

(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2005-335963

(P2005-335963A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

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

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-152791 (P2004-152791)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成16年5月24日 (2004.5.24)	(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100103355 弁理士 坂口 智康
		(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	青木 延之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下 電子部品株式会社内
		(72) 発明者	西村 勉 大阪府門真市大字門真1006番地 松下 電子部品株式会社内

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

【課題】耐還元性に優れ、誘電率を維持しながら優れた静電容量の温度安定性を有する誘電体磁器組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサを提供することができる。

【解決手段】主成分であるチタン酸バリウム100モルに対して、副成分として少なくともマグネシウムをMgO換算で0.1~2.5モル、希土類金属A(Dy、Ho、Yから選択される少なくとも1種)と希土類金属B(Yb、Er、Tmから選択される少なくとも1種)の総和を酸化物換算で1~5モル、且つ前記マグネシウムと希土類金属A及び希土類金属Bの総和との比率を0.1~2.0、且つ前記希土類金属Aと希土類金属Bの比率を0.25~1.5とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主成分であるチタン酸バリウム 100 モルに対して、副成分として少なくともマグネシウムを MgO 換算で 0.1 ~ 2.5 モル、希土類金属 A (Dy、Ho、Y から選択される少なくとも 1 種) と希土類金属 B (Yb、Er、Tm から選択される少なくとも 1 種) の総和を酸化物換算で 1 ~ 5 モル、且つ前記マグネシウムと希土類金属 A 及び希土類金属 B の総和との比率を 0.1 ~ 2.0、且つ前記希土類金属 A と希土類金属 B の比率を 0.25 ~ 1.5 とした誘電体磁器組成物。

【請求項 2】

チタン酸バリウムの Ba/Ti 比を 0.990 ~ 1.005 とした請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。 10

【請求項 3】

誘電体層と内部電極層とが交互に積層しているコンデンサ素子本体を有する積層セラミックコンデンサであって、誘電体層をチタン酸バリウム 100 モルに対して、副成分として少なくともマグネシウムを MgO 換算で 0.1 ~ 2.5 モル、希土類金属 A (Dy、Ho、Y から選択される少なくとも 1 種) と希土類金属 B (Yb、Er、Tm から選択される少なくとも 1 種) の総和を酸化物換算で 1 ~ 5 モル、且つ前記マグネシウムと希土類金属 A 及び希土類金属 B の総和との比率を 0.1 ~ 2.0、且つ前記希土類金属 A と希土類金属 B の比率を 0.25 ~ 1.5 である誘電体組成とした積層セラミックコンデンサ。

【請求項 4】

チタン酸バリウムの Ba/Ti 比を 0.990 ~ 1.005 とした請求項 3 に記載の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、広く電子機器に用いられているセラミック電子部品に用いる誘電体磁器組成物およびそ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。

【背景技術】

【0002】

従来、この種の誘電体磁器組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサはセラミックコンデンサとコンデンサ素子を含むセラミック複合部品などの誘電体層に多く利用されている。特に最近のセラミックコンデンサは小型大容量を実現できる積層セラミックコンデンサが主流となってきている。さらにコスト面から安価な卑金属(例えば、ニッケルや銅など)を内部電極の材料として用い、中性雰囲気あるいは還元雰囲気中にて焼成することにより卑金属を内部電極とする大容量の積層セラミックコンデンサが実用化されている。この卑金属を内部電極とする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しては耐還元性に優れ、焼成後には十分な比誘電率を有する誘電体磁器組成物を開発することが必要である。 30

【0003】

また、自動車業界においても各種の電子機器類にも前記積層セラミックコンデンサが使用されるようになってきている。これら電装用の電子機器に用いる積層セラミックコンデンサには高い誘電率を維持したまま優れた温度特性を有するとともに、特に絶縁破壊電圧および絶縁抵抗などの信頼性の高いコンデンサが要求される。 40

【0004】

この要求特性を満足するためには誘電体磁器組成物の誘電特性がほぼ支配的であり、従来のチタン酸バリウムを主成分とする誘電体磁器組成物はキュリー点が 125 付近にあるため、それよりも高温領域になると誘電率が大幅に低下することから温度特性の規格である EIA 規格の X7R 特性、あるいは X8R 特性(-55 ~ 150 において、静電容量変化率が ±15% 以内)を満足することが困難であった。その対策として、主成分のチタン酸バリウムと種々の添加物とをあらかじめ仮焼する方法などが提案されたり、主成 50

分であるチタン酸バリウムのキュリー点をより高温側にシフトさせるための添加物を加えたりする方法が行われている。

【0005】

なお、この出願の発明に関する先行技術文献情報としては、例えば特許文献1、特許文献2が知られている。

【特許文献1】特許第3340722号公報

【特許文献2】特許第3340723号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前記従来構成では、何れも誘電率は高いが温度特性がX8R特性を満足しなかったり、温度特性が良好であっても信頼性あるいは誘電率が低いという課題を有しており、それぞれの特性を高位に平準化するには至っていなかった。

【0007】

本発明は前記従来課題を解決するもので、耐還元性を有し、誘電率を高く維持したまま優れた温度特性を有するとともに、特に絶縁破壊電圧および絶縁抵抗などの信頼性に優れた誘電体磁器組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサを実現することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記従来課題を解決するために、本発明は主成分であるチタン酸バリウム100モルに対して、副成分として少なくともマグネシウムをMgO換算で0.1~2.5モル、希土類金属A(Dy、Ho、Yから選択される少なくとも1種)と希土類金属B(Yb、Er、Tm)から選択される少なくとも1種)の総和を酸化物換算で1~5モル、且つ前記マグネシウムと希土類金属A及び希土類金属Bの総和との比率を0.1~2.0、且つ前記希土類金属Aと希土類金属Bの比率を0.25~1.5とした誘電体磁器組成物とするものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の誘電体磁器組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサは、耐還元性を有し、誘電率を高く維持したまま優れた温度特性を有し、且つ絶縁破壊電圧および絶縁抵抗などの信頼性に優れた誘電体磁器組成物およびこれを用いた積層セラミックコンデンサを実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

(実施の形態1)

以下、本発明の実施の形態1における誘電体磁器組成物およびこれを用いた積層セラミックコンデンサについて図面を用いて説明する。

【0011】

図1は本発明の実施の形態1における積層セラミックコンデンサの一部切欠斜視図であり、図2は図1に示した積層セラミックコンデンサに用いる誘電体磁器組成物の結晶構造の概念図であり、図3は積層セラミックコンデンサの静電容量の温度特性を示す特性図である。

【0012】

図1に示すように、本発明の実施の形態1における積層セラミックコンデンサは誘電体層1と内部電極層2とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体3を有し、この内部電極層2は各端面がコンデンサ素子本体3の対向する2つの端部に交互に表出するように配置して積層している。そして、このコンデンサ素子本体3の両端部にはコンデンサ素子本体3の内部で交互に配置された内部電極層2と各々接続する一对の外部電極4を形成している。このコンデンサ素子本体3の形状は特に制限はないが、実装性の観点から通常直

10

20

30

40

50

方体とされている。

【0013】

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が、 $L(0.6 \sim 5.6 \text{ mm}) \times W(0.3 \sim 5.0 \text{ mm}) \times t(0.3 \sim 1.9 \text{ mm})$ の形状のものが広く実用化されている。

【0014】

なお、図1に示される誘電体層1の積層数や厚み等の諸条件は目的や用途に応じ適宜決定すればよい。

【0015】

この積層セラミックコンデンサの誘電体層1には本発明の誘電体磁器組成物を形成しており、この誘電体磁器組成物は BaTiO_3 で示されるチタン酸バリウムを主成分とする。本実施の形態1においては誘電体磁器組成物の特性を積層セラミックコンデンサを作製して評価した。また本発明の誘電体磁器組成物はセラミックコンデンサ全般に使用できることは言うまでもない。

10

【0016】

また、本発明の積層セラミックコンデンサの誘電体層1は結晶(グレイン)と粒界相とで構成され、誘電体層1の結晶(グレイン)の平均粒子径は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0017】

次に、内部電極層2に含有される電極材料は特に限定されないが、最近では低コスト化の観点から卑金属を用いることが望ましい。この電極材料として用いる卑金属としては、誘電体層1の焼結温度から考慮してNiまたはNi合金が好ましい。このNi合金としては、Mn、Cr、CoおよびA1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、さらに合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。

20

【0018】

また、内部電極層2の厚さは用途等に応じて適宜決定すれば良く、通常は $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度である。

【0019】

次に、外部電極4に用いられる電極材料は特に限定されないが、CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いることが好ましい。なお、AgやAg-Pd合金等も使用可能である。なお、本実施の形態1では安価なNi、Cuまたはこれらの合金を用いた。さらに外部電極4の厚さは用途等に応じて適宜決定されれば良いが $0.6 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

30

【0020】

また、本発明の実施の形態1における誘電体磁器組成物は化学式 BaTiO_3 で示されるチタン酸バリウムを主成分とし、この BaTiO_3 のBaとTiの組成比はいずれも任意の範囲であるが、例えば $0.990 \text{ Ba} / 1.050 \text{ Ti}$ であることが好ましい。さらにコンデンサに用いる素体本体としての耐還元性および低温焼結性を考慮するとBaとTiの組成比は $0.990 \text{ Ba} / 1.005 \text{ Ti}$ であることがより好ましい。このときBa/Ti比が1.005を超えるに従い、焼結に対して誘電体磁器組成物の反応性が敏感になるため他の添加物との組み合わせについても考慮して選択することが望ましい。

40

【0021】

また、この主成分であるチタン酸バリウム100モルに対してMgをMgO換算で $0.1 \sim 2.5$ モル、希土類金属A(Dy、Ho、Yから選択される少なくとも1種)と希土類金属B(Yb、Er、Tmから選択される少なくとも1種)の総和を酸化物換算で $1 \sim 5$ モル、且つ前記マグネシウムと希土類金属A及び希土類金属Bの総和との比率を $0.1 \sim 2.0$ 、且つ前記希土類金属Aと希土類金属Bの比率を $0.25 \sim 1.5$ としたものを誘電体磁器組成物として用いた。

【0022】

50

この中で、Mgをこのような範囲にすることにより、誘電体磁器組成物の誘電率を高くしても誘電率の温度特性をより平坦化させることができ、マグネシウムの固溶量が過度に少ないと誘電損失(tan δ)が悪化する傾向があることから固溶量の下限は0.1モルであり、反対にマグネシウム量が過剰になると誘電体磁器組成物の焼結性が極端に悪化することから2.5モルを超えないことが望ましい。

【0023】

また、希土類金属Aと希土類金属Bは主に焼成時に発生する異常粒成長を抑制するとともに、コアシェル構造を形成する際にMgがBaTiO₃内部に適度に拡散するように制御する(コアシェル構造については後述する)。このとき、Mgは絶縁抵抗(IR)や絶縁破壊電圧(BDV)のパラッキを低減させるとともに、耐還元性を向上させ、しかも誘電率を向上させる物質として作用する。

10

【0024】

また、希土類金属Aと希土類金属Bの比率を本発明のような範囲に制御することにより高い誘電率を維持しながら所定の温度特性を満足することができる誘電体磁器組成物を実現することができる。

【0025】

次に、図2に示すように本発明の誘電体層1を構成する誘電体磁器組成物の結晶粒子の微細構造は結晶粒子を構成するチタン酸バリウムからなるコア層5とその周辺を取り囲むように存在するシェル層6と粒界層7とからなり、Mg、希土類金属A及び希土類金属Bはこのシェル層6の部分に偏析している。特に、希土類金属Aはイオン半径が大きくコア層5に拡散しにくく、焼結性に寄与して粒成長を促進する作用があることから高い誘電率と焼結性の向上に効果を発揮するが、温度特性を悪化させるという欠点を有している。また、希土類金属Bはイオン半径が小さくコア層5を構成するBa、Tiの格子中に拡散しやすいことから温度特性を制御するという効果を発揮するが焼結性を阻害するという欠点をも有している。

20

【0026】

これらを検討していく中で、高い誘電率を維持しながら温度特性に優れるとともに信頼性に優れた誘電体磁器組成物とするために、希土類金属Aと希土類金属Bの組合せ比率と総量、およびMgと希土類金属A、Bの相対比率とを制御することで実現可能であることを見出した。

30

【0027】

ここで、希土類金属Aと希土類金属Bの比率が0.25より低くなると、絶縁抵抗を確保し、誘電体層を緻密化するためには1350以上の高温を要するためNi等の卑金属電極との同時焼成が困難となる。

【0028】

また、希土類金属Aと希土類金属Bの比率が1.5よりも高くなると、焼結性は飛躍的に改善されて誘電率も増大するものの、温度特性の確保が厳しくなってしまうことが分かった。

【0029】

一方、粒界層7は、通常、誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する物質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する元素の酸化物を成分とし、場合によってはガラスないしガラス質材料で構成しても良い。

40

【0030】

このようにBaTiO₃に対するMgと希土類金属Aと希土類金属Bの組合せ、化学量論比を制御することにより、図2に示した微細構造モデルを形成することが可能となり、微粒子のBaTiO₃を焼成させる際に発生する異常粒成長を抑制し、かつ誘電体磁器組成物中の隣接する複数のコア層6の間に存在する粒界層7に偏析するマグネシウムまたはマグネシウムの酸化物の量が少なくなり、その結果としてコンデンサの誘電率が高くなるとともに温度特性も平坦化する。

【0031】

50

さらに、本発明に係る誘電体磁器組成物にはMg、希土類金属の他に、例えばV、Mo、Zn、Cd、Sn、Mn、Al等の酸化物から選ばれる少なくとも1種の副成分が添加してあってもよい。このような副成分を添加することにより、主成分の誘電特性を劣化させることなく低温焼成が可能となり、誘電体層1を薄層化した場合の信頼性不良を低減することができる、長寿命化を図ることができる。

【0032】

なお、誘電体磁器組成物の原料中の各化合物の含有量は焼成後に上記した誘電体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。この焼成により酸化物になる化合物としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等が利用できる。

【0033】

また、この誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサの製造方法は、主成分であるチタン酸バリウムを熱処理する工程と、この熱処理されたチタン酸バリウムにマグネシウム原料と希土類金属Aと希土類金属Bを所定量添加して溶媒中に配合する工程と、この配合された誘電体原料に対して所定量の樹脂、可塑剤を添加して誘電体スラリー化する工程と、この誘電体スラリーを誘電体グリーンシートに成型した後この誘電体グリーンシート上に内部電極パターンを印刷形成する工程と、印刷形成された誘電体グリーンシートを所定の枚数に積層した後個片に切断する工程と、個片化された積層チップを所定の焼成条件で焼成する工程を経ることによって製造することができる。

【0034】

この製造方法において、スラリー化する前の誘電体磁器組成物の粒径は平均粒子径で0.01~2μm程度が好ましい。

【0035】

また、誘電体スラリーは誘電体磁器組成物の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。

【0036】

また、内部電極パターンの印刷に用いる電極ペーストは前述した各種導電性金属や合金からなる電極材料あるいは焼成後に上述した電極材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上述した有機ビヒクルとを混練して調製することができる。

【0037】

また、個片化された後に形成する外部電極用ペーストもこの内部電極パターンの形成に用いる電極ペーストと同様にして調整することができる。

【0038】

また、積層チップの焼成雰囲気は内部電極用ペースト中の電極材料の種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材料としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、焼成雰囲気の酸素分圧は好ましくは 10^{-10} ~ 10^{-3} Paが好ましい。

【0039】

また、個片化された積層チップを所定の焼成条件で焼成するとき、焼成の保持温度は1000~1400℃が好ましく、この保持温度が低すぎると緻密化が不十分となり、保持温度が高すぎると内部電極の異常焼結による電極の途切れまたは内部電極材質の拡散により静電容量温度特性が悪化する。その他の焼成条件としては、昇温速度を50~500℃/時間、温度保持時間を0.5~8時間、冷却速度を50~500℃/時間とし、焼成雰囲気は還元性雰囲気とし、雰囲気ガスとしては窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0040】

さらに還元性雰囲気で焼成した場合、コンデンサチップの焼結体にアニール(熱処理)を施すことが望ましい。このアニールは誘電体層1を再酸化するための処理であり、これにより絶縁抵抗をより増加させることができる。このアニールの雰囲気の酸素分圧は 10^{-4} Pa以上が好ましい。この酸素分圧が低すぎると誘電体層1の再酸化が困難となり、酸素分圧が高すぎると内部電極層2が酸化されるおそれがある。またアニールの保持温度は1150℃以下が好ましい。保持温度が低すぎると誘電体層1の再酸化が不十分となって

10

20

30

40

50

絶縁抵抗が悪化する。また保持温度が高すぎると内部電極が酸化されて静電容量が低下するだけでなく、誘電体材料と反応して静電容量温度特性、絶縁抵抗が悪化する。

【0041】

また、この焼成条件は誘電体磁器組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサの誘電特性に大きく影響を与えることがあり、最適化が重要である。

【0042】

また、このようにして製造された積層セラミックコンデンサははんだ付け等によってプリント基板上に実装され、各種電子機器に用いられる。

【0043】

(実施例)

次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0044】

本実施例では、以下に示す手順で本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサを作製した。

【0045】

主成分の出発原料として、蔞酸塩法により合成されたBaTiO₃粒子を用い、このBaTiO₃を850～1050の温度で仮焼をすることにより結晶性を高めるとともに結晶粒径を揃え、その平均粒子径を0.3～0.4μmとした。

【0046】

次に、温度特性、誘電損失特性などを制御するために(表1)に示すような誘電体材料の副成分を配合する。本実施例では温度特性がX8R特性(-25～+150の温度範囲にて±15%以内の静電容量値変化を示すコンデンサ)を満足するような本発明の誘電体組成として実施例1～10として準備した。

【0047】

ここで、Mg以外のアルカリ土類金属であるBa、Caなどを加えても差し支えないが、焼成条件に影響を及ぼすためにその使用には注意が必要である。

【0048】

また、比較例として(表1)に示す組成を有する材料を比較例1～8とした。

【0049】

次に、前記誘電体磁器組成物の原料100重量部に対して分散媒として酢酸ブチル30重量部を配合するとともに、直径10mmのジルコニア製玉石500重量部を加える。上記のように配合された誘電体磁器組成物、分散媒および玉石をボールミル内に入れた後12時間混合する。

【0050】

その後、ボールミルで混合された分散媒を含む誘電体磁器組成物の粉体100重量部に対し、樹脂バインダとしてブチラル樹脂系のバインダ(例えば、積水化学社製BM-S)9重量部、可塑剤としてフタル酸ベンジルブチル4.5重量部を添加した後、この配合物を解砕処理ミルや媒体攪拌ミル等で十分に分散処理を行ってスラリー化し、誘電体スラリーとした。

【0051】

その後、この誘電体スラリーをドクターブレード法などにより厚さ2.5μmの誘電体グリーンシートに成形した。このようにして得られた誘電体グリーンシートにニッケル電極ペーストを用いて内部電極パターンを印刷形成し、各内部電極パターンの一端を交互に対向する端面から引き出し、それぞれの対向する端面で並列接続できるように内部電極層2を印刷形成した誘電体グリーンシートをそれぞれ25枚積層して25層のグリーンシート積層体を得た。

【0052】

次に、そのグリーンシート積層体を切断機を用いて所定のチップサイズになるように個片化して積層チップを作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

その後、個片化された積層チップを N_2 雰囲気中、450 で脱バインダ処理した後、内部電極層2のニッケルが酸化しないような還元雰囲気中にて焼成温度1300、保持時間2時間の焼成条件で焼成した。

【 0 0 5 4 】

次に、端子電極として外部電極4をニッケル電極ペーストにて形成した後、銅およびはんだ電極をニッケル電極の上にはんだ濡れ性を高めるためにめっき法にて形成することによって図1に示すチップ状の積層セラミックコンデンサを得た。

【 0 0 5 5 】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサの電気特性である誘電率、誘電損失はLCRメーター（アジレント（Agilent）社製 4284A）を用い、1.0kHz、1.0Vrmsの測定条件にて測定した。この誘電率は高いほどよく、概ね2000前後を必要とするが誘電体層1の積層数や誘電体層1の厚みによって静電容量を調整できる範囲であれば構わない。

10

【 0 0 5 6 】

また、絶縁破壊電圧（BDV）は直流電源電圧（菊水社製 PADIK-0.2L）を積層セラミックコンデンサの両極に印加し、絶縁破壊したときの電圧をオシロスコープ（テクトロニクス社製 TD210）によって測定した。このときの積層セラミックコンデンサは絶縁破壊の様子が明確にわかるように誘電体厚みを3 μ mに調整した積層セラミックコンデンサを作製して評価した。

20

【 0 0 5 7 】

さらに、150 においてDC250Vの電圧を72時間連続印加した後の絶縁抵抗を積層セラミックコンデンサのサンプル100個に対して測定し、その絶縁抵抗値が 1×10^7 以下になるサンプルの個数を調べた。この測定条件下で絶縁抵抗が 10^7 以上を確保したサンプル数が多いほど絶縁信頼性に優れた積層セラミックコンデンサであると言える。

【 0 0 5 8 】

作製したそれぞれの積層セラミックコンデンサの電気特性の評価結果を（表1）に示すとともに、-55 から160 までの温度範囲における静電容量値を測定した温度特性図を図3に示す。

30

【 0 0 5 9 】

ここで、（表1）における静電容量の温度特性 C_t は次式に従って求めた。（表1）中におけるX7Rは C125 を示し、X8Rは C150 を示すものである。

【 0 0 6 0 】

$$C_t = \{ (C_t - C_{25}) / C_{25} \} \times 100 (\%)$$

ただし、 C_{25} は25 の静電容量、 C_t は各測定温度における静電容量を示す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

	主成分		Mg MgO(%)	稀土類金屬A(%)			稀土類金屬B(%)			Mg/(稀土類A+稀土類B)	稀土類金屬A/稀土類金屬B	稀土類金屬總量	誘電損失(%)	誘電率(一)	容量變化率(%)		BDV(kV)	絶縁抵抗劣化(個數)
	BaTiO ₃ (%)	Ba/Ti比		Dy ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃						X7R	X8R		
実施例1	100	1.001	1.00	1.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.330	0.500	1.56	1838	8.1	-8.8	1.22	0/100	
実施例2	100	1.001	1.00	0.0	1.5	0.0	0.0	1.0	0.0	0.400	1.500	1.72	1907	4.7	-9.1	1.38	0/100	
実施例3	100	1.001	0.10	0.5	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.100	1.000	1.94	2238	1.6	-13.1	1.54	0/100	
実施例4	100	1.001	0.50	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.500	1.000	1.76	2084	2.2	-11.8	1.47	0/100	
実施例5	100	0.990	1.00	0.0	1.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.330	0.500	1.44	1796	3.8	-10.2	1.18	1/100	
実施例6	100	0.990	1.00	1.0	0.0	1.0	2.0	0.0	0.0	0.250	1.000	1.53	1803	4.1	-9.8	1.09	4/100	
実施例7	100	0.990	1.00	1.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.0	0.500	1.000	1.88	2164	1.3	-12.6	1.60	0/100	
実施例8	100	1.000	1.00	0.0	0.0	0.0	1.2	1.8	0.0	0.200	0.670	1.39	1792	4.2	-10.7	1.33	0/100	
実施例9	100	1.004	2.50	0.0	0.25	0.0	0.0	0.0	1.0	2.000	0.250	2.10	1880	0.8	-13.3	1.24	1/100	
実施例10	100	1.005	2.50	3.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.500	1.500	1.81	1771	2.0	-12.4	1.29	2/100	
比較例1	100	1.000	1.00	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.330	0.000	3.31	1455	-5.0	-30.1	0.48	100/100	
比較例2	100	0.998	1.00	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.500	1.000	8.10	3820	-14.9	-38.2	0.68	54/100	
比較例3	100	0.999	3.00	3.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.500	1.000	1.27	1180	2.7	-10.4	0.39	100/100	
比較例4	100	1.007	3.00	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.750	∞	6.67	3114	-20.1	-45.0	0.93	43/100	
比較例5	100	0.997	1.00	0.0	2.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.250	1.000	10.31	2472	-3.5	-28.8	0.96	48/100	
比較例6	100	1.000	0.08	1.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.050	2.000	1.80	2126	-16.6	-31.8	0.88	39/100	
比較例7	100	0.999	1.00	0.1	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	2.500	0.670	7.33	3260	-18.7	-48.3	0.40	71/100	
比較例B	100	0.999	0.30	3.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.067	2.000	1.96	2104	1.1	-19.4	0.70	63/100	

(表1)および図3の結果から明らかなように、本発明の誘電体磁器組成物を誘電体層1に用いた積層セラミックコンデンサである実施例1~10は高い誘電率を維持しながらX8R特性を実現するとともに、高い絶縁破壊電圧および絶縁抵抗の信頼性が確保されていることが分かる。しかしながら、比較例1~8ではX8R特性を満足することができなかつた。すなわち、希土類金属Aを全く含まない比較例1ではX7R特性などの温度特性は良好なものの誘電率が低いことから実用的ではなく、Mgと希土類金属Aと希土類金属Bの量比が範囲外である比較例2では逆に誘電率は高くなるものの、X8R特性を満足することが不可能であった。また、Mg、希土類金属A、希土類金属B共に範囲外であった比較例3では焼結性が乏しく実用に適した焼成温度では焼結できなかつた。さらに、希土類金属Bを含まない比較例4は耐還元性に優れて高誘電率化は実現しているものの、誘電損失が増加しかつ温度特性がX7R特性すら満足できない積層セラミックコンデンサとなっている。

10

【0063】

更に、チタン酸バリウムのBa/Ti比を0.990より小さくした比較例5ではシェル成分を構成する希土類金属A、Bの量が増えた効果よりもAサイト不足による影響が特性に寄与するため誘電損失、X8R特性の悪化を招いた。一方、マグネシウムと希土類金属A、Bの総和との比率を小さくした比較例6、8では副成分を規制しても十分に焼結させることができなかった。逆に、マグネシウムと希土類金属A、Bの総和との比率を大きくした比較例2、7では焼結性が促進されるものの誘電損失が悪化するので容量変化率、絶縁破壊強度が大幅に悪化してしまった。これは、マグネシウムと希土類金属との量比が大きいために、低温焼成が可能になるものの、粒成長抑制効果が極めて敏感になるため、そのために静電容量の温度特性、及び絶縁破壊電圧も大幅に悪化した。さらに、微細構造を観察するために切断面を研磨した後フッ酸と硝酸の混合液によりエッチングして内部誘電体層1の結晶粒子構造を走査型電子顕微鏡(日本電子社製 JSM-5910V)によって観察した。その結果、本発明による実施例1~5の結晶粒径は0.16~0.52 μm であり、特に異常粒成長が見られなかつたのに対して、比較例1~4、6、8には異常粒成長が顕著に現れ、誘電体層の結晶粒子の粒径は1.4~3.1 μm であった。そのため、いずれについてもBDVは低下し、高圧負荷での長時間印加による絶縁抵抗値の悪化が顕著に確認された。

20

【0064】

主成分であるBaTiO₃に対するMg、希土類金属種の量比関係と組合せ関係、BaTiO₃のBa/Ti比等を規制した実施例1~10では、適度な誘電率と低い誘電損失とを両立し、かつ静電容量の温度特性の安定した、高い絶縁破壊電圧特性を有する信頼性の高い積層セラミックコンデンサを提供することが可能となった。

30

【0065】

また、本発明の積層セラミックコンデンサは主成分のBaTiO₃100モルに対し、MgがMgO換算で0.1モルより少量の場合は異常粒成長に対する抑制効果が薄くなるために誘電損失の確保が困難となつてしまい、MgがMgO換算で2.5より多量の場合は焼結性が極端に悪化するため誘電率が低くなり、十分に焼結させた場合にはコアシェル構造が破壊されてしまうため静電容量の温度特性の平坦性が維持できなくなつてしまうので好ましくない。

40

【0066】

特に、マグネシウムと希土類金属A、Bの量比関係を規制した実施例1~3の絶縁破壊電圧特性は大きく向上しているが、希土類金属Aを含まない比較例1では誘電率が極端に低くなり実用的ではない。また、マグネシウムと希土類金属A、Bの全量を増やした比較例3では焼結性が悪化するため所定の焼成温度ではもはや十分な誘電特性を満たさず、絶縁破壊電圧特性は著しく低下している。次に、希土類金属Bを含まない比較例4では誘電率の向上が見られ、X7R特性を満足するものの、より高温でのX8R特性を満たすことができなかった。更に、マグネシウムと希土類金属の比率を小さくした比較例6、8では、副成分を規制しても十分に焼結させることができなかった。

50

【0067】

また、本発明の請求の範囲外である比較例2においても同様に絶縁破壊電圧特性は著しく低下している。マグネシウムと希土類金属との比率が小さいために、低温焼成が可能になるものの、粒成長抑制効果が極めて敏感になり静電容量の温度特性、及び絶縁破壊電圧も悪化した。

【0068】

次に、本発明の誘電体磁器組成物の微細構造を観察するために積層セラミックコンデンサの切断面を研磨した後、フッ酸と硝酸の混合液によりエッチングして内部の誘電体層1の結晶粒子構造を走査型電子顕微鏡（日本電子社製 J S M - 5 9 1 0 V ）によって観察した。

10

【0069】

その結果、本発明による誘電体磁器組成物の結晶粒径は0.16~0.52 μ mであり、特に異常粒成長が見られなかったのに対して、比較例1~8には異常粒成長が顕著に現れ、誘電体層1の結晶粒子の粒径は1.4~3.1 μ mであった。そのため、いずれの比較例1~8においてもBVDは低下し、高圧負荷での長時間印加による絶縁抵抗の悪化が顕著に確認された。

【0070】

以上のように、主成分であるBaTiO₃に対するMg、希土類金属種の量比関係と組合せ関係を規制することにより、耐還元性を有し、誘電率を高く維持したまま優れた温度特性を有するとともに、絶縁破壊電圧および絶縁抵抗などの信頼性に優れた誘電体磁器組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサを提供することができる。

20

【0071】

ここで、主成分であるBaTiO₃は、その製造方法に特に制限はなく結晶性に優れ結晶粒径の良く揃っていることが好ましいが、その大きさは特に限定するものではなく、より好ましくはBaTiO₃粉末のDSC測定（示差熱量分析）において、25 から150 の温度範囲において明確なピークが見られないものを用いることであり、そのときのBa/Ti比は0.990~1.005の範囲であることがより望ましい。

【0072】

このようにして製造された本実施例の積層セラミックコンデンサは優れた静電容量温度特性を有し、誘電率を高く維持するとともに、加えて絶縁抵抗（IR）や絶縁破壊電圧（BDV）のバラツキを改善することができる。

30

【0073】

なお、焼成温度を下げるという観点からガラス成分であるBaSiO₃、CaSiO₃などをBaTiO₃100モルに対して5.0モル以下の配合割合で用いても良い。過剰にBa成分が存在する場合にはBaTiO₃の焼成条件に影響を与えるので1.0~3.0モルの添加が効果的である。

【0074】

以上、本発明の実施例について説明してきたが、本発明はこうした実施例に何等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なる態様で実施し得ることは容易である。

40

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明にかかる誘電体磁器組成物とそれを用いた積層型セラミックコンデンサは、焼成時の耐還元性に優れ、誘電率を高く維持したまま優れた温度特性を有するとともに、特に絶縁破壊電圧および絶縁抵抗などの信頼性に優れるという効果を有し、信頼性と広い温度範囲に渡って安定した特性を要求される電子機器に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】本発明の実施の形態1における積層セラミックコンデンサの一部切欠斜視図

【図2】同誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の結晶構造の概念図

50

【図3】同積層セラミックコンデンサの温度特性の特性図

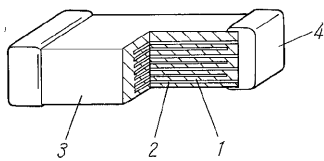
【符号の説明】

【0077】

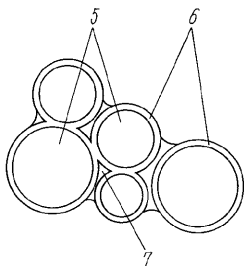
- 1 誘電体層
- 2 内部電極層
- 3 コンデンサ素子本体
- 4 外部電極
- 5 コア層
- 6 シェル層
- 7 粒界層

【図1】

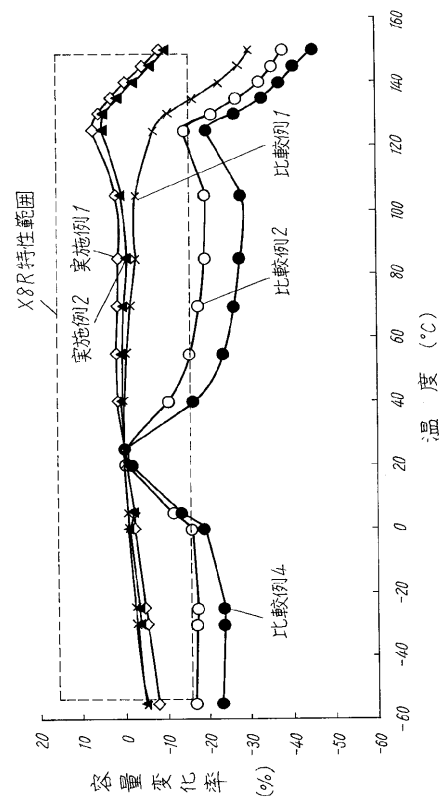
- 1 誘電体層
- 2 内部電極層
- 3 コンデンサ素子本体
- 4 外部電極



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA06 AA07 AA08 AA11 BA09 CA04 CA07 CA08 GA02
GA10 GA11
5E001 AB03 AE02 AE03 AF06 AH01 AH05 AH09 AJ02
5G303 AA01 AB06 AB11 AB20 BA12 CA01 CB03 CB35 CB40 CB41