

(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2008-239402

(P2008-239402A)

(43) 公開日 平成20年10月9日(2008.10.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C04B 35/46 (2006.01)	C04B 35/46 D	4G031
H01B 3/12 (2006.01)	H01B 3/12 303	5E001
H01G 4/12 (2006.01)	H01G 4/12 358	5E082
H01G 4/30 (2006.01)	H01G 4/30 301E	5G303

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-82466 (P2007-82466)
 (22) 出願日 平成19年3月27日 (2007. 3. 27)

(71) 出願人 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 (72) 発明者 大鈴 英之
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 山崎 洋一
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 藤岡 芳博
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 福田 大輔
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

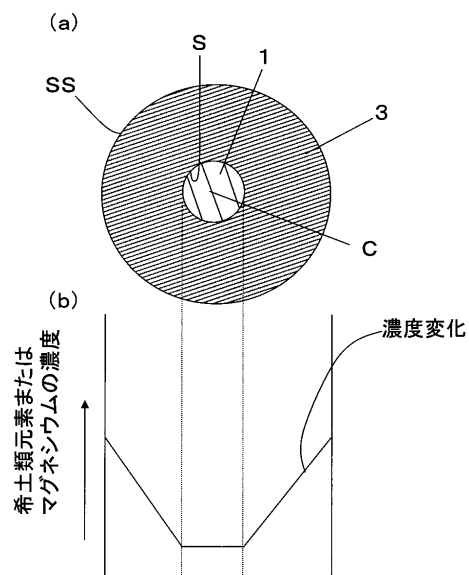
(54) 【発明の名称】 誘電体磁器および積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 高誘電率かつ比誘電率の温度特性の安定性に優れるとともに、絶縁抵抗の電圧依存性の小さい誘電体磁器と、このような誘電体磁器を誘電体層として備え、高温負荷試験での寿命特性に優れた積層セラミックコンデンサを提供する。

【解決手段】 チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムと、バナジウムと、マグネシウムと、マンガンと、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素とが固溶したコアシェル構造の結晶粒子と、該結晶粒子間に存在する粒界相とを有する誘電体磁器であって、前記結晶粒子に対して、バナジウム、マグネシウムおよび希土類元素およびマンガンをそれぞれ所定の割合で含有させて、キュリー温度を95～105の範囲としたことにより、高誘電率かつ比誘電率の温度変化率を小さくできるとともに、絶縁抵抗の電圧依存性の小さい誘電体磁器を得ることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムと、バナジウムと、マグネシウムと、マンガンと、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも 1 種の希土類元素とが固溶したコアシェル構造の結晶粒子と、該結晶粒子間に存在する粒界相とを有する誘電体磁器であって、前記結晶粒子はカルシウム濃度が 0.4 原子% 以上であるとともに、前記チタン酸バリウムを構成するバリウムおよび前記カルシウムの合計量 100 モルに対して、バナジウムを酸化物換算で 0.1 ~ 0.2 モル、マグネシウムを酸化物換算で 0.55 ~ 0.75 モル、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも 1 種の希土類元素を酸化物換算で 0.55 ~ 0.75 モル、およびマンガンを酸化物換算で 0.25 ~ 0.6 モル含有し、キュリー温度が 95 ~ 105 であることを特徴とする誘電体磁器。

10

【請求項 2】

前記マンガンを酸化物換算で 0.25 ~ 0.35 モル含有することを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体磁器。

【請求項 3】

前記結晶粒子の平均粒径が 0.25 ~ 0.35 μm であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のうちいずれかに記載の誘電体磁器からなる誘電体層と内部電極層との積層体から構成されていることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子により構成される誘電体磁器と、それを誘電体層として用いる積層セラミックコンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話などモバイル機器の普及や、パソコンなどの主要部品である半導体素子の高速、高周波化に伴い、このような電子機器に搭載される積層セラミックコンデンサは、小型、高容量化の要求がますます高まっており、積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層は薄層化と高積層化が求められている。

30

【0003】

ところで、積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層用の誘電体磁器として、従来より、カルシウムを固溶させたチタン酸バリウム（以下、チタン酸バリウムカルシウムという。）を主成分とする誘電率材料が用いられている。近年、このチタン酸バリウムカルシウムの粉末に、マグネシウムや希土類元素等の酸化物粉末を添加して、チタン酸バリウムカルシウムを主成分とする結晶粒子の表面付近に、さらにマグネシウムや希土類元素を固溶させた、いわゆるコアシェル構造の結晶粒子から構成された誘電体磁器が開発され、積層セラミックコンデンサとして実用化されている（例えば、特許文献 1 参照）。

40

【0004】

ここで、結晶粒子のコアシェル構造とは、結晶粒子の中心部であるコア部と外殻部であるシェル部とが物理的、化学的に異なる相を形成している構造をいい、チタン酸バリウムやチタン酸バリウムカルシウムを主成分とする結晶粒子については、コア部は正方晶系の結晶構造を有するチタン酸バリウムやチタン酸バリウムカルシウムで占められており、シェル部は立方晶系の結晶構造を有するチタン酸バリウムやチタン酸バリウムカルシウムにより占められている状態をいう。

【特許文献 1】特開 2000 - 58377 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 79686 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述のようなコアシェル構造の結晶粒子から構成された誘電体磁器は、比誘電率の向上および比誘電率の温度特性の安定性に優れているものの、誘電体磁器に直流電圧を印加し、その直流電圧を増加させたときに絶縁抵抗の低下（以下、絶縁抵抗の電圧依存性という。）が大きくなるという問題があった。

【0006】

そして、上述のように、コアシェル構造の結晶粒子から構成された誘電体磁器を誘電体層として備えた積層セラミックコンデンサは、誘電体磁器における上述のような絶縁抵抗の電圧依存性に起因して高温負荷試験での寿命特性を向上させることが困難となっていた。

10

【0007】

従って本発明は、高誘電率かつ比誘電率の温度特性の安定性に優れるとともに、絶縁抵抗の電圧依存性の小さい誘電体磁器と、このような誘電体磁器を誘電体層として備え、高温負荷試験での寿命特性に優れ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。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の誘電体磁器は、チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムと、バナジウムと、マグネシウムと、マンガンと、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素とが固溶したコアシェル構造の結晶粒子と、該結晶粒子間に存在する粒界相とを有する誘電体磁器であって、前記結晶粒子はカルシウム濃度が0.4原子%以上であるとともに、前記チタン酸バリウムを構成するバリウムおよび前記カルシウムの合計量100モルに対して、バナジウムを酸化物換算で0.1~0.2モル、マグネシウムを酸化物換算で0.55~0.75モル、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素を酸化物換算で0.55~0.75モル、およびマンガンを酸化物換算で0.25~0.6モル含有し、キュリー温度が95~105であることを特徴とする。

20

【0009】

また、上記誘電体磁器では、前記マンガンを酸化物換算で0.25~0.35モル含有することが望ましい。

30

【0010】

また、上記誘電体磁器では、前記結晶粒子の平均粒径が0.25~0.35 μm であることが望ましい。

【0011】

次に、本発明の積層セラミックコンデンサは、上記の誘電体磁器からなる誘電体層と内部電極層との積層体から構成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明の誘電体磁器によれば、チタン酸バリウムに対して、カルシウム、バナジウム、マグネシウム、希土類元素およびマンガンをそれぞれ所定の割合で含有させるとともに、誘電体磁器の結晶粒子をコアシェル構造とし、キュリー温度を95~105の範囲としたことにより、高誘電率でかつ比誘電率の温度変化率を小さくできるとともに、電圧を印加したときの絶縁抵抗の低下が小さい（絶縁抵抗の電圧依存性の小さい）誘電体磁器を得ることができる。

40

【0013】

また、本発明の誘電体磁器に対して、マンガンを酸化物換算で0.25~0.35モル含有させたときには絶縁抵抗の電圧依存性がほとんど無い誘電体磁器を得ることができる。

【0014】

50

本発明の誘電体磁器に対して、さらに、チタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子の平均粒径を $0.25 \sim 0.35 \mu\text{m}$ としたときには、印加する直流電圧の所定の範囲において、絶縁性が増加する傾向を示す誘電体磁器を得ることができる。

【0015】

また、本発明の積層セラミックコンデンサによれば、誘電体層として、上記の誘電体磁器を適用することにより、誘電体層を薄層化しても高い絶縁性を確保でき、このため高負荷試験においても寿命特性に優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の誘電体磁器は、実質的にコアシェル構造を有し、チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムと、バナジウムと、マグネシウムと、マンガんと、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素とが固溶した結晶粒子と、この結晶粒子間に存在する粒界相とを有し、バリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対して、バナジウムを酸化物換算で $0.1 \sim 0.2$ モル、マグネシウムを酸化物換算で $0.55 \sim 0.75$ モル、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素を酸化物換算で $0.55 \sim 0.75$ モル、およびマンガンを酸化物換算で $0.25 \sim 0.6$ モル含有することを特徴とする。

10

【0017】

また、本発明の誘電体磁器では、キュリー温度が $95 \sim 105$ であることが重要である。なお、本発明におけるキュリー温度は比誘電率の温度特性を測定した範囲 ($-60 \sim 150$) において比誘電率が最大となる温度である。

20

【0018】

上記組成およびキュリー温度の範囲であると、室温 (25) における比誘電率を 3300 以上にでき、また、比誘電率の温度特性が $X5R$ ($-55 \sim 85$ の温度範囲において、 25 に対する比誘電率の変化率が $\pm 15\%$ 以内) を満足し、さらに、単位厚み ($1 \mu\text{m}$) 当たり印加する直流電圧の値を 12.5V としたときの絶縁抵抗を 10^{10} 以上にできるという利点がある。

【0019】

図1(a)は、本発明の誘電体磁器を構成するコアシェル構造を有するチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子の断面模式図であり、図1(b)は、(a)の断面における希土類元素およびマグネシウムの濃度変化を示した模式図である。

30

【0020】

図1(a)(b)に見られるように、本発明の誘電体磁器を構成する結晶粒子は、チタン酸バリウムを主成分とするコア部1と、このコア部1の周囲に形成されたチタン酸バリウムを主成分とするシェル部3とから構成されている。

【0021】

結晶粒子中には、カルシウム、バナジウム、マグネシウム、希土類元素およびマンガが固溶しており、特に、マグネシウムや希土類元素の固溶状態を見ると、シェル部3はコア部1よりもマグネシウムや希土類元素の濃度勾配が高くなっている。

40

【0022】

図1(b)に示すように、結晶粒子の最表面SSからコア部1側に向けた希土類元素やマグネシウムの濃度変化が、コア部1の表面Sからコア部1の中心部Cに向けた希土類元素やマグネシウムの濃度変化よりも大きくなっている。

【0023】

本発明の誘電体磁器を構成するコアシェル構造を有する結晶粒子では、シェル部3における希土類元素やマグネシウムの濃度変化が結晶粒子の最表面SSを最高濃度として、この最表面SSから内部にかけて 0.05 原子% / nm以上の濃度変化を有するものをいい、一方、コア部1は希土類元素やマグネシウムの濃度変化がシェル部3よりも小さいものをいう。なお、この測定は元素分析機器を付設した透過電子顕微鏡装置を用いて測定する

50

。この場合、結晶粒子の表面側から中心部Cにかけて所定の間隔でエネルギー分散型分析器(EDS)を用いて元素分析を行うことにより希土類元素やマグネシウムの濃度変化を求めることができる。

【0024】

そして、本発明の誘電体磁器では、チタン酸バリウムに対して、カルシウム、バナジウム、マグネシウム、マンガン、およびイットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素の一部または全部を固溶させるとともに、これらの成分が固溶したチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子により形成された誘電体磁器のキュリー温度を95~105と、キュリー温度を室温側にシフトさせる。

10

【0025】

このことでキュリー温度が140付近にあるコアシェル構造を有したチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子を持つ従来の誘電体磁器に対して高誘電率化が図れるとともに、コアシェル構造を有する結晶粒子において、従来に比較してコア部1の割合が減少し、シェル部3の体積割合が増加し、その結果、高い絶縁抵抗を有する誘電体磁器を得ることができる。

【0026】

これは、コア部1を形成しているチタン酸バリウム中にはマグネシウムや希土類元素の固溶量が少ないために、結晶粒子中に酸素空孔などの欠陥を多く含んだ状態となっている。このため直流電圧を印加した場合に、誘電体磁器を構成する結晶粒子の内部において酸素空孔などが電荷を運ぶキャリアになりやすく、誘電体磁器の絶縁性を低下させる原因となっている。

20

【0027】

これに対して、本発明の誘電体磁器は、結晶粒子の内部におけるコア部1の割合を減少させることによりコア部1を形成しているチタン酸バリウムに由来する酸素空孔などのキャリア密度を減少させ、希土類元素やマグネシウムを多く含み、酸素空孔の少ないシェル部3の割合を高めることができるために高い絶縁性を得ることができると考えられる。

【0028】

ただし、バリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対するバナジウムの含有量が V_2O_5 換算で0.1モルよりも少ないか、または0.2モルよりも多い場合、また、バリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対するマグネシウムの含有量がMgO換算で0.55モルよりも少ないか、または0.75モルよりも多い場合、また、バリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対するイットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素の含有量が RE_2O_3 換算で0.55モルよりも少ないか、または0.75モルよりも多い場合、また、バリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対するマンガンの含有量が0.25モルよりも少ない場合には、いずれも単位厚み当たりの直流電圧12.5Vにおける絶縁抵抗が 10^{10} よりも低下し、さらにバリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対するマンガンの含有量が0.6モルよりも多い場合には比誘電率が低下する。

30

【0029】

そのため、バリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対して、バナジウムを V_2O_5 換算で0.1~0.2モル、マグネシウムをMgO換算で0.55~0.75モル、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素を RE_2O_3 換算で0.55~0.75モル、およびマンガンをMnO換算で0.25~0.6モル含有することが重要である。

40

【0030】

好ましい組成としては、バリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対して、バナジウムを V_2O_5 換算で0.1~0.2モル、マグネシウムをMgO換算で0.55~0.75モル、イットリウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも1種の希土類元素を RE_2O_3 換算で0.55~0.75モルに、マ

50

ンガンをMnO換算で0.25~0.35モル含有するものが良く、この範囲の誘電体磁器は、単位厚み当たりに印加する直流電圧の値を3.15Vと12.5Vとして絶縁抵抗を評価したときに、絶縁抵抗の低下のほとんど無い誘電体磁器を得ることができる。なお、希土類元素としては、より高い比誘電率が得られ、絶縁抵抗が高いという点で、特に、イットリウムが好ましい。

【0031】

また、本発明の誘電体磁器ではキュリー温度が95~105であることが重要である。即ち、マンガンの含有量が多くなりキュリー温度が95よりも低い場合には比誘電率が低下し、一方、キュリー温度が105よりも高い場合には、いずれも誘電体磁器の単位厚み(1 μ m)当たりに印加する直流電圧を3.15Vおよび12.5Vとしたときの絶縁抵抗が10¹⁰よりも低くなるからである。そして、上述したように、本発明では、結晶粒子におけるコア部1の割合を少なく、シェル部3の割合の多い構造にでき、これによりキュリー温度を95~105とすることができ、これにより比誘電率が高くかつ絶縁抵抗の高いものとなる。

10

【0032】

結晶粒子中におけるCa濃度は0.4原子%以上であることが重要である。結晶粒子中におけるCa濃度が0.4原子%よりも低い場合にはキュリー温度が95よりも低くなり、比誘電率が低下するおそれがある。

【0033】

また、本発明の誘電体磁器では、高誘電率化を可能にするという点で結晶粒子のサイズは大きくてもよいが、静電容量のばらつきを小さくするという点で0.5 μ m以下が好ましく、さらには、結晶粒子の平均粒径が0.25~0.35 μ mであることが望ましい。結晶粒子の平均粒径が0.25~0.35 μ mであると、印加する直流電圧が誘電体磁器の単位厚み(1 μ m)当たりに3.15Vと12.5Vとの間で絶縁抵抗が増加する傾向(正の変化)を示す高絶縁性の誘電体磁器を得ることができるという利点がある。

20

【0034】

次に、本発明の誘電体磁器を製造する方法について説明する。まず、原料粉末として、チタン酸バリウムにカルシウムを固溶させたチタン酸バリウムカルシウム粉末(純度99%以上)に対し、添加剤として、V₂O₅粉末とMgO粉末、さらに、Y₂O₃粉末、Dy₂O₃粉末、Ho₂O₃粉末、Er₂O₃粉末およびTe₂O₃粉末のうち少なくとも1種の希土類元素の酸化物粉末およびMnCO₃粉末を添加、混合する。

30

【0035】

チタン酸バリウムカルシウム粉末としては、チタン酸バリウムのBaサイトの一部がCaで置換されたペロブスカイト型のチタン酸バリウムであり、化学式(Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃で表される。なお、本発明において、Baサイト中のCa置換量は、X=0.01~0.2であることが好ましい。Ca置換量がこの範囲内であれば、コンデンサとして使用する温度範囲において優れた温度特性およびDCバイアス特性を確保できるからである。

【0036】

また、チタン酸バリウムカルシウム粉末に含まれるCaは、そのチタン酸バリウムカルシウム中に均一に分散した状態で固溶しているものが良く、分析値としてのCa濃度が0.4原子%以上であるものを用いる。チタン酸バリウムカルシウム粉末に含まれるCaの置換量が少なくなると、結晶粒子中におけるCa濃度が0.4原子%よりも低下し、キュリー温度が95よりも低くなり、比誘電率が低下する原因となる。

40

【0037】

また、チタン酸バリウムカルシウム粉末の平均粒径は0.05~0.15 μ mが好ましい。チタン酸バリウムカルシウム粉末の平均粒径が0.05 μ m以上であると、結晶粒子中にコアシェル構造を形成し易くなりコア部1の割合を増やすことができるために比誘電率の向上を図れるという利点がある。

【0038】

50

一方、チタン酸バリウムカルシウム粉末の平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ 以下であると、上記添加剤を結晶粒子の内部にまで固溶させることが容易となり、また、後述するように、焼成前後における、チタン酸バリウムカルシウム粉末から結晶粒子への粒成長の比率を高められるという利点がある。

【0039】

また、添加剤である Y_2O_3 粉末、 Dy_2O_3 粉末、 Ho_2O_3 粉末、 Er_2O_3 粉末および Te_2O_3 粉末のうち少なくとも1種の希土類元素の酸化物粉末、 V_2O_5 粉末、 MgO 粉末および MnCO_3 粉末についても平均粒径はチタン酸バリウムカルシウム粉末と同等、もしくはそれ以下のものを用いることが好ましい。

【0040】

次いで、これらの原料粉末を、チタン酸バリウムカルシウム粉末を構成するバリウムおよびカルシウムの合計量100モルに対して、 V_2O_5 粉末を $0.1\sim 0.2$ モル、 MgO 粉末を $0.55\sim 0.75$ モル、希土類元素の酸化物粉末を $0.55\sim 0.75$ モル、および MnCO_3 粉末を MnO として $0.25\sim 0.6$ モルの割合で配合し、さらに焼結助剤としてガラス粉末を添加し、これに有機ビヒクルを加えてボールミルを用いて混合し、所定の形状に成形し、この成形体を脱脂したのち還元雰囲気中にて焼成する。

【0041】

焼成温度は、本発明におけるチタン酸バリウムカルシウム粉末への添加剤の固溶と結晶粒子の粒成長を制御するという理由から $1100\sim 1150$ が好ましい。

【0042】

本発明では、かかる誘電体磁器を得るために、微粒のチタン酸バリウムカルシウム粉末を用い、これに上述の添加剤を所定量添加し、上記温度で焼成することで、各種の添加剤を含ませたチタン酸バリウムカルシウム粉末の平均粒径が、焼成前後で2倍以上になるように焼成する。焼成後における結晶粒子の平均粒径がバナジウムや他の添加剤を含ませたチタン酸バリウムカルシウム粉末の平均粒径の2倍以上になるように焼成することで、結晶粒子は添加成分の固溶が高まり、その結果、コア部1の割合が減少し、シェル部3の体積割合が増加する。

【0043】

また、本発明では、焼成後に、再度、弱還元雰囲気にて熱処理を行う。この熱処理は還元雰囲気中での焼成において還元された誘電体磁器を再酸化し、焼成時に還元されて低下した絶縁抵抗を回復するために行うものであり、その温度は結晶粒子の更なる粒成長を抑えつつ再酸化量高めるという理由から $900\sim 1100$ が好ましい。こうして結晶粒子中において高絶縁性のシェル部3の体積割合が増加し、 $95\sim 105$ のキュリー温度を示す誘電体磁器を形成することができる。

【0044】

図2は本発明の積層セラミックコンデンサの例を示す断面模式図である。本発明の積層セラミックコンデンサは、コンデンサ本体10の両端部に外部電極3が設けられたものであり、また、コンデンサ本体10は誘電体層5と内部電極層7とが交互に積層された積層体10Aから構成されている。そして、誘電体層5は上述した本発明の誘電体磁器によって形成されることが重要である。

【0045】

このような本発明の積層セラミックコンデンサによれば、誘電体層5として、上記の誘電体磁器を適用することにより、誘電体層5を薄層化しても高い絶縁性を確保でき、高温負荷試験での寿命特性に優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0046】

ここで、誘電体層5の厚みは $3\mu\text{m}$ 以下、特に、 $2.5\mu\text{m}$ 以下であることが積層セラミックコンデンサを小型高容量化する上で好ましく、さらに本発明では静電容量のばらつきおよび容量温度特性の安定化のために、誘電体層5の厚みは $1\mu\text{m}$ 以上であることがより望ましい。

【0047】

10

20

30

40

50

内部電極層7は高積層化しても製造コストを抑制できるという点で、ニッケル(Ni)や銅(Cu)などの卑金属が望ましく、特に、本発明における誘電体層1との同時焼成が図れるという点でニッケル(Ni)がより望ましい。

【0048】

外部電極3は、例えば、CuもしくはCuとNiの合金ペーストを焼き付けて形成される。

【0049】

次に、積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。上記の素原料粉末に専用の有機ピヒクルを加えてセラミックスラリーを調製し、次いで、セラミックスラリーをドクターブレード法やダイコータ法などのシート成形法を用いてセラミックグリーンシートを形成する。この場合、セラミックグリーンシートの厚みは誘電体層の高容量化のための薄層化、高絶縁性を維持するという点で1~4μmが好ましい。

10

【0050】

次に、得られたセラミックグリーンシートの主面上に矩形状の内部電極パターンを印刷して形成する。内部電極パターンとなる導体ペーストはNi、Cuもしくはこれらの合金粉末が好適である。

【0051】

次に、内部電極パターンが形成されたセラミックグリーンシートを所望枚数重ねて、その上下に内部電極パターンを形成していないセラミックグリーンシートを複数枚、上下層が同じ枚数になるように重ねてシート積層体を形成する。この場合、シート積層体中における内部電極パターンは、長寸方向に半パターンずつずらしてある。

20

【0052】

次に、シート積層体を格子状に切断して、内部電極パターンの端部が露出するようにコンデンサ本体成形体を形成する。このような積層工法により、切断後のコンデンサ本体成形体の端面に内部電極パターンが交互に露出されるように形成できる。

【0053】

次に、コンデンサ本体成形体を脱脂したのち、上述した誘電体磁器と同様の焼成条件および弱還元雰囲気での熱処理を行うことによりコンデンサ本体を作製する。

【0054】

次に、このコンデンサ本体の対向する端部に、外部電極ペーストを塗布して焼付けを行い外部電極を形成する。また、この外部電極の表面には実装性を高めるためにメッキ膜を形成しても構わない。

30

【実施例】

【0055】

まず、素原料粉末として、2種類のチタン酸バリウムカルシウム粉末(以下、BC T粉末という。組成： $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ または $Ba_{0.98}Ca_{0.02}TiO_3$)、MgO粉末、 Y_2O_3 粉末、 Dy_2O_3 粉末、 Ho_2O_3 粉末、 Er_2O_3 粉末、 Tb_2O_3 粉末、 $MnCO_3$ 粉末および V_2O_5 粉末を準備し、これらの各種粉末を表1に示す割合で混合した。これらの原料粉末は純度が99.9%のものを用いた。なお、BC T粉末の平均粒径は表1に示した。MgO粉末、 Y_2O_3 粉末、 Dy_2O_3 粉末、 Ho_2O_3 粉末、 Er_2O_3 粉末、 Tb_2O_3 粉末、 $MnCO_3$ 粉末および V_2O_5 粉末は平均粒径が0.1μmのものを用いた。BC T粉末のBa/Ti比は1.005とした。焼結助剤は $SiO_2 = 55$ 、 $BaO = 20$ 、 $CaO = 15$ 、 $Li_2O = 10$ (モル%)組成のガラス粉末を用いた。ガラス粉末の添加量はBC T粉末100質量部に対して1質量部とした。

40

【0056】

次に、これらの原料粉末を直径5mmのジルコニアボールを用いて、溶媒としてトルエンとアルコールとの混合溶媒を添加し湿式混合した。

【0057】

次に、湿式混合した粉末にポリビニルブチラール樹脂およびトルエンとアルコールの混

50

合溶媒を添加し、同じく直径5 mmのジルコニアボールを用いて湿式混合しセラミックスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚み2.5 μmのセラミックグリーンシートを作製した。

【0058】

次に、このセラミックグリーンシートの上面にNiを主成分とする矩形の内部電極パターンを複数形成した。内部電極パターンに用いた導体ペーストは、Ni粉末は平均粒径0.3 μmのものを、共材としてグリーンシートに用いたBT粉末をNi粉末100質量部に対して30質量部添加した。

【0059】

次に、内部電極パターンを印刷したセラミックグリーンシートを360枚積層し、その上下面に内部電極パターンを印刷していないセラミックグリーンシートをそれぞれ20枚積層し、プレス機を用いて温度60℃、圧力10⁷ Pa、時間10分の条件で一括積層し、所定の寸法に切断した。

10

【0060】

次に、積層成形体を10℃/hの昇温速度で大気中で300℃/hにて脱バインダ処理を行い、500℃からの昇温速度が300℃/hの昇温速度で、水素-窒素中、1100~1145℃で2時間焼成してコンデンサ本体を作製した。また、試料は、続いて300℃/hの降温速度で1000℃まで冷却し、窒素雰囲気中1000℃で4時間再酸化処理をし、300℃/hの降温速度で冷却し、コンデンサ本体を作製した。このコンデンサ本体の大きさは0.95×0.48×0.48 mm³、誘電体層の厚みは2 μm、内部電極層の1層の面積は0.3 mm²であった。

20

【0061】

次に、焼成したコンデンサ本体をパレル研磨した後、コンデンサ本体の両端部にCu粉末とガラスを含んだ外部電極ペーストを塗布し、850℃で焼き付けを行い外部電極を形成した。その後、電解パレル機を用いて、この外部電極の表面に、順にNiメッキ及びSnメッキを行い、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0062】

次に、これらの積層セラミックコンデンサについて以下の評価を行った。以下の評価はいずれも試料数10個とし、平均値を求めた。比誘電率は静電容量を温度25℃、周波数1.0 kHz、測定電圧1 V rmsの測定条件で測定し、誘電体層の厚みと内部電極層の全面積から求めた。また、比誘電率の温度特性は静電容量を温度-55~85℃の範囲で測定した。キュリー温度は比誘電率の温度特性を測定した範囲において比誘電率が最大となる温度として求めた。絶縁抵抗は直流電圧6.3 Vおよび25 Vにて評価した。

30

【0063】

高温負荷試験は温度85℃において、印加電圧9.45 Vおよび12.6 Vの条件で行い、1000時間まで不良なしを良品とした。高温負荷試験での試料数は各試料20個とした。

【0064】

また、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径は走査型電子顕微鏡(SEM)により求めた。研磨面をエッチングし、電子顕微鏡写真内の結晶粒子を任意に20個選択し、インターセプト法により各結晶粒子の最大径を求め、それらの平均値を求め、また、誘電体粉末からの粒成長の割合を評価した。

40

【0065】

また、Ca濃度については、研磨した誘電体磁器中に存在する結晶粒子に対して、透過電子顕微鏡およびエネルギー分散分析器(EDS)を用いて、結晶粒子の中心部近傍の任意の場所を分析して求めた。このとき、結晶粒子から検出されるBa、Ti、Ca、V、Mg、希土類元素およびMnの全量を100%として、その含有量を求めた。評価した結晶粒子は各試料について100点とし平均値を求めた。

【0066】

また、得られた焼結体である試料の組成分析はICP分析もしくは原子吸光分析により

50

行った。この場合、得られた誘電体磁器を硼酸と炭酸ナトリウムと混合し熔融させたものを塩酸に溶解させて、まず、原子吸光分析により誘電体磁器に含まれる元素の定性分析を行い、次いで、特定した各元素について標準液を希釈したものを標準試料として、ICP発光分光分析にかけて定量化した。また、各元素の価数を周期表に示される価数として酸素量を求めた。調合組成と焼成温度を表1に、焼結体中の各元素の組成を表2に、および特性の結果を表3にそれぞれ示した。

【表 1】

試料No.	ECT粉末		V ₂ O ₅	MgO	RE ₂ O ₃		MnCO ₃	焼成温度
	組成	平均粒径			元素	モル		
	Xの値**	μm	モル	モル			モル	°C
* 1	0.05	0.1	0.05	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
2	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
3	0.05	0.1	0.15	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
4	0.05	0.1	0.2	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 5	0.05	0.1	0.3	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 6	0.05	0.1	0.1	0.4	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 7	0.05	0.1	0.1	0.5	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
8	0.05	0.1	0.1	0.55	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
9	0.05	0.1	0.1	0.6	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
10	0.05	0.1	0.1	0.65	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 11	0.05	0.1	0.1	0.8	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 12	0.05	0.1	0.1	1	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 13	0.05	0.1	0.1	1.1	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 14	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.4	0.3	1130
* 15	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.5	0.3	1130
16	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.55	0.3	1130
17	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.6	0.3	1130
18	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.65	0.3	1130
* 19	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.8	0.3	1130
* 20	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	1	0.3	1130
* 21	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	1.1	0.3	1130
* 22	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.1	1130
* 23	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.2	1130
24	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.25	1130
25	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.35	1130
26	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.4	1130
27	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.5	1130
28	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.6	1130
* 29	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.8	1130
30	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
31	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1140
32	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1150
33	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1100
34	0.05	0.1	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1145
* 35	0.05	0.3	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1145
* 36	0.05	0.2	0.1	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 37	0.05	0.1	0	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
38	0.05	0.1	0.15	0.75	Dy ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
39	0.05	0.1	0.15	0.75	Ho ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
40	0.05	0.1	0.15	0.75	Er ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
41	0.05	0.1	0.15	0.75	Tb ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
42	0.05	0.05	0.15	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1110
43	0.05	0.15	0.15	0.75	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130
* 44	0.02	0.1	0.1	0.6	Y ₂ O ₃	0.75	0.3	1130

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

**:(Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃におけるX値

【表 2】

試料No.	V ₂ O ₅	MgO	RE ₂ O ₃		MnO	結晶粒子中のCa濃度
	モル	モル	元素	モル	モル	原子%
* 1	0.05	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
2	0.1	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
3	0.15	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
4	0.2	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
* 5	0.3	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
* 6	0.1	0.4	Y	0.75	0.3	0.4
* 7	0.1	0.5	Y	0.75	0.3	0.4
8	0.1	0.55	Y	0.75	0.3	0.4
9	0.1	0.6	Y	0.75	0.3	0.4
10	0.1	0.65	Y	0.75	0.3	0.4
* 11	0.1	0.8	Y	0.75	0.3	0.4
* 12	0.1	1	Y	0.75	0.3	0.4
* 13	0.1	1.1	Y	0.75	0.3	0.4
* 14	0.1	0.75	Y	0.4	0.3	0.4
* 15	0.1	0.75	Y	0.5	0.3	0.4
16	0.1	0.75	Y	0.55	0.3	0.4
17	0.1	0.75	Y	0.6	0.3	0.4
18	0.1	0.75	Y	0.65	0.3	0.4
* 19	0.1	0.75	Y	0.8	0.3	0.4
* 20	0.1	0.75	Y	1	0.3	0.4
* 21	0.1	0.75	Y	1.1	0.3	0.4
* 22	0.1	0.75	Y	0.75	0.1	0.4
* 23	0.1	0.75	Y	0.75	0.2	0.4
24	0.1	0.75	Y	0.75	0.25	0.4
25	0.1	0.75	Y	0.75	0.35	0.4
26	0.1	0.75	Y	0.75	0.4	0.4
27	0.1	0.75	Y	0.75	0.5	0.4
28	0.1	0.75	Y	0.75	0.6	0.4
* 29	0.1	0.75	Y	0.75	0.8	0.4
30	0.1	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
31	0.1	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
32	0.1	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
33	0.1	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
34	0.1	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
* 35	0.1	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
* 36	0.1	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
* 37	0	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
38	0.15	0.75	Dy	0.75	0.3	0.4
39	0.15	0.75	Ho	0.75	0.3	0.4
40	0.15	0.75	Er	0.75	0.3	0.4
41	0.15	0.75	Tb	0.75	0.3	0.4
42	0.15	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
43	0.15	0.75	Y	0.75	0.3	0.4
* 44	0.1	0.6	Y	0.75	0.3	0.2

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

【表 3】

試料No.	結晶粒子の 平均粒径	粒成長率	キュリー温 度	比誘電率 (25℃)	絶縁抵抗 (6.3Vdc)	絶縁抵抗 (25Vdc)	比誘電率の 温度特性	高温負荷試験で の寿命特性	高温負荷試験で の寿命特性
	μm	%	℃	—	Ω	Ω	X5R**	85℃、9.45V、 1000時間***	85℃、12.6V、 1000時間****
* 1	0.22	220	115	3600	1E+10	9E+09	○	×	×
2	0.25	250	95	3500	2E+10	3E+10	○	○	○
3	0.35	350	100	3400	2E+10	2.5E+10	○	○	○
4	0.37	370	105	3300	1.3E+10	1.3E+10	○	○	○
* 5	0.4	400	110	3200	6.1E+08	3.1E+08	×	×	×
* 6	0.44	440	95	3500	1.5E+10	8E+09	○	×	×
* 7	0.396	396	95	3500	1E+10	9E+09	○	×	×
8	0.36	360	95	3500	1E+10	1E+10	○	○	○
9	0.31	310	95	3500	1E+10	1.1E+10	○	○	○
10	0.28	280	95	3500	1E+10	1.1E+10	○	○	○
* 11	0.21	210	95	3400	1E+10	5E+09	○	×	×
* 12	0.2	200	95	3300	8E+09	4E+09	○	×	×
* 13	0.18	180	95	3200	6E+09	3E+09	○	×	×
* 14	0.44	440	95	3500	1.6E+10	8E+09	○	×	×
* 15	0.396	396	95	3500	1.4E+10	9E+09	○	×	×
16	0.396	396	95	3500	1E+10	1E+10	○	○	○
17	0.396	396	95	3500	1E+10	1E+10	○	○	○
18	0.396	396	95	3500	1E+10	1E+10	○	○	○
* 19	0.21	210	95	3400	9E+09	5E+09	○	×	×
* 20	0.2	200	95	3300	8E+09	4E+09	○	×	×
* 21	0.18	180	95	3200	6E+09	3E+09	○	×	×
* 22	0.3	300	95	3500	2E+08	1E+08	○	×	×
* 23	0.3	300	95	3500	2E+09	1.2E+09	○	×	×
24	0.3	300	95	3500	1E+10	1.2E+10	○	○	○
25	0.3	300	95	3500	3E+10	3.5E+10	○	○	○
26	0.3	300	95	3500	3E+10	2E+10	○	○	×
27	0.3	300	95	3500	3.3E+10	2.5E+10	○	○	×
28	0.3	300	95	3500	3.3E+10	2.9E+10	○	○	×
* 29	0.3	300	91	3100	3.5E+10	3.3E+10	○	×	×
30	0.225	225	95	3500	1.1E+10	1.2E+10	○	○	○
31	0.275	275	95	3500	1.1E+10	1.2E+10	○	○	○
32	0.325	325	95	3500	1E+10	1.1E+10	○	○	○
33	0.225	225	95	3500	1E+10	1E+10	○	○	○
34	0.32	320	95	3700	2E+10	3.5E+10	○	○	○
* 35	0.315	105	140	2500	9E+07	5E+07	○	×	×
* 36	0.21	210	130	2400	2E+08	1E+08	○	×	×
* 37	0.12	120	115	2700	2E+08	1E+08	○	×	×
38	0.35	350	100	3350	1.9E+10	2.4E+10	○	○	○
39	0.35	350	100	3350	1.9E+10	2.4E+10	○	○	○
40	0.35	350	100	3350	1.9E+10	2.4E+10	○	○	○
41	0.35	350	100	3350	1.9E+10	2.4E+10	○	○	○
42	0.21	210	100	3360	2.1E+10	2.1E+10	○	○	○
43	0.397	397	100	3470	2E+10	2E+10	○	○	○
* 44	0.3	300	85	3100	1E+10	1.1E+10	○	○	○

** : ○: X5Rを満足する場合、×: X5Rを満足しない場合

*** : ○: 85℃、9.45V、1000時間を満足する場合、×: 左記条件を満足しない場合

**** : ○: 85℃、12.6V、1000時間を満足する場合、×: 左記条件を満足しない場合

【 0 0 6 9 】

表 1 ~ 3 の結果から明らかなように、磁器中にバナジウム、マグネシウム、イットリウム、ディスプレイウム、ホルミウム、エルビウムおよびテルビウムのうち少なくとも 1 種

10

20

30

40

50

の希土類元素およびマンガン在所定量含有させて、キュリー温度を90～105 の誘電体磁器からなる誘電体層とした試料No. 2～4、8～10、16～18、24～28、30～34および38～43では、印加電圧を6.3Vおよび25Vとしたときの直流電圧の増加に対する絶縁抵抗の低下が小さく、印加電圧25Vにおける絶縁抵抗が 10^{10}

以上を示し、比誘電率が3300以上であった。これらの試料はいずれも焼成前のBT粉末の平均粒径と焼成後の結晶粒子の平均粒径の変化率である焼成前後の粒成長率が225%以上であった。また、これら本発明の誘電体磁器を誘電体層とする積層セラミックコンデンサについて、温度85、印加電圧9.45Vの条件で高温負荷試験を行ったところ、いずれも1000時間経過後も不良ゼロであった。

【0070】

また、マンガンの含有量を0.25～0.35モルとした試料No. 2～4、8～10、16～18、24～25、30～34および38～43では、いずれも直流電圧の増加に対する絶縁抵抗の低下が無く、また、これらの試料は温度85、印加電圧12.6V、1000時間の高温負荷試験を満足するものであった。

【0071】

さらに、結晶粒子の平均粒径が0.25～0.35 μm である試料No. 2～3、9～10、24～25、31～32および38～41では、いずれも直流電圧の増加に対する絶縁抵抗の変化が増加する傾向を示し、絶縁特性に優れた誘電体磁器が得られた。

【0072】

これに対して、本発明の範囲外の試料No. 1、5～7、11～15および19～23では、印加電圧を6.3Vおよび25Vとしたときの直流電圧の増加に対する絶縁抵抗が低下する傾向を示し、かつ直流電圧25Vにおける絶縁抵抗が 10^{10} よりも低かった。

【0073】

また、マンガンを0.8モル含有させた試料No. 29ではキュリー温度が76 となり、静電容量が3100と本発明の誘電体磁器よりも低かった。

【0074】

また、焼成前のBCIT粉末の平均粒径と焼成後の結晶粒子の平均粒径の変化率である焼成前後の粒成長率が105%～120%であり、キュリー温度が115～140 である試料No. 35～37では比誘電率が2400～2700であった。

【0075】

また、Caの置換量を $X = 0.02$ としたチタン酸バリウム粉末を用いて作製した試料No. 44は結晶粒子中に含まれるCa濃度が0.2原子%となり、キュリー温度が85 となり、比誘電率が3100と低かった。また、これら試料No. 35～37については直流電圧の増加に対して絶縁抵抗が低下する傾向を示し、直流電圧25Vにおける絶縁抵抗が 10^{10} よりも低かった。また、本発明の範囲外の試料では、温度85、印加電圧9.45Vの条件での高温負荷試験の寿命が1000時間を満足しなかった。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】本発明の誘電体磁器を構成するコアシェル構造を有するチタン酸バリウムカルシウムを主成分とする結晶粒子の断面模式図であり、(b)は、(a)の断面における希土類元素およびマグネシウムの濃度変化を示した模式図である。

【図2】本発明の積層セラミックコンデンサの例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

【0077】

- 1 コア部
- 3 シェル部
- 10A 積層体
- 5 誘電体層
- 7 内部電極層

10

20

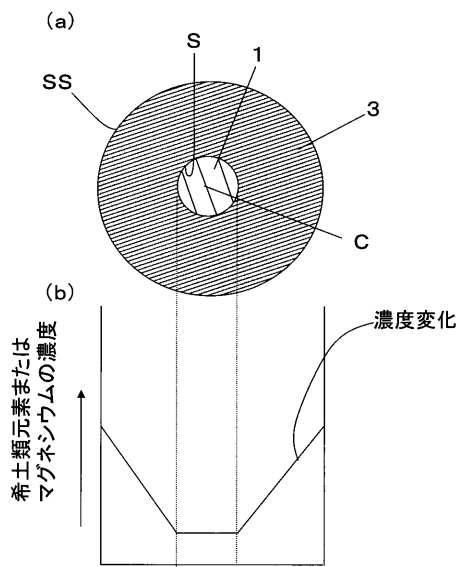
30

40

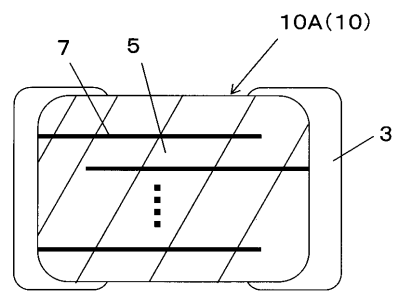
50

10A 積層体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA06 AA07 AA08 AA11 AA13 AA19 BA09 CA04
CA05 CA08
5E001 AB03 AC09 AE02 AE03 AF06 AH01 AH05 AH09
5E082 AA01 AB03 FF05 FG04 FG06 FG26 FG46
5G303 AA01 AB06 AB11 BA04 CA01 CB03 CB06 CB17 CB18 CB35
CB36 CB40 CD01 CD04 DA02