

(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2005-263508

(P2005-263508A)

(43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 35/46</b>	CO4B 35/46 D	4G031
<b>HO1B 3/12</b>	HO1B 3/12 303	5E001
<b>HO1G 4/12</b>	HO1G 4/12 358	5E082
<b>HO1G 4/30</b>	HO1G 4/12 364	5G303
	HO1G 4/30 301E	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2004-73856 (P2004-73856)  
 (22) 出願日 平成16年3月16日 (2004.3.16)

(71) 出願人 000003067  
 TDK株式会社  
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
 (74) 代理人 100117226  
 弁理士 吉村 俊一  
 (72) 発明者 井口 俊宏  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
 (72) 発明者 原 治也  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内  
 (72) 発明者 伊東 和重  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK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、積層型セラミックコンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 X8R特性を満足すると共に、平均故障寿命が長く及び/又は寿命バラツキの小さい誘電体磁器組成物及び積層型セラミックコンデンサの提供。

【解決手段】 主成分であるチタン酸バリウムと、第1副成分(Mg、Ca、Ba及びSrの各酸化物の少なくとも1種)、第2副成分(1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物)、第3副成分(V、Mo及びWの各酸化物の少なくとも1種)、第4副成分(R<sup>1</sup>酸化物(R<sup>1</sup>は、Sc、Er、Tm、Yb及びLuの少なくとも1種))、第5副成分(R<sup>2</sup>酸化物(R<sup>2</sup>は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuの少なくとも1種))、第6副成分(Mn及びCrの酸化物の少なくとも1種)、第7副成分(ジルコニウム酸カルシウム及びCa酸化物とZr酸化物との混合物の少なくとも1種)とを含有し、第2副成分中のSi原子のモル数を、副成分中の原子の総モル数に対し規定した誘電体磁器組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

チタン酸バリウムのモル数を 100 モルとして各成分のモル数を相対的に表したときに

(a)チタン酸バリウムと、(b)Mg 酸化物、Ca 酸化物、Ba 酸化物及びSr 酸化物から選択される少なくとも 1 種であり、それぞれ MgO, CaO, BaO 及び SrO に換算したときのモル数で 0 を超え 7 モル以下の第 1 副成分と、(c) 1 モル中に Si 原子を 1 モル含有する酸化物であり、当該酸化物に換算したモル数で 0.5 ~ 12 モルの第 2 副成分と、(d) V 酸化物、Mo 酸化物及び W 酸化物から選択される少なくとも 1 種であり、それぞれ  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  及び  $WO_3$  に換算したモル数で 0.01 ~ 0.5 モルの第 3 副成分と、(e)  $R^1$  酸化物 ( $R^1$  は、Sc、Er、Tm、Yb 及び Lu から選択される少なくとも 1 種) を少なくとも 1 種含むものであり、それぞれ  $R^1_2O_3$  に換算したモル数で 0 ~ 7 モルの第 4 副成分と、(f)  $R^2$  酸化物 ( $R^2$  は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd 及び Eu から選択される少なくとも 1 種) を少なくとも 1 種含むものであり、それぞれ  $R^2_2O_3$  に換算したモル数で 0.5 ~ 9 モルの第 5 副成分と、(g) Mn 酸化物及び Cr 酸化物から選択される少なくとも 1 種であり、それぞれ MnO 及び  $Cr_2O_3$  に換算したモル数で 0 を超え 0.5 モル以下の第 6 副成分と、(h) ジルコニウム酸カルシウム及び Ca 酸化物と Zr 酸化物との混合物の少なくとも 1 種であり、それぞれ  $CaZrO_3$  及び  $CaO + ZrO_2$  に換算したモル数で 0 を超え 5 モル以下の第 7 の副成分とを含有し、

10

前記第 2 副成分中の Si 原子のモル数 A と、当該 Si 原子と酸素原子とを除く前記第 1 副成分 ~ 第 7 副成分中の原子の総モル数 B との比 ( $A/B$ ) が 0.2 以上であり、

20

前記第 4 副成分のモル数と前記第 5 副成分のモル数との和が 3 モル以上であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

## 【請求項 2】

前記第 2 副成分中の Si 原子のモル数 A と、当該 Si 原子と酸素原子とを除く前記第 1 副成分 ~ 第 7 副成分中の原子の総モル数 B との比 ( $A/B$ ) が 0.2 以上 0.24 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、内部電極層とが交互に積層された積層体を有することを特徴とする積層型セラミックコンデンサ。

30

## 【請求項 4】

(1) チタン酸バリウム及び / 又は焼成によりチタン酸バリウムになる化合物若しくは混合物と、(2) MgO、CaO、BaO 及び SrO から選択される少なくとも 1 種の酸化物及び / 又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第 1 副成分と、(3) 1 モル中に Si 原子を 1 モル含有する酸化物からなる第 2 副成分と、(4)  $V_2O_5$ 、 $MoO_3$  及び  $WO_3$  から選択される少なくとも 1 種の酸化物及び / 又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第 3 副成分と、(5) 式  $R^1_2O_3$  で表される少なくとも 1 種の酸化物及び / 又は焼成により当該酸化物になる化合物 (但し、 $R^1$  は、Sc、Er、Tm、Yb 及び Lu から選択される元素) からなる第 4 副成分と、(6) 式  $R^2_2O_3$  で表される少なくとも 1 種の酸化物及び / 又は焼成により当該酸化物になる化合物 (但し、 $R^2$  は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd 及び Eu から選択される元素) からなる第 5 副成分と、(7) MnO 及び  $Cr_2O_3$  から選択される少なくとも 1 種の酸化物及び / 又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第 6 副成分と、(8)  $CaZrO_3$ 、CaO と  $ZrO_2$  との混合物、焼成により  $CaZrO_3$  になる化合物、及び焼成により CaO になる化合物と焼成により  $ZrO_2$  になる化合物との混合物から選択される少なくとも 1 種からなる第 7 副成分とを含有し、前記チタン酸バリウムのモル数を 100 モルとして各成分のモル数を相対的に表したときに、前記各副成分のモル数が、前記各酸化物に換算したときの換算量で、第 1 副成分：0 を超え 7 モル以下、第 2 副成分：0.5 ~ 12 モル、第 3 副成分：0.01 ~ 0.5 モル、第 4 副成分：0 ~ 7 モル、第 5 副成分：0.5 ~ 9 モル、第 6 副成分：0 を超え 0.5 モル以下、第 7 副成分：0 を超え 5 モル以下であると共に、前記第 2 副成分中の

40

50

Si原子のモル数Aと、当該Si原子と酸素原子とを除く前記第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)が0.2以上であり且つ前記第4副成分のモル数と前記第5副成分のモル数との和が3モル以上である誘電体磁器組成物原料を用意する準備工程と、

前記誘電体磁器組成物原料で作製した誘電体層形成用のグリーンシートと、内部電極層形成用のペースト層とが交互に積層された状態で焼成されて、前記グリーンシートが誘電体層になると共に前記ペースト層が内部電極層になったセラミックチップを形成する焼成工程と、

前記セラミックチップ中の誘電体層を再酸化する再酸化工程とを含むことを特徴とする積層型セラミックコンデンサの製造方法。

10

【請求項5】

前記第2副成分中のSi原子のモル数Aと、当該Si原子と酸素原子とを除く前記第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)が0.2以上0.24未満であることを特徴とする請求項4に記載の積層型セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項6】

(1) チタン酸バリウム及び/又は焼成によりチタン酸バリウムになる化合物若しくは混合物と、(2) MgO、CaO、BaO及びSrOから選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第1副成分と、(3) 1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物からなる第2副成分と、(4)  $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 及び $WO_3$ から選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第3副成分と、(5) 式 $R^1_2O_3$ で表される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物(但し、 $R^1$ は、Sc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される元素)からなる第4副成分と、(6) 式 $R^2_2O_3$ で表される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物(但し、 $R^2$ は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される元素)からなる第5副成分と、(7)  $MnO$ 及び $Cr_2O_3$ から選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第6副成分と、(8)  $CaZrO_3$ 、CaOと $ZrO_2$ との混合物、焼成により $CaZrO_3$ になる化合物、及び焼成によりCaOになる化合物と焼成により $ZrO_2$ になる化合物との混合物から選択される少なくとも1種からなる第7副成分とを含有し、前記チタン酸バリウムのモル数を100モルとして各成分のモル数を相対的に表したときに、前記各副成分のモル数が、前記各酸化物に換算したときの換算量で、第1副成分: 0を超え7モル以下、第2副成分: 0.5～12モル、第3副成分: 0.01～0.5モル、第4副成分: 0～7モル、第5副成分: 0.5～9モル、第6副成分: 0を超え0.5モル以下、第7副成分: 0を超え5モル以下であると共に、前記第2副成分中のSi原子のモル数Aと、当該Si原子と酸素原子とを除く前記第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)が0.2以上であり且つ前記第4副成分のモル数と前記第5副成分のモル数との和が3モル以上であることを特徴とする誘電体磁器組成物原料。

20

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、X8R特性を満たす誘電体磁器組成物、積層型セラミックコンデンサ及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、平均故障寿命(MTTF: Mean Time To Failure)が長く、その寿命バラツキが少ない誘電体磁器組成物及び積層型セラミックコンデンサ等に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電子部品としての積層型セラミックコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されている。近年、機器の小型・高性能化に伴い、積層型セラミックコンデンサに対する更なる小型化、大容量化、低価格化、高信頼性化への要求がますます厳し

50

くなっている。

【0003】

積層型セラミックコンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、積層体中の内部電極層と誘電体層とを同時に焼成して製造される。

【0004】

内部電極層の導電材としては、一般にPdやPd合金が用いられているが、Pdは高価であるため、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属が使用されるようになってきている。内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層が酸化してしまうため、誘電体層と内部電極層との同時焼成を還元性雰囲気中で行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体材料が開発されている。

10

【0005】

しかし、非還元性の誘電体材料を用いた積層型セラミックコンデンサは、電界の印加による絶縁抵抗 (Insulation Resistance) の劣化が著しく (すなわちIR寿命が短く)、信頼性が低いという問題があり、その解決が要求されている。

【0006】

さらに、コンデンサには、温度特性が良好であることも要求され、特に、用途によっては厳しい条件下で温度特性が平坦であることが求められる。近年、自動車のエンジンルーム内に搭載するエンジン電子制御ユニット (ECU)、クランク角センサ、アンチロックブレーキシステム (ABS) モジュール等の各種電子装置に積層型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。これらの電子装置は、エンジン制御、駆動制御及びブレーキ制御を安定して行うためのものなので、回路の温度安定性が良好であることが要求される。

20

【0007】

これらの電子装置が使用される環境は、寒冷地の冬季には - 20 程度以下まで温度が下がり、また、エンジン始動後には、夏季では + 130 程度以上まで温度が上がることを予想される。最近では電子装置とその制御対象機器とをつなぐワイヤハーネスを削減する傾向にあり、電子装置が車外に設置されることもあるので、電子装置にとっての環境はますます厳しくなっている。したがって、これらの電子装置に用いられるコンデンサは、

30

【0008】

誘電率が高く、平坦な容量温度特性を有する誘電体磁器組成物として、BaTiO<sub>3</sub>を主成分とし、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MgO - Y、希土類元素 (Dy, Ho等)、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>等を添加した組成が知られている。しかしながら、BaTiO<sub>3</sub>系の高誘電率材料は、EIA規格のX7R特性 (-55 ~ 125、C/C = ±15%以内)を満足することしかできず、上記した厳しい環境で使用される自動車の電子装置には対応できない。上記電子装置には、EIA規格のX8R特性 (-55 ~ 150、C/C = ±15%以内)を満足する誘電体磁器組成物が必要とされる。

【0009】

本出願人は、誘電率が高く、X8R特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成を可能にすることを目的として、既に以下に示す誘電体磁器組成物を提案している (例えば、特許文献1、2を参照)。

40

【0010】

特許文献1には、チタン酸バリウムからなる主成分と、MgO, CaO, BaO, SrO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>及びWO<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の第3副成分と、R<sup>1</sup>の酸化物 (但し、R<sup>1</sup>はSc, Er, Tm, Yb及びLuから選択される少なくとも1種) からなる第4副成分と、CaZrO<sub>3</sub>又はCaO + ZrO<sub>2</sub>からなる第5副成分とを少なくとも有し、主成分100モルに対する各成分の比率が、第

50

1 副成分：0.1～3モル、第2副成分：2～10モル、第3副成分：0.01～0.5モル、第4副成分：0.5～7モル（但し、第4副成分のモル数は、R1単独での比率）、第5副成分：0<第5副成分 5モルからなる原料で作製した誘電体磁器組成物が開示されている。

【0011】

特許文献2には、チタン酸バリウムからなる主成分と、A Eの酸化物（但し、A EはMg、Ca、Ba及びSrから選択される少なくとも1種）の第1副成分と、Rの酸化物（但し、RはY、Dy、Ho及びErから選択される少なくとも1種）の第2副成分とを有し、主成分100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分：0モル<第1副成分<0.1モル、第2副成分：1モル<第2副成分<7モルからなる原料で作製した誘電体磁器組成物が開示されている。

10

【特許文献1】特許第3348081号

【特許文献2】特許第3341003号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記特許文献1、2に記載の誘電体磁器組成物によれば、比誘電率が高く、容量温度特性がEIA規格のX8R特性（-55～150℃、C/C=±15%以内）を満足し、また、Pb、Bi、Zn等を含んでいないために還元性雰囲気中での焼成が可能である。しかしながら、同文献1、2に記載の誘電体磁器組成物では、積層型セラミックコンデンサをより一層小型化して大容量化するために誘電体層をさらに薄層化した場合等において、必ずしも十分に満足する長さの平均故障寿命を有し、且つ寿命バラツキの小さい誘電体磁器組成物が得られないという問題があった。

20

【0013】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その第1の目的は、小型化大容量化を目的として誘電体層をさらに薄層化した場合等において、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足すると共に、平均故障寿命が長く及び/又は寿命バラツキの小さい誘電体磁器組成物及びその誘電体磁器組成物を備えた積層型セラミックコンデンサを提供することにある。また、本発明の第2の目的は、そうした積層型セラミックコンデンサの製造方法を提供することにある。また、本発明の第3の目的は、そうした誘電体磁器組成物を作製するための原料を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記第1の目的を達成するための本発明の誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムのモル数を100モルとして各成分のモル数を相対的に表したときに、(a)チタン酸バリウムと、(b)Mg酸化物、Ca酸化物、Ba酸化物及びSr酸化物から選択される少なくとも1種であり、それぞれMgO、CaO、BaO及びSrOに換算したときのモル数で0を超え7モル以下の第1副成分と、(c)1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物であり、当該酸化物に換算したモル数で0.5～1.2モルの第2副成分と、(d)V酸化物、Mo酸化物及びW酸化物から選択される少なくとも1種であり、それぞれV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>及びWO<sub>3</sub>に換算したモル数で0.01～0.5モルの第3副成分と、(e)R<sup>1</sup>酸化物（R<sup>1</sup>は、Sc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種）を少なくとも1種含むものであり、それぞれR<sup>1</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算したモル数で0～7モルの第4副成分と、(f)R<sup>2</sup>酸化物（R<sup>2</sup>は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも1種）を少なくとも1種含むものであり、それぞれR<sup>2</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算したモル数で0.5～9モルの第5副成分と、(g)Mn酸化物及びCr酸化物から選択される少なくとも1種であり、それぞれMnO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算したモル数で0を超え0.5モル以下の第6副成分と、(h)ジルコニウム酸カルシウム及びCa酸化物とZr酸化物との混合物の少なくとも1種であり、それぞれCaZrO<sub>3</sub>及びCaO+ZrO<sub>2</sub>に換算したモル数で0を超え5モル以下の第7の副成分とを含有し、前記第2副成分中のSi原子のモル数

40

50

Aと、当該Si原子と酸素原子とを除く前記第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)が0.2以上であり、前記第4副成分のモル数と前記第5副成分のモル数との和が3モル以上であることを特徴とする。

【0015】

この発明によれば、上記のような各副成分を含むチタン酸バリウム系の誘電体磁器組成物において、第2副成分中のSi原子のモル数Aと、Si原子と酸素原子とを除く第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)を0.2以上とし、第4副成分のモル数と第5副成分のモル数との和を3モル以上とすることにより、X8R特性を満足すると共に、平均故障寿命が長い誘電体磁器組成物を得ることができる。こうした理由は、第4副成分及び第5副成分が酸素欠陥の移動を妨げるドナー成分として作用すること、  
10

【0016】

本発明の誘電体磁器組成物は、上記本発明の誘電体磁器組成物において、前記第2副成分中のSi原子のモル数Aと、当該Si原子と酸素原子とを除く前記第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)が0.2以上0.24未満であることが好ましい。この発明によれば、A/Bを0.2以上0.24未満としたので、上記作用効果に加え、A/Bを0.24未満とすることにより、粒界三重点に偏析層が形成され難くなり、寿命のバラツキの小さい誘電体磁器組成物を得ることができる。  
20

【0017】

本発明の積層型セラミックコンデンサは、上述した本発明に係る誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、内部電極層とが交互に積層された積層体を有することを特徴とする。

【0018】

この発明によれば、誘電体磁器組成物からなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層された積層体を有するので、そうした積層型セラミックコンデンサは、X8R特性を満足し、平均故障寿命が長く寿命バラツキの小さいものとなる。

【0019】

上記第2の目的を達成するための本発明の積層型セラミックコンデンサの製造方法は、  
 (1) チタン酸バリウム及び/又は焼成によりチタン酸バリウムになる化合物若しくは混合物と、  
 (2) MgO、CaO、BaO及びSrOから選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第1副成分と、  
 (3) 1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物からなる第2副成分と、  
 (4) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>及びWO<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第3副成分と、  
 (5) 式R<sup>1</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物(但し、R<sup>1</sup>は、Sc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される元素)からなる第4副成分と、  
 (6) 式R<sup>2</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物(但し、R<sup>2</sup>は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される元素)からなる第5副成分と、  
 (7) MnO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第6副成分と、  
 (8) CaZrO<sub>3</sub>、CaOとZrO<sub>2</sub>との混合物、焼成によりCaZrO<sub>3</sub>になる化合物、及び焼成によりCaOになる化合物と焼成によりZrO<sub>2</sub>になる化合物との混合物から選択される少なくとも1種からなる第7副成分とを含有し、前記チタン酸バリウムのモル数を100モルとして各成分のモル数を相対的に表したときに、前記各副成分のモル数が、前記各酸化物に換算したときの換算量で、第1副成分：0を超え7モル以下、第2副成分：0.5～12モル、第3副成分：0.01～0.5モル、第4副成分：0～7モル、第5副成分：0.5～9モル、第6副成分：0を超え0.5モル以下、第7副成分：0を超え5モル以下であると共に、前記第2副成分中のSi原子のモル数Aと、当該Si原子と酸素原子とを除く前記第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)が0.2以上であり且つ前記第4副成分のモル数と前  
 30  
 40  
 50

記第5副成分のモル数との和が3モル以上である誘電体磁器組成物原料を用意する準備工程と、前記誘電体磁器組成物原料で作製した誘電体層形成用のグリーンシートと、内部電極層形成用のペースト層とが交互に積層された状態で焼成されて、前記グリーンシートが誘電体層になると共に前記ペースト層が内部電極層になったセラミックチップを形成する焼成工程と、前記セラミックチップ中の誘電体層を再酸化する再酸化工程とを含むことを特徴とする。

【0020】

この発明によれば、こうした原料で製造される積層型セラミックコンデンサは、X8R特性を満足し、平均故障寿命が長く寿命バラツキの小さいものとなる。

【0021】

上記第3の目的を達成するための本発明の誘電体磁器組成物原料は、(1)チタン酸バリウム及び/又は焼成によりチタン酸バリウムになる化合物若しくは混合物と、(2)MgO、CaO、BaO及びSrOから選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第1副成分と、(3)1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物からなる第2副成分と、(4)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>及びWO<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第3副成分と、(5)式R<sup>1</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物(但し、R<sup>1</sup>は、Sc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される元素)からなる第4副成分と、(6)式R<sup>2</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物(但し、R<sup>2</sup>は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される元素)からなる第5副成分と、(7)MnO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第6副成分と、(8)CaZrO<sub>3</sub>、CaOとZrO<sub>2</sub>との混合物、焼成によりCaZrO<sub>3</sub>になる化合物、及び焼成によりCaOになる化合物と焼成によりZrO<sub>2</sub>になる化合物との混合物から選択される少なくとも1種からなる第7副成分とを含有し、前記チタン酸バリウムのモル数を100モルとして各成分のモル数を相対的に表したときに、前記各副成分のモル数が、前記各酸化物に換算したときの換算量で、第1副成分：0を超え7モル以下、第2副成分：0.5~12モル、第3副成分：0.01~0.5モル、第4副成分：0~7モル、第5副成分：0.5~9モル、第6副成分：0を超え0.5モル以下、第7副成分：0を超え5モル以下であると共に、前記第2副成分中のSi原子のモル数Aと、当該Si原子と酸素原子とを除く前記第1副成分~第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)が0.2以上であり、前記第4副成分のモル数と前記第5副成分のモル数との和が3モル以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

以上説明したように、本発明の誘電体磁器組成物及び積層型セラミックコンデンサによれば、焼結助剤として作用する際2副成分と、その他の副成分との比を上記範囲に調節すると共に、希土類成分の総量を上記範囲内にすることにより、平均故障寿命が長く、寿命バラツキが小さく、容量温度特性がEIA規格のX8R特性(-55~150、C/C=±15%以内)を満す誘電体磁器組成物を得ることができた。そのため、小型化・大容量化を目的として誘電体層をさらに薄層化した場合等において、その有用性は顕著となり、特に厳しい使用環境下で使用される自動車用途において、信頼性の高い誘電体磁器組成物及び積層型セラミックコンデンサを提供できた。

【0023】

また、本発明の誘電体磁器組成物原料や誘電体磁器組成物は、Pb、Bi、Zn等を含有していないので、還元性雰囲気中での焼成が可能であり、直流電界下での容量の経時変化が小さいという効果もある。

【0024】

また、本発明の積層型セラミックコンデンサの製造方法によれば、X8R特性を満すと共に、平均故障寿命が長く寿命バラツキの小さい積層型セラミックコンデンサを製造でき

10

20

30

40

50

る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明の誘電体磁器組成物、誘電体磁器組成物の製造方法、積層型セラミックコンデンサ及び誘電体磁器組成物原料について説明する。なお、以下に説明する実施形態により本発明の範囲は制限されない。

【0026】

(積層型セラミックコンデンサ及び誘電体磁器組成物)

図1は、本発明の積層型セラミックコンデンサの一例を模式的に示す断面図である。本発明の積層型セラミックコンデンサは、図1に示されるように、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された積層体(以下、積層誘電体素子本体10又は素子本体10という。)を有している。積層誘電体素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一对の外部電極4が形成されている。積層誘電体素子本体10の形状は、通常、直方体状であるが特に制限されない。また、その寸法も特に制限はないが、通常、長辺:0.6~5.6mm程度×短辺:0.3~5.0mm程度×高さ:0.3~1.9mm程度である。

10

【0027】

誘電体層2は、誘電体磁器組成物で構成されている。この誘電体磁器組成物は、(a)チタン酸バリウムと、(b)Mg酸化物、Ca酸化物、Ba酸化物及びSr酸化物から選択される少なくとも1種の第1副成分と、(c)1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物である第2副成分と、(d)V酸化物、Mo酸化物及びW酸化物から選択される少なくとも1種の第3副成分と、(e) $R^1$ 酸化物( $R^1$ は、Sc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種)を少なくとも1種含む第4副成分と、(f) $R^2$ 酸化物( $R^2$ は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも1種)を少なくとも1種含む第5副成分と、(g)Mn酸化物及びCr酸化物から選択される少なくとも1種の第6副成分と、(h)ジルコニウム酸カルシウム及びCa酸化物とZr酸化物との混合物の少なくとも1種の第7副成分とを含有している。

20

【0028】

誘電体磁器組成物の各成分比率は、チタン酸バリウムのモル数を100モルとして各成分のモル数を相対的に表すことができる。

30

【0029】

例えば、誘電体磁器組成物において、チタン酸バリウムのモル数を100モルとして各成分のモル数を相対的に表したとき、第1副成分は、Mg酸化物、Ca酸化物、Ba酸化物及びSr酸化物のそれぞれについて、MgO、CaO、BaO及びSrOに換算したときのモル数で0を超え7モル以下含有し、第2副成分は、1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物に換算したモル数で0.5~12モル含有し、第3副成分は、V酸化物、Mo酸化物及びW酸化物のそれぞれについて、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 及び $WO_3$ に換算したモル数で0.01~0.5モル含有し、第4副成分は、 $R^1$ 酸化物( $R^1$ は、Sc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種)のそれぞれについて、 $R^1_2O_3$ に換算したモル数で0~7モル含有し、第5副成分は、 $R^2$ 酸化物( $R^2$ は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも1種)のそれぞれについて、 $R^2_2O_3$ に換算したモル数で0.5~9モル含有し、第6副成分は、Mn酸化物及びCr酸化物のそれぞれについて、MnO及び $Cr_2O_3$ に換算したモル数で0を超え0.5モル以下含有し、第7副成分は、ジルコニウム酸カルシウム及びCa酸化物とZr酸化物との混合物のそれぞれについて、 $CaZrO_3$ 及び $CaO+ZrO_2$ に換算したモル数で0を超え5モル以下含有する。

40

【0030】

なお、本発明において、チタン酸バリウムは化学量論組成から外れるものであってもよいが、その場合であっても、化学量論組成から外れたチタン酸バリウムのモル数を100モルとして各成分のモル数が相対的に表される。また、誘電体磁器組成物中の各副成分の

50



酸化物も化学量論組成から外れるものであってもよいが、その場合であっても、化学量論組成から外れた各酸化物のモル数を上記の化学量論組成に換算した時のモル数とし、チタン酸バリウムのモル数を100モルとした場合の相対値として表される。また、各成分のモル数は、各成分原子の定量データに基づいて決定される。この定量データは、従来公知の各種の方法で得ることができ、例えば蛍光X線分析やICP（高周波誘導結合プラズマ分光分析）等の分析等により比較的容易に定量データを得ることができる。

【0031】

上記各副成分の含有量の限定理由は以下のとおりである。

【0032】

第1副成分の含有量が0モル（含有されていない：未含有）では、容量温度変化率が大きくなってしまふ。一方、第1副成分の含有量が7モルを超えると、焼結性が悪化する。なお、第1副成分中における各酸化物の構成比率は任意であり、また、第1副成分の含有量の下限値としては、例えば0.01モルとすることができる。

10

【0033】

第2副成分は、生焼けを防止するための焼結助剤として作用し、例えば、酸化シリコンを主成分として含有するものが挙げられる。この第2副成分の含有量が0.5モル未満では、容量温度特性が悪くなり、また、絶縁抵抗（IR）が低下する。一方、第2副成分の含有量が12モルを超えると、IR寿命が不十分となるほか、誘電率の急激な低下が生じてしまふ。こうした第2副成分は、 $SiO_2$  と、MO（但し、Mは、Ba、Ca、Sr及びMgから選ばれる少なくとも1種の元素）、 $Li_2O$  及び $B_2O_3$  から選ばれる少なくとも1種とを含む複合酸化物であることが好ましい。この第2副成分は、主として焼結助剤として作用するが、薄層化した際の初期絶縁抵抗の不良率を改善する効果を有する。

20

【0034】

より好ましくは、第2副成分の複合酸化物が、 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ （但し、 $x = 0.7 \sim 1.2$ ）で表されるものを挙げることができる。 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$  中のBa原子及びCa原子は第1副成分にも含まれるが、複合酸化物である $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$  は融点が高いため主成分に対する反応性が良好な焼結助剤として好ましく作用する。 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$  におけるxの範囲は0.7～1.2であるが、より好ましくは0.8～1.1である。xが0.7未満、すなわち（Ba, Ca）成分に対するSi成分が多すぎると、主成分のBaTiO<sub>3</sub> と反応して誘電体特性を悪化させてしまふことがある。一方、xが1.2を超えると、融点が高くなって焼結性を悪化させるので好ましくない。BaとCaとの比率は任意であり、一方だけを含むものであってもよい。なお、本願において、IR寿命とは、コンデンサの絶縁抵抗が測定開始時の値に対して一桁落ちるまでの時間のことである。

30

【0035】

なお、第2副成分のモル数Aは、上述のように、1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物に換算したモル数で表され、例えば、第2副成分が $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ （但し、 $x = 0.7 \sim 1.2$ ）で表される複合酸化物である場合には、その複合酸化物中のSi原子のモル数となる。

【0036】

第3副成分は、得られる誘電体磁器組成物のキュリー温度以上での容量温度特性を平坦化する効果と、IR寿命を向上させる効果とを有する。第3副成分の含有量が0.01モル未満では、このような効果が不十分となる。一方、第3副成分の含有量が0.5モルを超えると、IRが著しく低下する。なお、第3副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

40

【0037】

第4副成分は、電界印加時の酸素欠陥の移動による誘電体の絶縁破壊を防止するためのドナー（酸素欠陥の移動を妨げるためにドナー）として作用する。この第4副成分は必ずしも添加する必要がなく添加量が0モルであってもよいが、第4副成分を添加し且つその添加量を増加することにより、絶縁破壊までの時間を長くすることができる。また、この

50

第4副成分は、得られる誘電体磁器組成物のキュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化する効果とを有する。第4副成分の含有量が7モルを超えると、生焼けになりかえって寿命が低下する恐れがある。第4副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Yb酸化物が好ましい。

【0038】

第5副成分は、上記の第4副成分と同様に、電界印加時の酸素欠陥の移動による誘電体の絶縁破壊を防止するためのドナー（酸素欠陥の移動を妨げるためにドナー）として作用する。この第5副成分の添加により、絶縁破壊までの時間を長くすることができる。また、この第5副成分は、IR及びIR寿命を改善する効果を示し、容量温度特性への悪影響も少ない。第5副成分の含有量が0.5モル未満では、絶縁破壊までの時間を長くすることができないことがある。一方、第5副成分の含有量が9モルを超えると、生焼けになりかえって寿命が低下する恐れがある。第5副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Y酸化物が好ましい。

10

【0039】

第6副成分は、焼結を促進する効果と、IRを高くする効果と、IR寿命を向上させる効果とを有する。このような効果を十分に得るためには、BaTiO<sub>3</sub> 100モルに対する第7副成分の比率が0を超え（好ましい下限値は0.01モルである。）、0.5モル以下であることが好ましい。第6副成分の含有量が0.5モルを超えると、容量温度特性に悪影響を与えることがある。

【0040】

第7副成分は、得られる誘電体磁器組成物のキュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化する効果とを有する。第7副成分の含有量が5モルを超えると、IR加速寿命が著しく悪化し、容量温度特性（X8R特性）が悪くなってしまう。第7副成分であるジルコニウム酸カルシウム（例えばCaZrO<sub>3</sub>等で表される。）の含有形態は特に限定されないが、例えばCaZrO<sub>3</sub>等の複合酸化物として含有される。なお、こうした第7副成分は、CaO等のCaから構成される酸化物、CaCO<sub>3</sub>等の炭酸塩、有機化合物、CaZrO<sub>3</sub>等を原料として配合される。CaZrO<sub>3</sub>及びCaO+ZrO<sub>2</sub>に換算されるCaとZrとの比率は特に限定されず、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>に固溶させない程度に決定すればよいが、Zrに対するCaのモル比（Ca/Zr）については、好ましくは0.5~1.5、より好ましくは0.8~1.5、さらに好ましくは0.9

20

30

【0041】

なお、誘電体磁器組成物においては、第4副成分（R<sup>1</sup>酸化物の希土類酸化物）及び第7副成分（CaZrO<sub>3</sub>又は、CaO+ZrO<sub>2</sub>を含むもの）の含有量を調整することで、容量温度特性（X8R特性）を平坦化し、高加速寿命等を改善することができる。特に、上述した数値範囲内では、異相の析出が抑制され、組織の均一化を図ることができる。

【0042】

また、誘電体磁器組成物中には、上記各酸化物のほか、Al酸化物（例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）が含まれていてもよい。Al酸化物は容量温度特性にあまり影響を与えず、焼結性、IR及びIR寿命を改善する効果を示す。但し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の化学量論組成に換算したときのAl酸化物の含有量が多すぎると焼結性が悪化してIRが低くなるため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の化学量論組成に換算したときのAl酸化物の含有量は、好ましくは、BaTiO<sub>3</sub> 100モルに対して1モル以下である。

40

【0043】

本発明は、こうした成分比率を有する誘電体磁器組成物において、第2副成分中のSi原子のモル数Aと、誘電体磁器組成物に含まれるSi原子と酸素原子とを除く第1副成分~第7副成分中の原子の総モル数Bとの比（A/B）が0.2以上であり、第4副成分のモル数と第5副成分のモル数との和が3モル以上であることに特徴がある。

50

## 【0044】

A/Bが0.2以上となり且つ第4副成分のモル数と第5副成分のモル数との和が3モル以上となる誘電体磁器組成物は、平均故障寿命(MTTF)が長く信頼性に優れたものとなる。こうした理由は、第4副成分及び第5副成分が酸素欠陥の移動を妨げるドナー成分として作用すること、また、A/Bを0.2以上とすることにより粒界成分であるSiの量が増え、その結果として粒界にかかる電界が増え、粒内に電界がかからなくなること、によるためであると考えられる。A/Bが0.2未満となる場合又は第4副成分のモル数と第5副成分のモル数との和が3モル未満となる場合には、得られる誘電体磁器組成物所望は所望の平均故障寿命を満たすことができないことがある。

## 【0045】

なお、第2副成分は、1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物であるので、第2副成分中のSi原子のモル数Aは、第2副成分として添加される酸化物のモル数と同じモル数を表している。一方、ここでいう酸素原子とは、誘電体磁器組成物を構成する酸素のことである。従って、誘電体磁器組成物に含まれるSi原子と酸素原子とを除く第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとは、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>中のBa原子及びTi原子と、第2副成分中のSi原子と、誘電体磁器組成物中の全酸素原子とを除く原子の総モル数のことであり、その総モル数Bは、誘電体磁器組成物中に含まれる各元素を蛍光X線分析やICP(高周波誘導結合プラズマ分光分析)等の測定手段で定量分析することにより得ることができる。例えば、誘電体磁器組成物中の酸素原子以外の構成成分(Ba, Ti, Mg, Ca, Sr, Mg, Si, V, Mo, W, Sc, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Dy, Ho, Tb, Gd, Eu, Mn, Cr, Zr等)を定量分析し、それぞれの原子のモル数を算出する。副成分としてのBa原子のモル数については、Ti原子のモル数に基づいて算出されたBaのモル数からBaTiO<sub>3</sub>の化学量論組成に換算したモル数だけ差し引いたモル数を副成分のモル数として算出する。その他の成分については、算出された各元素のモル数を各副成分中の原子モル数として算出する。こうして算出された各成分のモル数により上記のA/Bが算出される。また、第4副成分のモル数と第5副成分のモル数は、Sc, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Dy, Ho, Tb, Gd, Euからなる希土類元素を定量した結果から算出される。

## 【0046】

上記の誘電体磁器組成物において、A/Bを0.2以上0.24未満とすることにより、平均故障寿命(MTTF)に優れたものとなる上記の効果に加え、その平均故障寿命のバラツキが小さくなるという効果がある。こうした理由は明確ではないが、粒界成分として作用するSiの量が最適化したためであると考えられる。寿命バラツキは、ワイブル分布で表した際の回帰直線の傾きであるm値として表され、このm値が大きいほど平均故障寿命(MTTF)のバラツキが小さく、信頼性に優れたものとなる。A/Bが0.20未満の場合及びA/Bが0.24以上の場合には、平均故障寿命のバラツキが大きくなる傾向(m値が小さくなる傾向)にあり、十分な信頼性を満たすことができないことがある。

## 【0047】

上記誘電体磁器組成物のキュリー温度(強誘電体から常誘電体への相転移温度)は、誘電体磁器組成物の組成を選択することにより変更することができるが、X8R特性を満足するためには、好ましくは120以上、より好ましくは123以上とする。キュリー温度は、DSC(示差走査熱量測定)等によって測定することができる。なお、Sr, Zr及びSnの少なくとも1種が、ペロブスカイト構造を構成する主成分中のBa又はTiを置換している場合、キュリー温度が低温側にシフトするため、125以上での容量温度特性が悪くなる。このため、これらの元素を含むBaTiO<sub>3</sub>[例えば(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>]を主成分として用いないことが好ましい。但し、Sr, Zr及びSnの少なくとも1種が不純物として含有されるレベル(例えば誘電体磁器組成物全体の0.1モル%程度以下)であれば、特に問題はない。

## 【0048】

誘電体層を構成する誘電体粒子は、上述した誘電体磁器組成物を焼成して得られた誘電

10

20

30

40

50

体層を構成するものであるが、本発明においては、その誘電体粒子の平均粒径は特に限定されず、誘電体層の厚さ等に応じて例えば $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲から適宜決定すればよい。具体的には、平均粒径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である場合に特に有効であり、IR寿命が長くなり、また、直流電界下での容量の経時変化を少なくすることができる。なお、本発明において、誘電体粒子の平均粒径は、コード法により決定される。

#### 【0049】

また、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足するとは、製造された積層型セラミックコンデンサが、80以上、特に125~150の環境下で使用される機器用電子部品として好ましく用いることができることを示すものである。そして、このような温度範囲において、容量の温度特性がEIA規格のR特性を満足し、さらにEIA規格のX8R特性( $-55 \sim 150$ 、 $C/C = \pm 15\%$ 以内)も満足することを意味している。また、EIA規格のB特性[ $-25 \sim 85$ で容量変化率 $\pm 10\%$ 以内(基準温度20)]、EIA規格のX7R特性( $-55 \sim 125$ 、 $C = \pm 15\%$ 以内)も同時に満足することが可能である。また、容量の経時変化に優れるとは、製造された積層型セラミックコンデンサを例えば85の温度環境下で例えば7V/ $\mu\text{m}$ の直流電圧を印加した場合等において、1000時間後における容量の変化率が10%以内であることを意味している。

10

#### 【0050】

誘電体層2の積層数や厚さ等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、誘電体層2の厚さとしては、通常 $30 \mu\text{m}$ 以下であり、小型大容量化の観点からは、誘電体層2の厚さを $5 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。このように薄層化した誘電体層を有する積層型セラミックコンデンサは、小型化大容量化を実現できると共に、その誘電体層を構成する誘電体粒子の平均粒径等が特定されることにより、容量温度特性等の改善に有効である。なお、誘電体層の厚さの下限は特に制限されないが、強いて挙げれば $0.5 \mu\text{m}$ 程度である。また、誘電体層の積層数は、通常、2~1000程度である。

20

#### 【0051】

内部電極層3は、以上説明した誘電体層2と交互に設けられ、各端面が積層誘電体素子本体10の対向する2つの端部の表面に交互に露出するように積層されている。また、一对の外部電極4は、積層誘電体素子本体10の両端部に形成され、交互に配置されたニッケル内部電極層3の露出端面に接続されて、積層型セラミックコンデンサを構成している。

30

#### 【0052】

内部電極層3は、実質的に電極として作用する非金属の導電材から構成される。具体的には、Ni又はNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, Co, Al, W等の1種又は2種以上と、Niとの合金が好ましく、合金中のNi含有量が95重量%以上であることが好ましい。また、Ni又はNi合金中には、P, C, Nb, Fe, Cl, B, Li, Na, K, F, S等の各種微量成分が0.1重量%以下含有されていてもよい。内部電極層3の積層数や厚さ等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、厚さとしては、通常 $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

40

#### 【0053】

外部電極4は、積層誘電体素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する電極であり、積層誘電体素子本体10の両端部に一对形成されている。外部電極4としては、通常、Ni, Pd, Ag, Au, Cu, Pt, Rh, Ru, Ir等の少なくとも1種又はそれらの合金を用いることができる。通常は、Cu、Cu合金、Ni又はNi合金等や、Ag、Ag-Pd合金、In-Ga合金等が使用される。外部電極4の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

#### 【0054】

(積層型セラミックコンデンサの製造方法)

50

本発明の積層型セラミックコンデンサは、従来の積層型セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷又は転写して焼成することにより製造される。

【0055】

より詳しくは、上述した誘電体磁器組成物原料を用意する準備工程と、その誘電体磁器組成物原料を含む誘電体層用ペーストで作製した誘電体層形成用のグリーンシートと内部電極用ペーストで作製した内部電極層形成用のペースト層とが交互に積層された状態で焼成されて前記グリーンシートが誘電体層になると共に前記ペースト層が内部電極層になったセラミックチップを形成する焼成工程と、そのセラミックチップ中の誘電体層を再酸化する再酸化工程とを含む方法で製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

10

【0056】

誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物原料と有機ビヒクルとを混練した塗料であり、有機系の塗料であっても水系の塗料であってもよい。

【0057】

誘電体磁器組成物原料には、上記した酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることができる。誘電体磁器組成物原料中の各酸化物及び/又は焼成により酸化物になる化合物の含有量は、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。この誘電体磁器組成物原料は、通常、平均粒径0.1~3µm程度の粉末が用いられる。

20

【0058】

より詳しくは、(1)チタン酸バリウム及び/又は焼成によりチタン酸バリウムになる化合物若しくは混合物と、(2)MgO、CaO、BaO及びSrOから選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第1副成分と、(3)1モル中にSi原子を1モル含有する酸化物からなる第2副成分と、(4)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>及びWO<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第3副成分と、(5)式R<sup>1</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物(但し、R<sup>1</sup>は、Sc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される元素)からなる第4副成分と、(6)式R<sup>2</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物(但し、R<sup>2</sup>は、Y、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される元素)からなる第5副成分と、(7)MnO及びCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種の酸化物及び/又は焼成により当該酸化物になる化合物からなる第6副成分と、(8)CaZrO<sub>3</sub>、CaOとZrO<sub>2</sub>との混合物、焼成によりCaZrO<sub>3</sub>になる化合物、及び焼成によりCaOになる化合物と焼成によりZrO<sub>2</sub>になる化合物との混合物から選択される少なくとも1種からなる第7副成分とを含有し、前記チタン酸バリウムのモル数を100モルとして各成分のモル数を相対的に表したときに、各副成分のモル数が、各酸化物に換算したときの換算量で、第1副成分：0を超え7モル以下、第2副成分：0.5~12モル、第3副成分：0.01~0.5モル、第4副成分：0~7モル、第5副成分：0.5~9モル、第6副成分：0を超え0.5モル以下、第7副成分：0を超え5モル以下であると共に、第2副成分中のSi原子のモル数Aと、誘電体磁器組成物中のSi原子と酸素原子とを除く第1副成分~第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)が0.2以上であり、第4副成分のモル数と第5副成分のモル数との和が3モル以上となる誘電体磁器組成物原料が用いられる。

30

40

【0059】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシ

50

ート法等、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0060】

また、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤等を水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体磁器組成物原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えばポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂等を用いればよい。

【0061】

内部電極層用ペーストは、上記した各種誘電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

10

【0062】

上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

【0063】

印刷法を用いる場合、誘電体層用ペースト及び内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

20

【0064】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を好ましくは5～300 /時間、より好ましくは10～100 /時間、保持温度を好ましくは180～400、より好ましくは200～300、温度保持時間を好ましくは0.5～2.4時間、より好ましくは5～20時間とする。

【0065】

グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-8}$ ～ $10^{-12}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

30

【0066】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400、より好ましくは1200～1360、さらに好ましくは1200～1320である。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量温度特性の悪化、誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなる。

40

【0067】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは200～300 /時間、温度保持時間を好ましくは0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは200～300 /時間とする。また、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしては、例えばN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

【0068】

還元性雰囲気中で焼成した場合、積層誘電体素子本体にはアニールを施すことが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR寿命を著しく

50

長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0069】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-6}$  気圧以上、特に  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0070】

アニールの際の保持温度は、 $1100$  以下、特に  $500 \sim 1100$  とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となるので、IRが低く、また、IR寿命が短くなりやすい。一方、保持温度が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化して容量が低下するだけでなく、内部電極層が誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性の悪化、IRの低下、IR寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程及び降温過程だけから構成してもよい。すなわち、温度保持時間を零としてもよい。この場合、保持温度は最高温度と同義である。

10

【0071】

これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を好ましくは  $0 \sim 20$  時間、より好ましくは  $6 \sim 10$  時間、冷却速度を好ましくは  $50 \sim 500$  / 時間、より好ましくは  $100 \sim 300$  / 時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、例えば、加湿した  $N_2$  ガス等を用いることが好ましい。

【0072】

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

20

【0073】

脱バインダ処理、焼成及びアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度まで  $N_2$  ガスあるいは加湿した  $N_2$  ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再び  $N_2$  ガスあるいは加湿した  $N_2$  ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、 $N_2$  ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加湿した  $N_2$  ガス雰囲気としてもよい。

30

【0074】

上記のようにして得られた積層誘電体素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラスト等により端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷又は転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿した  $N_2$  と  $H_2$  との混合ガス中で  $600 \sim 800$  にて  $10$  分間  $\sim 1$  時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。このようにして製造された本発明の積層型セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上等実装され、各種電子機器等に使用される。

40

【0075】

以上、本発明の積層型セラミックコンデンサ及びその製造方法について説明してきたが、本発明はこうした実施形態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勿論である。

【実施例】

【0076】

以下の実験例と比較例により本発明を詳細に説明する。但し、本発明は、以下の記載内容に限定されるものではない。

【0077】

50

## ( サンプル 1 の作製 )

先ず、誘電体材料を作製するための出発原料として、それぞれの平均粒径が  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  に含まれる主成分原料 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 及び第 1 ~ 第 7 副成分原料を用意した。なお、主成分である  $\text{BaTiO}_3$  については、 $\text{BaCO}_3$  及び  $\text{TiO}_2$  をそれぞれ秤量し、ボールミルを用いて約 16 時間湿式混合し、これを乾燥したのち、 $1100$  の温度で空気中にて焼成したものをさらにボールミルにより約 16 時間湿式粉碎して作製したものをを用いても同様のものが得られた。また、主成分である  $\text{BaTiO}_3$  は、水熱合成粉、礬酸塩法等によって作製されたものをを用いても同様のものが得られた。

## 【 0078 】

$\text{MgO}$  及び  $\text{MnO}$  の原料には炭酸塩 ( 第 1 副成分:  $\text{MgCO}_3$ 、第 6 副成分:  $\text{MnCO}_3$  ) を用い、他の原料には酸化物 ( 第 2 副成分:  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ 、第 3 副成分:  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、第 4 副成分:  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、第 5 副成分:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、第 7 副成分:  $\text{CaZrO}_3$  ) を用いた。それぞれの副成分は、 $\text{BaTiO}_3$  のモル数を 100 モルとして各成分のモル数を相対的に表したときに、各副成分のモル数が上記各酸化物に換算したときの換算量で表 1 に示したモル数となるように調整して、ボールミルにより 16 時間湿式混合し、乾燥させて誘電体磁器組成物原料とした。なお、第 2 副成分である  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$  は、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{SiO}_2$  をボールミルにより 16 時間湿式混合し、乾燥後、 $1150$  で空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより 100 時間湿式粉碎することにより製造した。また、第 7 副成分である  $\text{CaZrO}_3$  は、 $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{ZrO}_2$  をボールミルにより 16 時間湿式混合し、乾燥後、 $1150$  で空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより 24 時間湿式粉碎することにより製造した。

## 【 0079 】

このようにして得られた乾燥後の誘電体磁器組成物原料 100 重量部と、アクリル樹脂 4.8 重量部と、塩化メチレン 40 重量部と、酢酸エチル 20 重量部と、ミネラルスピリット 6 重量部と、アセトン 4 重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

## 【 0080 】

次いで、平均粒径  $0.4 \mu\text{m}$  の  $\text{Ni}$  粒子 100 重量部と、有機ビヒクル ( エチルセルロース 8 重量部をブチルカルビトール 92 重量部に溶解したもの ) 40 重量部と、ブチルカルビトール 10 重量部とを 3 本ロールにより混練してペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。なお、外部電極については、ペースト状の  $\text{In-Ga}$  合金を準備した。

## 【 0081 】

次いで、上記誘電体層用ペーストを用いて PET フィルム上に、厚さ  $4.5 \mu\text{m}$  のグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷したのち、PET フィルムからグリーンシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート ( 内部電極層用ペーストを印刷しないもの ) とを積層、圧着して、グリーンチップを得た。内部電極を有するシートの積層数は 5 層とした。

## 【 0082 】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成及びアニールを行って、積層セラミックチップである焼成体を得た。脱バインダ処理は、昇温時間  $32.5$  / 時間、保持温度  $260$ 、保持時間 8 時間、空気雰囲気で行った。また、焼成は、昇温速度  $200$  / 時間、保持温度  $1320$ 、保持時間 2 時間、冷却速度  $200$  / 時間、加湿した  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  混合ガス雰囲気 ( 酸素分圧は  $10^{-1.2}$  気圧 ) の条件で行った。アニールは、保持温度  $1050$ 、温度保持時間 2 時間、冷却速度  $200$  / 時間、加湿した  $\text{N}_2$  ガス雰囲気 ( 酸素分圧は  $10^{-5}$  気圧 ) の条件で行った。なお、焼成及びアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を  $20$  としたウェッターを用いた。

## 【 0083 】

次いで、積層セラミックチップの端面をサンドブラストにて研磨したのち、ペースト状の  $\text{In-Ga}$  合金を端面に塗布して外部電極を形成することにより、積層型セラミックコンデンサのサンプルを得た。得られた各サンプルのサイズは、 $3.2 \text{mm} \times 1.6 \text{mm} \times$



0.6 mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は5、誘電体層の1層当たりの厚さは3.5 μmであり、内部電極層の1層当たりの厚さは1.0 μmであった。

【0084】

得られた積層型セラミックコンデンサのサンプルは、還元雰囲気での焼成においても還元されることがなく、また内部電極として使用したニッケルもIR不良が生じる程度の酸化はみられなかった。

【0085】

(サンプル2～24の作製)

上記のサンプル1の作製において、誘電体磁器組成物原料の成分組成を表1に示したものに変更した以外は上記と同様にして、サンプル2～24の積層型セラミックコンデンサを作製した。

10

【0086】

得られた積層型セラミックコンデンサのサンプルは、そのいずれにおいても還元雰囲気での焼成においても還元されることがなく、また内部電極として使用したニッケルもIR不良が生じる程度の酸化はみられなかった。

【0087】

(比較サンプル1の作製)

上記のサンプル1の作製において、誘電体磁器組成物原料の成分組成を表1に示したものに変更した以外は上記と同様にして、比較サンプル1の積層型セラミックコンデンサを作製した。

20

【0088】

(各特性の評価方法と結果)

作製されたサンプル1～24及び比較サンプル1の積層型セラミックコンデンサについて、第2副成分中のSi原子のモル数Aと、誘電体磁器組成物中のSi原子と酸素原子とを除く第1副成分～第7副成分中の原子の総モル数Bとの比(A/B)を表すと共に、第4副成分のモル数と第5副成分のモル数との和を、表1に示した。また、得られたサンプルのMTTF(平均故障寿命)及びm値(寿命バラツキ)を測定・評価し、表1に示した。本願における評価基準として、MTTFについては、MTTFが10時間以上のものは、10時間未満のものは として表し、m値については、m値が2.9以上のものは、2.9未満のものは として表した。

30

【0089】

MTTF(平均故障寿命)は、雰囲気温度200、印加電圧15V/μmの条件の下に高加速寿命試験(HALT; High Accelerator Life Test)を行って、その結果をもとにワイブル関数から算出した平均寿命時間(時間:hr)で表される。また、m値は、ワイブル分布で表した際の回帰直線の傾きで表される。

【0090】

また、容量温度特性についても測定した。この容量温度特性は、得られたコンデンサのサンプルに対し、-55～150の温度範囲で最も容量温度特性が悪くなる150の温度環境下での静電容量の変化率(%)を測定することにより評価した。静電容量の測定にはLCRメータを用い、周波数1kHz・入力信号レベル1Vrmsの条件下で測定した。測定結果に対しては、X8R特性(-55～150、C=±15%以内)を満足するか否かで評価し、満足するものを、満足しないものをxとした。その結果を表1に示した。サンプル1～24のいずれにおいても静電容量の変化率が15%以内になっており、X8R特性を満たしているのが確認された。

40

【0091】

表1の結果から明らかなように、A/Bが0.2以上となるサンプル4～13は、A/Bが0.2未満の他のサンプルに比べて顕著に大きなMTTFを示した。すなわち、A/Bが0.2未満のサンプルのMTTFはいずれも15時間以下であったのに対し、A/Bが0.2以上となるサンプル4～13のMTTFはいずれも18時間以上となり、両者には顕著な差がみられた。

50

## 【 0 0 9 2 】

一方、 $m$  値について着目すると、MTTF が 18 時間以上のサンプル 4 ~ 13 のうち、サンプル 4 ~ 7、9、11 ~ 13 についてはいずれも  $m$  値が 2.9 以上となっており、寿命バラツキの小さい積層型セラミックコンデンサとなっていることが確認された。

## 【 0 0 9 3 】

なお、比較サンプル 1 は、第 4 副成分と第 5 副成分の和が 2.0 モルであり、表 1 に示すように、MTTF は 4 時間であった。

## 【 0 0 9 4 】

【表 1】

サンプル	主成分(モル)		副成分(モル)							A/B (モル比)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル)	MTTF 時間評価	寿命ハザード m値 評価	X8R
	BaTiO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Si(BCG)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	CaZrO <sub>3</sub>						
1	100	0.90	2.5	0.1	1.75	2.0	0.37	1.5	0.17	3.75	8	▲	2.7	▲
2	100	0.90	3.0	0.1	1.75	2.0	0.37	1.5	0.19	3.75	11	▲	2.9	▲
3	100	0.90	3.0	0.1	1.75	2.5	0.37	1.5	0.18	4.25	11	▲	1.8	▲
4	100	0.90	4.0	0.1	1.75	2.5	0.37	1.5	0.23	4.25	32	○	3.4	○
5	100	0.90	4.0	0.1	1.75	3.0	0.37	1.5	0.21	4.75	18	○	5.2	○
6	100	0.90	4.5	0.1	1.75	3.0	0.37	1.5	0.23	4.75	26	○	6.3	○
7	100	0.50	3.0	0.1	1.00	2.0	0.37	1.0	0.26	3.0	30	○	2.9	○
8	100	0.08	4.0	0.1	0	4.5	0.37	1.5	0.24	4.5	28	○	1.9	▲
9	100	0.08	4.0	0.1	0	5.0	0.37	1.5	0.23	5.0	18	○	4.8	○
10	100	0.08	3.5	0.1	0	3.5	0.37	1.5	0.25	3.5	25	○	1.8	▲
11	100	0.08	3.5	0.1	0	4.0	0.37	1.5	0.23	4.0	28	○	3.7	○
12	100	0.08	3.5	0.1	0	4.5	0.37	1.5	0.22	4.5	19	○	5.9	○
13	100	0.08	3.0	0.1	0	3.5	0.37	1.5	0.22	3.5	25	○	7.2	○
14	100	0.08	3.0	0.1	0	4.5	0.37	1.5	0.19	4.5	9	▲	2.3	▲
15	100	0.08	3.0	0.1	0	5.0	0.37	1.5	0.18	5.0	15	▲	2.4	▲
16	100	0.08	3.0	0.1	0	3.5	0.37	2.5	0.19	3.5	10	▲	2.9	○
17	100	0.08	3.0	0.1	0	4.0	0.37	2.5	0.18	4.0	4	▲	1.1	▲
18	100	0.08	3.0	0.1	0	4.5	0.37	2.5	0.17	4.5	7	▲	1.4	▲
19	100	0.08	3.0	0.1	0	5.0	0.37	2.5	0.16	5.0	3	▲	1.4	▲
20	100	0.08	3.0	0.1	0	4.5	0.37	2.0	0.18	4.5	9	▲	1.7	▲
21	100	0.08	3.0	0.1	0	5.0	0.37	2.0	0.17	5.0	7	▲	1.5	▲
22	100	0.08	3.0	0.1	0	5.0	0.37	2.0	0.17	5.0	7	▲	1.4	▲
23	100	0.08	3.0	0.1	0	5.0	0.37	3.0	0.15	5.0	4	▲	—	▲
24	100	0.08	3.0	0.1	0	5.0	0.37	5.0	0.13	5.0	1	▲	—	▲
比較1	100	0.08	3.0	0.2	0	2.0	0.37	1.0	0.31	2.0	4	▲	—	▲

注) BCGは、焼結助剤として作用する第2副成分である(Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)SiO<sub>3</sub>の略である。

BCG 1モル中には1モルのSi原子が含まれる。

A/B中のAは、第2副成分であるBCG中のSi原子のモル数である。

A/B中のBは、誘電体磁器組成物中のSi原子とO原子とを除く副成分中の原子の総モル数である。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】本発明の積層型セラミックコンデンサの一例を示す模式断面図である。

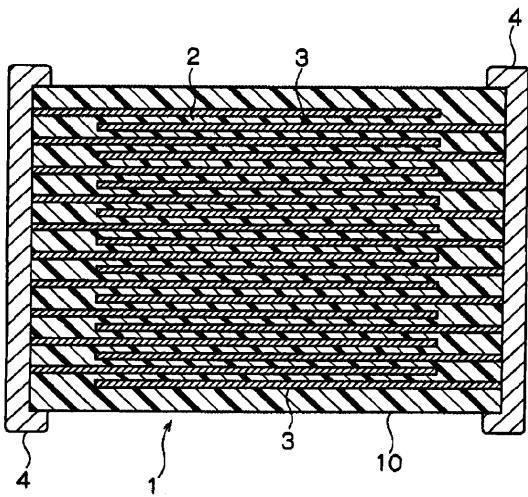
【符号の説明】

【0096】

1 ... 積層型セラミックコンデンサ

- 2 ... 誘電体層
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極
- 10 ... 積層誘電体素子本体

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 陽  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 佐藤 茂樹  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 小島 隆  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AA11 AA12 AA13 AA16  
AA17 AA18 AA19 AA30 BA09 CA08 GA17  
5E001 AB03 AC09 AE02 AE03 AE04 AF06 AH01 AH09 AJ01 AJ02  
AJ03  
5E082 AA01 AB03 BC38 BC40 EE04 EE23 EE35 FF05 FG04 FG26  
FG46 FG54 GG10 GG11 GG26 GG28 JJ03 JJ12 JJ15 JJ23  
KK01 LL03 PP03 PP10  
5G303 AA01 AB06 AB11 AB14 BA12 CA01 CB03 CB06 CB10 CB17  
CB18 CB30 CB32 CB35 CB36 CB37 CB39 CB40 CB41 CB43