの炭酸塩、水酸化物等を本発明の組成となるように用いても、また、Al₂O₃, BaSiO₃や各種のガラスフリット一部、Mn₃O₄, V₂O₅, MgO, Y₂O₃, NiOは、主成分をあらかじめ仮焼した後に、添加物として添加しても同程度の特性を得ることができる。

【0069】

【発明の効果】

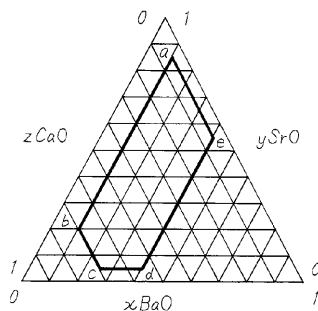
以上のように本発明は、絶縁抵抗が高く安定した電気特性を有する誘電体磁器組成物とこれを用いた積層セラミックコンデンサを得ることができる。特に、内部電極にニッケル等の卑金属を用いて非酸化性雰囲気中の焼成を行う温度補償用の積層セラミックコンデンサにおいて有効である。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の誘電体磁器組成物の組成範囲を示した3元組成図

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 平賀 正寿

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 大橋 賢一

(56)参考文献 特開昭63-292508(JP,A)

特開平06-275459(JP,A)

特開平10-335169(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C04B 35/48-35/49