

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4483597号
(P4483597)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I	
CO4B 35/46	(2006.01)	CO4B 35/46	D
HO1B 3/12	(2006.01)	HO1B 3/12	303
HO1G 4/12	(2006.01)	HO1G 4/12	358
HO1G 4/30	(2006.01)	HO1G 4/30	301E

請求項の数 5 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2005-12827 (P2005-12827)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成17年1月20日(2005.1.20)		TDK株式会社
(65) 公開番号	特開2006-199536 (P2006-199536A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成18年8月3日(2006.8.3)	(74) 代理人	100097180
審査請求日	平成18年1月31日(2006.1.31)		弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100099900
			弁理士 西出 真吾
		(74) 代理人	100111419
			弁理士 大倉 宏一郎
		(74) 代理人	100117927
			弁理士 佐藤 美樹
		(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】 電子部品、誘電体磁器組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $(Ba_{1-x}Ca_x)_m (Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ で表され、前記組成式中の m, x および y が $0.995 \leq m \leq 1.020, 0 < x \leq 0.15, y = 1.00$ である化合物からなる主成分と、

MgO, CaO, BaO および SrO から選択される少なくとも1種からなる第1副成分と、

Mn または Cr の酸化物からなる第2副成分と、

R の酸化物 (ただし、R は Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb および Lu から選択される少なくとも1種) からなる第3副成分と、

CaZrO₃ からなる第4副成分と、

V₂O₅, MoO₃ および WO₃ から選択される少なくとも1種からなる第5副成分と、

SiO₂、並びに酸化シリコンを主成分として含む SiO₂-MO 化合物 (ただし、M は、Ba、Ca、Sr 及び Mg から選ばれる少なくとも1種の元素)、SiO₂-Li₂O 化合物 および SiO₂-B₂O₃ 化合物から選択される少なくとも1種からなる第6副成分と、を含有し、

前記主成分 100 モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0.1 ~ 5 モル、

第2副成分：0.1～2.5モル（ただし、第2副成分のモル数は、MnまたはCr元素単独での比率である）、

第3副成分：0.1～1.2モル（ただし、第3副成分のモル数は、R単独での比率である）、

第4副成分：0モルより多く、5モル未満（ただし、第4副成分のモル数は、CaZrO₃換算での比率である）

第5副成分：0.01～0.2モル、

第6副成分：1～10モルであり、

前記誘電体磁器組成物が、偏析相を有し、前記偏析相には、CaZrO₃が含有されており、

前記誘電体磁器組成物におけるZr元素の検出強度の標準偏差 および平均検出強度xより、下記式(1)から算出されるZr元素の検出強度のC.V.値が、100以下であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

$$C.V.値 = (検出強度の標準偏差 / 平均検出強度x) \times 100 \dots (1)$$

【請求項2】

前記第3副成分に含まれるRの酸化物が、Y, Gd, Tb, Dy, Ho, ErおよびYbから選択される少なくとも1種の酸化物である請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】

前記誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径が、1μm以下である請求項1または2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有する電子部品。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層と、内部電極層と、が交互に積層してあ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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐還元性を有する誘電体磁器組成物およびその製造方法と、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などの電子部品とに関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品としての積層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おり、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型・高性能化にともない、積層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はますます厳しくなっている。

【0003】

積層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使用して、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、還元性雰囲気中に行なう必要がある。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ふ。このため、非還元性の誘電体材料が開発されている。

【0005】

しかし、非還元性の誘電体材料を用いた積層セラミックコンデンサは、電界の印加によ

10

20

30

40

50

るIR（絶縁抵抗）の劣化が著しく、IR寿命が短く、信頼性が低いという問題がある。

【0006】

また、コンデンサには、容量の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、厳しい条件下において、容量の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）モジュールなどの各種電子装置に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。これらの電子装置は、エンジン制御、駆動制御およ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。

【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、広い温度範囲において温度特性が平坦である必要がある。具体的には、容量温度特性が、EIA規格のX7R特性（-55～125、 $C/C = \pm 15\%$ 以内）を満足するだけでは足りず、EIA規格のX8R特性（-55～150、 $C/C = \pm 15\%$ 以内）を満足する誘電体磁器組成物が必要とされる。

【0008】

たとえば、特許文献1では、所定組成を有し、かつ、結晶粒子内の平均Ca濃度の結晶粒子間におけるばらつきを一定範囲にすることにより、X8R特性を満足する誘電体磁器組成物を得ている。この文献においては、実施例として、主成分原料の配合比を変化させた試料や、副成分の組成を変化させた試料が開示されており、たとえば、 CaZrO_3 などZr元素を含有する誘電体磁器組成物も開示されている。しかしながら、この文献に記載された誘電体磁器組成物では、容量温度特性は改善しているものの、耐電圧やTCバイアス特性（直流電圧印加時の容量温度特性）に劣るといった問題があった。

【0009】

【特許文献1】特開2004-214539号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、比誘電率が高く、絶縁抵抗の寿命、およびDCバイアス特性（誘電率の直流電圧印加依存性）を維持でき、容量温度特性がEIA規格のX8R特性（-55～150、 $C/C = \pm 15\%$ 以内）を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能であるとともに、耐電圧およびTCバイアス特性（直流電圧印加時の容量温度特性）が改善された信頼性の高い誘電体磁器組成物、およびその製造方法を提供することである。また、本発明は、このような誘電体磁器組成物を用い、小型・大容量化を実現でき、特に薄層小型化対応の積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するために、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

組成式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ で表され、前記組成式中の m 、 x および y が $0.995 \leq m \leq 1.020$ 、 $0 < x \leq 0.15$ 、 $y = 1.00$ である化合物からなる主成分と、

MgO 、 CaO 、 BaO および SrO から選択される少なくとも1種からなる第1副成分と、

Mn または Cr の酸化物からなる第2副成分と、

Rの酸化物（ただし、RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種）が

10

20

30

40

50

らなる第3副成分と、

CaZrO_3 からなる第4副成分と、

V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも1種からなる第5副成分と、

SiO_2 、 SiO_2 -MO化合物(ただし、Mは、Ba、Ca、Sr及びMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、 SiO_2 - Li_2O 化合物および SiO_2 - B_2O_3 化合物から選択される少なくとも1種からなる第6副成分と、を含有し、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、

第1副成分：0.1～5モル、

第2副成分：0.1～2.5モル(ただし、第2副成分のモル数は、MnまたはCr元素単独での比率である)、

第3副成分：0.1～1.2モル(ただし、第3副成分のモル数は、R単独での比率である)、

第4副成分：0モルより多く、5モル未満(ただし、第4副成分のモル数は、 CaZrO_3 換算での比率である)

第5副成分：0.01～0.2モル、

第6副成分：1～10モルであり、

前記誘電体磁器組成物が、偏析相を有し、前記偏析相には、 CaZrO_3 が含有されており、

前記誘電体磁器組成物におけるZr元素の検出強度の標準偏差 および平均検出強度xより、下記式(1)から算出されるZr元素の検出強度のC.V.値が、100以下であることを特徴とする。

$$C.V. \text{ 値} = (\text{検出強度の標準偏差} / \text{平均検出強度} x) \times 100 \dots (1)$$

【0012】

本発明においては、上記所定量の CaZrO_3 を含有させることにより、セラミックコンデンサなどの電子部品などの誘電体層として使用した場合において、容量温度特性を悪化させることなく、耐電圧およびTCバイアス特性の改善を図ることができる。

【0014】

本発明において、偏析相(2次相)とは、誘電体磁器組成物中において、Zrの化合物やその他の添加副成分が偏析し、主として主成分から構成されている主相と比較して、これらの添加副成分が高濃度に存在している部分である。前記誘電体磁器組成物中に、偏析相を形成するとともに、前記Zrの化合物を偏析相中に含有させることにより、Zrの化合物の添加効果をより高めることができる。

【0016】

上記C.V.値(Coefficient of Variation;変動係数)は、誘電体磁器組成物中における元素の検出強度の標準偏差を、元素の平均検出強度xで除した値であり、その元素の分散度合いを示す値である。この値が低い程、分散度合いが高いことを示している。本発明においては、Zr元素(Zrの化合物)の検出強度のC.V.値が低いこと、すなわち、Zr元素(Zrの化合物)の分散度合いが高いことが好ましい。

【0020】

好ましくは、前記第3副成分に含まれるRの酸化物が、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびYbから選択される少なくとも1種の酸化物である。

【0023】

本発明においては、前記誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径が、好ましくは1 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以下である。

【0024】

本明細書に記載されている誘電体磁器組成物の製造方法は、主成分と、Zrの化合物を含む第4副成分と、を含有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

10

20

30

40

50

前記第4副成分の原料として、最大粒径が0.1~6.0 μm の範囲にある粒状のZrの化合物を使用し、

前記Zrの化合物の含有量を、前記主成分100モルに対して、Zr換算で0モルより多く、5モル未満とすることを特徴とする。

【0025】

上記の製造方法においては、第4副成分の原料である粒状のZrの化合物として、最大粒径が、上記所定範囲にあるZrの化合物を使用する。そのため、誘電体磁器組成物における、Zrの化合物の分散状態(分布状態)を制御することができ、Zrの化合物の添加効果を十分に発揮させることができる。すなわち、耐電圧およびTCバイアス特性をより効果的に改善することができる。

10

【0026】

なお、上記の製造方法に使用されるZrの化合物の最大粒径とは、SEM観察などによって測定される“実際の粒子の粒径”のうち、最大の粒径のことを意味している。また、この“実際の粒子の粒径”とは、たとえば、粒子中に凝集物がある場合においては、その凝集物自体の粒径ではなく、凝集物を構成する各粒子の粒径を意味する。

【0027】

あるいは、本明細書に記載されているセラミック電子部品の製造方法は、主成分と、Zrの化合物を含む第4副成分と、を含有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記第4副成分の原料として、50%相当径であるD50径と、100%相当径であるD100径との差(D100-D50)が、70 μm 以下である粒状のZrの化合物を使用し、

20

前記Zrの化合物の含有量を、前記主成分100モルに対して、Zr換算で0モルより多く、5モル未満とすることを特徴とする。

【0028】

上記方法においては、第4副成分の原料である粒状のZrの化合物として、D50径とD100径との差(D100-D50)が、上記所定範囲であるZrの化合物を使用する。そのため、誘電体磁器組成物における、Zrの化合物の分散状態(分布状態)を制御することができ、Zrの化合物の添加効果を十分に発揮させることができる。すなわち、耐電圧およびTCバイアス特性をより効果的に改善することができる。

30

【0029】

なお、上記発明においては、上記D50径およびD100径は、それぞれ体積基準累積50%径および体積基準累積100%径を意味し、通常、レーザー回折法などの光散乱を利用した方法により測定される。

【0030】

上記の製造方法において、好ましくは、主成分と、Zrの化合物を含む第4副成分と、を含有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記第4副成分の原料として、最大粒径が0.1~6.0 μm の範囲にあり、かつ、50%相当径であるD50径と、100%相当径であるD100径との差(D100-D50)が、70 μm 以下である粒状のZrの化合物を使用し、

40

前記Zrの化合物の含有量を、前記主成分100モルに対して、Zr換算で0モルより多く、5モル未満とする。

【0031】

上記の製造方法において、前記Zrの化合物としては、Zrの酸化物やZrと他の元素との複合酸化物、その他、焼成によりZrの酸化物や上記複合酸化物となる各種化合物、たとえば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等が挙げられる。

【0032】

特に、前記Zrの化合物としては、CaZrO₃ または(CaO+ZrO₂)を使

50

用することが好ましい。本発明において、 $(CaO + ZrO_2)$ とは、Caの酸化物とZrの酸化物とを混合した原料である。この $(CaO + ZrO_2)$ を使用する場合には、 $(CaO + ZrO_2)$ 全体で上記粒径範囲を満足していることが好ましい。なお、 $(CaO + ZrO_2)$ において、CaOと ZrO_2 との混合比は、任意である。

【0033】

上記の製造方法において、好ましくは、前記主成分の原料として、Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を使用する。また、より好ましくは、前記主成分原料として、組成式 $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ で表され、前記組成式中のm、xおよびyが $0.995 < m < 1.020$ 、 $0 < x < 0.15$ 、 $0 < y < 1.00$ である化合物を使用する。

10

【0034】

本発明に係る電子部品は、上記本発明の誘電体磁器組成物または上記本発明の製造方法により得られる誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有する。電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装(SMD)チップ型電子部品が例示される。

【0035】

本発明に係る積層セラミックコンデンサは、上記本発明の誘電体磁器組成物または上記本発明の製造方法により得られる誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層と、内部電極層と、を交互に積層することにより構成される。

20

【発明の効果】

【0036】

本発明によると、比誘電率が高く、絶縁抵抗の寿命、およびDCバイアス特性を維持でき、容量温度特性がXR特性を満足するとともに、耐電圧およびTCバイアス特性が改善された誘電体磁器組成物を提供することができる。さらに、本発明によると、誘電体層として本発明の誘電体磁器組成物を使用するため、上記特性を有し、小型・大容量化に対応可能な積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することができる。

【0037】

特に、本発明によると、前記誘電体磁器組成物中におけるZrの化合物の分散状態を制御するため、前述の特許文献1(特開2004-214539号公報)において問題となっていた耐電圧およびTCバイアス特性を改善することができる。なお、この特許文献1においては、実施例として、 $CaZrO_3$ 等のZrを含有する誘電体磁器組成物が開示されている。しかしながら、特許文献1では、Zrの分散状態の制御が不十分であったため、Zrの添加効果が十分に発揮されていないという問題があった。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図、

図2(A)は本発明の実施例に係る誘電体磁器組成物の微細構造をEPMA分析して表されたZr元素の偏析状態を示す写真、図2(B)は比較例に係る誘電体磁器組成物の微細構造をEPMA分析して表されたZr元素の偏析状態を示す写真である。

40

【0039】

積層セラミックコンデンサ1

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体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と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。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。

50

【0040】

内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一对の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0041】

誘電体層2

誘電体層2は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。

本実施形態においては、上記誘電体磁器組成物は、Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を含む主成分と、Zrの化合物を含む第4副成分と、その他の副成分とを含有する。

10

【0042】

主成分である一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物としては、組成式 $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ で表される化合物であることが好ましい。この際、酸素(O)量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

【0043】

上記式中、xは、好ましくは $0 < x \leq 0.15$ 、より好ましくは $0.02 \leq x \leq 0.10$ である。xはCaの原子数を表し、記号x、すなわちCa/Ba比を変えることで結晶の相転移点を任意にシフトさせることが可能となる。そのため、容量温度係数や比誘電率を任意に制御することができる。

20

【0044】

上記式中、yは、好ましくは $0 \leq y \leq 1.00$ 、より好ましくは $0.05 \leq y \leq 0.80$ である。yはTi原子数を表すが、 TiO_2 に比べ還元されにくい ZrO_2 を置換していくことにより耐還元性がさらに増していく傾向がある。ただし、本発明においては、ZrとTiとの比率は任意であり、一方だけを含有するものであってもよい。

【0045】

上記式中、mは、好ましくは $0.995 \leq m \leq 1.020$ 、より好ましくは $1.000 \leq m \leq 1.006$ である。mを 0.995 以上にするにより還元雰囲気下での焼成に対して半導体化を生じることが防止され、mを 1.020 以下にするにより焼成温度を高くしなくても緻密な焼結体を得ることができる。

30

【0046】

第4副成分であるZrの化合物は、キュリー温度を高温側にシフトさせる効果や、容量温度特性の平坦化する効果などの他、耐電圧を向上させる効果およびTCバイアス特性を向上させる効果を有する。なお、本実施形態においては、上記Zrの化合物は、主として、後に詳述する偏析相中に含有されることとなる。

【0047】

Zrの化合物としては、たとえば、Caとの複合酸化物である $CaZrO_3$ や、酸化物である ZrO_2 などが好ましく用いられる。なお、Zrの酸化物を使用する場合には、Caの酸化物と混合して、 $(CaO + ZrO_2)$ として使用することが好ましい。Zrの化合物を、 $CaZrO_3$ や $(CaO + ZrO_2)$ として含有させることにより、Zrの化合物と主成分原料との親和性を高めることができるため、Zrの化合物の分散状態を高めることができる。

40

【0048】

第4副成分の含有量は、主成分100モルに対して、Zr換算で、0モルより多く、5モル未満、好ましくは1.0モル以上、3.0モル以下とする。なお、第4副成分として、複合酸化物である $CaZrO_3$ として含有させる場合には、上記含有量は $CaZrO_3$ 換算とし、また、 $(CaO + ZrO_2)$ として含有させる場合には、上記含有量は、 ZrO_2 換算とする。Zrの化合物の含有量が多過ぎると、耐電圧およびTCバイアス特性が悪化してしまう傾向にある。一方、Zrの化合物を添加しないと、Zrの添加効

50

果が得られなくなる。

【0049】

また、Zrの化合物を($\text{CaO} + \text{ZrO}_2$)として含有させた場合には、CaとZrとのモル比は任意であるが、好ましくは $\text{Ca} / \text{Zr} = 0.5 \sim 1.5$ 、より好ましくは $\text{Ca} / \text{Zr} = 0.8 \sim 1.5$ 、特に好ましくは $\text{Ca} / \text{Zr} = 0.9 \sim 1.1$ とする。

【0050】

本実施形態においては、Zrの化合物を含む第4副成分以外の副成分として、以下の第1～第3副成分を含有することが好ましく、より好ましくは、これらの副成分に加えて、さらに以下の第5副成分、第6副成分を含有することが好ましい。

すなわち、 MgO 、 CaO 、 BaO および SrO から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、

Mn または Cr の酸化物を含む第2副成分と、

Rの酸化物(ただし、Rは Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb および Lu から選択される少なくとも1種)を含む第3副成分と、

V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第5副成分と、

酸化シリコンを主成分として含む第6副成分と、をさらに含有することが好ましい。

【0051】

前記主成分に対する上記各副成分の比率は、前記主成分100モルに対し、

第1副成分：0.1～5モル、

第2副成分：0.1～2.5モル、

第3副成分：0.1～12モル、

第5副成分：0.01～0.2モル、

第6副成分：1～10モル、

であり、好ましくは、

第1副成分：0.2～2.0モル、

第2副成分：0.1～0.5モル、

第3副成分：0.2～8モル、

第5副成分：0.05～0.1モル、

第6副成分：2～5モル、

である。なお、第2、第3副成分の上記比率は、 Mn の酸化物、 Cr の酸化物、またはRの酸化物のモル比ではなく、それぞれ、 Mn 元素、 Cr 元素、R元素単独のモル比である。すなわち、たとえば第3副成分(Rの酸化物)として、Yの酸化物を用いた場合、第3副成分の比率が1モルであることは、 Y_2O_3 の比率が1モルなのではなく、Yの比率が1モルであることを意味する。

【0052】

また、本明細書では、上記主成分および各副成分を構成する各酸化物を化学量論組成で表しているが、各酸化物の酸化状態は、化学量論組成から外れるものであってもよい。ただし、各副成分の上記比率は、各副成分を構成する酸化物に含有される金属量から上記化学量論組成の酸化物に換算して求める。

【0053】

副成分として、上記第4副成分に加えて、第1～第3、第5、第6副成分を含有させることで、X8R特性($-55 \sim 150$ 、 $C = \pm 15\%$ 以内)を満足させつつ、高い誘電率を維持させることができる。第1～第3、第5、第6副成分の好ましい含有量は上記の通りであり、また、その理由は以下の通りである。

【0054】

第1副成分(MgO 、 CaO 、 BaO および SrO)は、容量温度特性を平坦化させる効果を示す。第1副成分の含有量が少なすぎると、容量温度変化率が大きくなってしまっておそれがある。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化してしまうおそれがある。なお

10

20

30

40

50

、第1副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0055】

第2副成分(MnまたはCrの酸化物)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示す。第2副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が十分に発揮されない。一方、含有量が多すぎると、容量温度特性に悪影響を与えてしまうおそれがある。

【0056】

第3副成分(Rの酸化物)は、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示す。第3副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となり、容量温度特性が悪くなってしまう。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。本実施形態においては、R元素のなかでも、特性改善効果が高いという理由より、Y, Gd, Tb, Dy, Ho, ErおよびYbが好ましい。

【0057】

第5副成分(V_2O_5 , MoO_3 および WO_3)は、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示す。第5副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となる。一方、含有量が多すぎると、IRが著しく低下する。なお、第5副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0058】

第6副成分としては、酸化シリコンを主成分とする化合物であることが好ましく、 SiO_2 、MO(ただし、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 および B_2O_3 から選ばれる少なくとも1種であることが、より好ましい。第6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。第6副成分の含有量が少なすぎると、容量温度特性が悪くなり、また、IR(絶縁抵抗)が低下する。一方、含有量が多すぎると、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う。

【0059】

なお、本実施形態においては、第6副成分として、 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ (ただし、 $x = 0.7 \sim 1.2$)で表される化合物を使用しても良い。[$(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$]中のBaOおよびCaOは第1副成分にも含まれるが、複合酸化物である $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ は融点が低いいため主成分に対する反応性が良好なので、BaOおよび/またはCaOを上記複合酸化物として添加することもできる。なお、BaとCaとの比率は任意であり、一方だけを含有するものであってもよい。

【0060】

本実施形態においては、誘電体層2中に、Zrの化合物を含む偏析相を有する。この偏析相は、Zrの化合物等の添加副成分が偏析し、主として主成分から構成されている主相と比較して、これらの添加副成分が高濃度に存在している部分である。

【0061】

本実施形態においては、誘電体層2中におけるZr元素の検出強度の標準偏差および平均検出強度xより、下記式(1)から算出されるZr元素の検出強度のC.V.値が、好ましくは100以下、より好ましくは75以下、さらに好ましくは65以下である。

$$C.V. \text{ 値} = (\text{検出強度の標準偏差} / \text{平均検出強度} x) \times 100 \dots (1)$$

【0062】

上記C.V.値(変動係数)は、誘電体層2中におけるZr元素の検出強度の標準偏差を、Zr元素の平均検出強度xで除した値であり、Zr元素(Zrの化合物)の分散度合いを示す値である。この値が低い程、Zr元素(Zrの化合物)の分散度合いが高いことを示している。本実施形態においては、Zr元素の検出強度のC.V.値が低いこと、すなわち、Zr元素の分散度合いが高いことが好ましい。Zr元素(Zrの化合物)の分散度合いを高くすることにより、Zrの化合物の添加効果をより高めることができる。なお、本実施形態においては、誘電体層2中に含有されるZr元素(Zr化合物)は、主として、偏析相中に含有されている。そのため、上記Zr元素の検出強度のC.V.値は、

偏析相の検出強度のC・V・値を示すことになる。

【0063】

Zr元素の検出強度のC・V・値は、たとえば、誘電体層2の切断面のEPMA(Electron Probe Micro Analysis)分析により測定することができる。すなわち、EPMA分析により、Zr元素の元素マッピングを行い、各部位におけるZr元素のピーク強度を測定し、そのピーク強度から、誘電体層2中におけるZr元素の検出強度の標準偏差および平均検出強度xを求め、上記式(1)により算出することができる。なお、上記Zr元素の検出強度のC・V・値の下限については、特に限定されないが、通常20程度である。

【0064】

また、本実施形態の誘電体層2をを構成する誘電体粒子の平均結晶粒径は、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以下である。

【0065】

誘電体層2の厚みは、特に限定されないが、一層あたり4.5μm以下であることが好ましく、より好ましくは3.5μm以下、さらに好ましくは3.0μm以下である。厚さの下限は、特に限定されないが、たとえば0.5μm程度である。

【0066】

誘電体層2の積層数は、特に限定されないが、20以上であることが好ましく、より好ましくは50以上、特に好ましくは、100以上である。積層数の上限は、特に限定されないが、たとえば2000程度である。

【0067】

内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、比較的安価な卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAl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、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。内部電極層3の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.1~3μm、特に0.2~2.0μm程度であることが好ましい。

【0068】

外部電極4

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi, Cuや、これらの合金を用いることができる。外部電極4の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、10~50μm程度であることが好ましい。

【0069】

積層セラミックコンデンサ1の製造方法

本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、従来の積層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、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0070】

まず、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体磁器組成物粉末を準備し、これを塗料化して、誘電体層用ペーストを調整する。

【0071】

誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物粉末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。

【0072】

誘電体磁器組成物粉末としては、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

10

20

30

40

50

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もできる。誘電体磁器組成物粉末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。塗料化する前の状態で、誘電体磁器組成物粉末の粒径は、通常、平均粒径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度である。

【0073】

本実施形態においては、第4副成分として含有されるZrの化合物の原料として、最大粒径が、 $0.1 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲にある粒状のZrの化合物を使用する。上記所定範囲の最大粒径を有する粒状のZrの化合物を使用することにより、誘電体層2中におけるZrの化合物の分散状態（分布状態）を制御することができる。すなわち、耐電圧およびTCバイアス特性をより効果的に改善することができる。

10

【0074】

副成分の原料として使用するZrの化合物の最大粒径が小さ過ぎると、粒子の凝集が発生してしまい、分散度が低下してしまう。そのため、Zrの化合物の添加量が多すぎる場合と同様の弊害が起こり、耐電圧およびTCバイアス特性を悪化させてしまう。

【0075】

また、最大粒径が大き過ぎると、粒子自体の大きさが大きくなってしまいうため、粒子を均一に分散させることが困難となってしまう。そのため、Zrの化合物の添加量が多すぎる場合と同様の弊害が起こり、耐電圧およびTCバイアス特性を悪化させてしまう。

20

【0076】

なお、本実施形態においては、Zrの化合物の最大粒径とは、SEM観察などによって測定される“実際の粒子の粒径”のうち、最大の粒径のことを意味している。また、“実際の粒子の粒径”とは、たとえば、粒子中に凝集物がある場合においては、その凝集物自体の粒径ではなく、凝集物を構成する各粒子の粒径を意味する。

【0077】

あるいは、本実施形態においては、上記誘電体層2中に副成分として含有されるZrの化合物の原料として、50%相当径であるD50径と、100%相当径であるD100径との差（ $D100 - D50$ ）が、 $70 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下である粒状のZrの化合物を使用する。そのため、Zrの化合物を含有する偏析相の誘電体層2中における分散状態（分布状態）を制御することができ、Zrの化合物の添加効果を十分に発揮させることができる。すなわち、耐電圧およびTCバイアス特性をより効果的に改善することができる。D50径とD100径との差（ $D100 - D50$ ）が大き過ぎると、粒度分布のバラツキが大きくなってしまい、粒子の分散が困難となってしまう。そのため、Zrの化合物の添加量が多すぎる場合と同様の弊害が起こり、耐電圧およびTCバイアス特性を悪化させてしまう。

30

【0078】

なお、上記D50径およびD100径は、それぞれ体積基準累積50%径および体積基準累積100%径を意味し、通常、レーザー回折法などにより測定される。レーザー回折法は、一般に、粒子に光をあてることにより生じる回折や散乱を利用した測定方法であり、たとえば、粒子中に凝集物がある場合には、凝集物の直径が、粒子径として検出されてしまう。そのため、実際の粒子径（すなわち、凝集していない状態の粒子径）が小さい場合でも、粒子中に凝集物が多く存在している場合や凝集の度合いが高い場合には、D50径やD100径は実際の粒径と比較して、大きな値となってしまう。そして、それに伴い、D50径とD100径との差（ $D100 - D50$ ）も大きくなってしまい、この場合においては、耐電圧やTCバイアス特性が悪化してしまう傾向にある。

40

【0079】

なお、本実施形態においては、原料として使用するZrの化合物の上記D50径、D100径としては、特に限定されないが、D50径は $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 程度とすることが

50

好ましく、D100径は2.0~30 μ m程度とすることが好ましい。

【0080】

また、本実施形態においては、上記Zrの化合物の原料として、SEM観察などによる最大粒径が、上記範囲であり、かつ、D50径とD100径との差(D100-D50)が上記範囲である粒状のZrの化合物を使用することが、特に好ましい。このようなZrの化合物を使用することにより、特に本発明の作用効果を高めることができる。

【0081】

第4副成分の原料となるZrの化合物としては、Zrの酸化物やZrと他の元素との複合酸化物、その他、焼成によりZrの酸化物や上記複合酸化物となる各種化合物、たとえば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等が挙げられる。特に、本実施形態では、Zrの化合物として、CaZrO₃ または(CaO+ZrO₂)を使用することが好ましい。(CaO+ZrO₂)とは、Caの酸化物とZrの酸化物とを混合した原料である。この(CaO+ZrO₂)を使用する場合には、(CaO+ZrO₂)全体で上記粒径範囲を満足していることが好ましい。

10

【0082】

なお、本実施形態においては、主成分原料と、第4副成分、その他の副成分の原料とを混合する際には、主成分原料と、第4副成分の原料と、を予め混合する方法や、主成分と、第4副成分、その他の副成分の原料とを一度に混合する方法などを採用することができる。特に、本実施形態では、第4副成分の原料として、上記粒径範囲となっている原料を使用するため、主成分と、第4副成分、その他の副成分の原料とを一度に混合する方法を採用した場合においても、第4副成分の原料(Zrの化合物)を良好に分散させることができる。

20

【0083】

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、有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、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。

【0084】

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などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体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、たとえば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

30

【0085】

内部電極層用ペーストは、上記した各種導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。

【0086】

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。

【0087】

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、たとえば、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。

40

【0088】

印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよ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。

【0089】

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、

50

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。

【0090】

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、内部電極層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、脱バインダ雰囲気中の酸素分圧を 10^{-4} Pa⁵ ~ 10^5 Pa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、脱バインダ効果が低下する。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。

【0091】

また、それ以外の脱バインダ条件としては、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 ~ 350、温度保持時間を好ましくは0.5 ~ 24時間、より好ましくは2 ~ 20時間とする。また、焼成雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とすることが好ましく、還元性雰囲気における雰囲気ガスとしては、たとえばN₂ とH₂ との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

10

【0092】

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^{-7} ~ 10^{-3} Paとすることが好ましい。酸素分圧が上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。

20

【0093】

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 ~ 1300 である。保持温度が上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。

【0094】

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たとえば、N₂ とH₂ との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

30

【0095】

還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサ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寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0096】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-1} ~ 10 Pa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。

【0097】

アニールの際の保持温度は、1100 以下、特に500 ~ 1100 とすることが好ましい。保持温度が上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、高温負荷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、高温負荷寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程およ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。

40

【0098】

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 ~ 20時間、より好ましくは2 ~ 10時間、冷却速度を好ましくは50 ~ 500 /時間、より好ましくは10

50

0 ~ 300 / 時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、加湿した N_2 ガス等を用いることが好ましい。

【0099】

上記した脱バインダ処理、焼成およ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 ~ 75 程度が好ましい。脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。

【0100】

上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、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 ~ 800 にて10分間 ~ 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などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0101】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明は、上述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に改変することができる。

【0102】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、本発明の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

【実施例】

【0103】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0104】

実施例1

まず、誘電体材料を作製するための出発原料として、主成分原料である $(Ba_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3$ (すなわち、組成式 $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ において、 $m = 1$ 、 $x = 0.1$ 、 $y = 1$) および以下に示す第1 ~ 第6副成分を準備した。

MgO (第1副成分) : 1.1モル

MnO (第2副成分) : 0.3モル

Y_2O_3 (第3副成分) : 0.7モル

$CaZrO_3$ (第4副成分) : 1.0モル

V_2O_5 (第5副成分) : 0.03モル

SiO_2 (第6副成分) : 3.5モル

上記第1 ~ 第6副成分の添加量は、主成分である $(Ba_{0.9}Ca_{0.1})TiO_3$ 100モルに対するモル数を、各酸化物換算の添加量で示した。ただし、第3副成分である Y_2O_3 の添加量は、Y原子換算でのモル数で示した。すなわち、 Y_2O_3 換算での添加量は、0.35モルである。また、第4副成分である $CaZrO_3$ の添加量は、 $CaZrO_3$ 換算での添加量である。

【0105】

次に、これらの主成分および各副成分の原料を、ボールミルにより16時湿式混合し、乾燥させて誘電体原料とした。次いで、得られた乾燥後の誘電体原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、酢酸エチル100重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、トルエン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

10

20

30

40

50

【0106】

なお、本実施例においては、第4副成分の原料であるCaZrO₃として、表1に示すように、それぞれ最大粒径、D50径およびD100径の異なるCaZrO₃を使用し、試料1~7を作製した。CaZrO₃の最大粒径は、各CaZrO₃原料について、視野30μm×30μmにおける走査型電子顕微鏡(SEM)観察を10視野について、任意に行い、粒子径を測定することにより求めた。具体的には、上記視野内において、粒子径が最大であった粒子の粒子径を最大粒径とした。

【0107】

また、CaZrO₃のD50径およびD100径は、原料CaZrO₃を水90gあたり0.1g秤量し、その後、ヘキサメチレン酸ジナトリウム5重量%水溶液を10g加え、ホモジナイザーで10分間攪拌した後、日機装テクニカ製MicrotoracHRAを用いて、体積基準累積50%径および体積基準累積100%径を測定することにより求めた。なお、本実施例において、各試料の原料として使用したCaZrO₃は、SEM観察による実際の粒子の最大粒径とレーザー光回折により測定したD100径とが一致していないが、この原因としては、CaZrO₃粒子中に凝集物が存在しているためであると考えられる。

【0108】

次に、Ni粒子44.6重量部と、テルピネオール52重量部と、エチルセルロース3重量部と、ベンゾトリアゾール0.4重量部とを、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極層用ペーストを得た。

【0109】

これらのペーストを用い、以下のようにして、図1に示される積層型セラミックチップコンデンサ1を製造した。

【0110】

まず、得られた誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上にグリーンシートを形成した。この上に内部電極用ペーストを印刷した後、PETフィルムからシートを剥離した。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。

【0111】

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、焼成およびアニールを下記条件にて行って、積層セラミック焼成体を得た。脱バインダ処理条件は、昇温速度：30/時間、保持温度：260、温度保持時間：8時間、雰囲気：空気中とした。焼成条件は、昇温速度：200/時間、保持温度：1240、温度保持時間：2時間、冷却速度：300/時間、雰囲気ガス：加湿したN₂+H₂混合ガス(酸素分圧：10⁻²Pa)とした。アニール条件は、昇温速度：200/時間、保持温度：1000、温度保持時間：2時間、冷却速度：300/時間、雰囲気ガス：加湿したN₂ガス(酸素分圧：10⁻¹Pa)とした。なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を5~75としたウエッターを用いた。

【0112】

次いで、得られた積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨した後、外部電極としてIn-Gaを塗布し、図1に示す積層セラミックコンデンサの試料1~7を得た。

【0113】

得られたコンデンサ試料のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4とし、1層あたりの誘電体層の厚み(層間厚み)は2.7μm、内部電極層の厚みは1.2μmとした。

【0114】

次いで、得られた各コンデンサ試料について、耐電圧、TCバイアス特性および焼成後のZr元素のC.V.値を、それぞれ下記に示す方法により測定した。

【0115】

耐電圧（単位は、 $V/\mu m$ ）は、各コンデンサ試料を交流電源に接続し、 $10V/s$ の速度で、印加電圧を上昇させていき、コンデンサ試料が破壊した電圧を電圧計により読み取り、その値を耐電圧とすることにより評価した。耐電圧は高いほうが好ましい。結果を表1に示す。

【0116】

TCバイアス特性は、得られたコンデンササンプルについて、デジタルLCRメータ（YHP製4274A）にて、 $1kHz$ 、 $1V_{rms}$ 、 $7.0V/\mu m$ のバイアス電圧（直流電圧）で $-55 \sim 150$ まで温度を変化させて測定し、 25 のバイアス電圧無印加中の測定値からの静電容量の変化率を算出して評価した。なお、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 $1V_{rms}$ の条件下で測定した。本実施例では、 -40% 以上を良好とした。結果を表1に示す。

10

【0117】

焼成後のZr元素の検出強度のC.V.値は、得られたコンデンサ試料の誘電体層についてEPM A分析を行うことにより測定した。具体的には、まず、EPM A分析によるZr元素の元素マッピングの結果から、解析画面における各部位のZr元素のピーク強度を測定した。次いで、そのピーク強度から、誘電体層中におけるZr元素の検出強度の標準偏差および平均検出強度 x を求め、標準偏差および平均検出強度 x から、下記式（1）により焼成後のZr元素の検出強度のC.V.値を算出した。C.V.値は、小さいほうが好ましく、本実施例においては、好ましくは 100 以下である。結果を表1に示す。

20

$$C.V.値 = (検出強度の標準偏差 / 平均検出強度x) \times 100 \dots (1)$$

【0118】

さらに、本実施例では、上記に加えて、得られたコンデンササンプルに対して、容量温度特性（Tc）、比誘電率（ ϵ ）、誘電損失（ $\tan \delta$ ）、直流電界下でのIR寿命、DCバイアス特性も併せて評価した。

【0119】

容量温度特性（Tc）は、まず、得られたサンプルに対し、 $-55 \sim 150$ の温度範囲で静電容量を測定することにより評価した。具体的には、静電容量は、デジタルLCRメータ（YHP製4274A）を用い、周波数 $1kHz$ 、入力信号レベル $1V_{rms}$ の条件下で測定した。そして、これら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（ C/C 、単位は%）を算出した。その結果、いずれのサンプルも $-55 \sim 150$ において、 $C/C = \pm 15\%$ 以内となり、X8R特性を満足する結果となった。

30

【0120】

比誘電率は、コンデンササンプルに対し、基準温度 25 において、デジタルLCRメータ（YHP社製4274A）にて、周波数 $1kHz$ 、入力信号レベル（測定電圧） $1.0V_{rms}$ の条件下で測定された静電容量から算出した（単位なし）。その結果、いずれのサンプルも 1000 以上と良好な結果が得られた。

【0121】

誘電損失（ $\tan \delta$ ）は、コンデンササンプルに対し、基準温度 25 において、デジタルLCRメータ（YHP社製4274A）にて、周波数 $1kHz$ 、入力信号レベル（測定電圧） $1.0V_{rms}$ の条件下で測定した。その結果、いずれのサンプルも 3.00% 以下と良好な結果が得られた。

40

【0122】

直流電界下でのIR寿命は、コンデンササンプルに対し、 200 にて $10V/\mu m$ の電界下で加速試験を行い、絶縁抵抗が $1M$ 以下になるまでの時間を寿命時間として算出した。その結果、いずれのサンプルも 10 時間以上と良好な結果が得られた。

【0123】

DCバイアス特性は、コンデンササンプルに対し、一定温度（ 25 ）において、各サンプルに徐々に直流電圧をかけていった場合の静電容量の変化（ C/C ）を測定するこ

50

とにより評価した。測定結果のプロットより、いずれのサンプルにおいても、高い電圧をかけても静電容量が減少しにくく、安定したDCバイアス特性を有することが確認された。

【0124】

【表1】

試料番号	添加量 [モル]	CaZrO ₃				焼成温度 [°C]	耐電圧 [V/μm]	Tc-Bias [%]	焼成後の ZrのCV値 [%]
		最大粒径 [μm]	D50 [μm]	D100 [μm]	D100-D50 [μm]				
1	1.0	10.0	34.1	123.1	89.0	1240	89	-42.1	143
2	1.0	6.0	4.5	56.1	51.6	1240	168	-37.8	93.2
3	1.0	3.1	2.1	26.4	24.3	1240	191	-35.2	73.1
4	1.0	2.3	1.5	15.4	13.9	1240	201	-33.4	67.7
5	1.0	1.3	0.6	2.6	2.0	1240	220	-32.1	62.1
6	1.0	0.2	0.2	1.3	1.2	1240	200	-35.6	67.8
7	1.0	0.05	0.010	133.1	133.09	1240	97	-42.1	106

表1

【0125】

評価1

表1にCaZrO₃の添加量、使用したCaZrO₃の粒径、焼成温度、耐電圧、TCバイアス特性およびZr元素の検出強度のC.V.値を、図2(A)および図2(B)に実施例および参考例の試料の誘電体層の微細構造をEPM A分析して表されたZr元

10

20

30

40

50

素の偏析状態を示す写真を示す。なお、図2(A)は、実施例の試料6の誘電体層の写真、図2(B)は、参考例の試料7の誘電体層の写真であり、それぞれ、視野30 μm ×30 μm についての写真である。

【0126】

表1より、 CaZrO_3 原料として、最大粒径が0.1~6.0 μm の範囲にあり、D50径とD100径との差(D100-D50)が、70 μm 以下の範囲にある CaZrO_3 を使用し、添加量を主成分100モルに対して、1.0モルとした実施例の試料2~6は、いずれも耐電圧が150V/ μm 以上、TCバイアス特性が-40%以上となり、良好な結果であった。また、実施例の試料2~6は、焼結後のZr元素の検出強度のC.V.値が、いずれも100以下となり、焼結後の誘電体層におけるZr元素の分散度が高くなっていることが確認できた。

10

【0127】

一方、 CaZrO_3 の最大粒径が、それぞれ10.0 μm 、0.05 μm であり、D50径とD100径との差(D100-D50)が、それぞれ89.0 μm 、133.09 μm である参考例の試料1,7は、耐電圧が、いずれも100V/ μm 未満、TCバイアス特性が、いずれも-40%未満となり、耐電圧およびTCバイアス特性に劣る結果となった。また、参考例の試料1,7は、焼結後のZr元素の検出強度のC.V.値が、いずれも100を超え、焼結後の誘電体層におけるZr元素の分散度が低いことが確認できた。

【0128】

さらに、図2(A)および図2(B)より明らかなように、実施例の試料6においては、Zr元素を含有する偏析相の分散度が高くなっており、一方、参考例の試料7においては、Zr元素を含有する偏析相は、その粒径が大きく、また、分散度も低く、その分布に偏りがあることが確認できる。

20

【0129】

この結果より、耐電圧を高くするとともに、TCバイアス特性を向上させるには、焼成後のZrの検出強度のC.V.値を100以下とすることが好ましいことが確認できた。さらに、Zrの化合物の原料(たとえば、 CaZrO_3)として、最大粒径が0.1~6.0 μm の範囲にあり、D50径とD100径との差(D100-D50)が、70 μm 以下であるZrの化合物を使用することにより、ZrのC.V.値を100以下とすることができることが確認できた。

30

【0130】

また、参考例の試料7の結果より、Zrの化合物の原料のSEM観察による実際の粒子径が小さ過ぎる場合においては、凝集物が多くなり、また、凝集の度合いが高くなってしまい、Zrの検出強度のC.V.値が100を超えてしまうことが確認できた。そして、参考例7においては、C.V.値が高くなってしまい、耐電圧およびTCバイアス特性が悪化してしまう結果となった。

【0131】

実施例2

第4副成分の原料である CaZrO_3 の添加量を、主成分100モルに対して、4.0モルとした以外は、実施例1と同様にして、積層セラミックコンデンサの試料11~17を作製し、実施例1と同様にして各特性を測定した。なお、本実施例の試料11~17においては、 CaZrO_3 は、実施例1の試料1~7に使用した CaZrO_3 と、それぞれ同じものを使用した。

40

【0132】

【表 2】

試料 番号	添加量 [モル]	CaZrO ₃				焼成温度 [°C]	耐電圧 [V/μm]	T _c -Bias [%]	焼成後の ZrのCV値 [%]
		最大粒径 [μm]	D50 [μm]	D100 [μm]	D100-D50 [μm]				
11	4.0	10.0	34.1	123.1	89.0	1240	77	-45.6	133
12	4.0	6.0	4.5	56.1	51.6	1240	156	-39.8	89.1
13	4.0	3.1	2.1	26.4	24.3	1240	178	-37.8	70.1
14	4.0	2.3	1.5	15.4	13.9	1240	191	-35.5	65.7
15	4.0	1.3	0.6	2.6	2.0	1240	203	-34.1	60.1
16	4.0	0.2	0.2	1.3	1.2	1240	199	-36.5	65.1
17	4.0	0.05	0.010	133.1	133.09	1240	91	-40.5	102

表 2

【0133】

評価 2

表 2 に CaZrO₃ の添加量、使用した CaZrO₃ の粒径、焼成温度、耐電圧、TC バイアス特性および Zr 元素の C.V. 値を示す。

表 2 より、CaZrO₃ 原料として、最大粒径が 0.1 ~ 6.0 μm の範囲にあり、D50 径と D100 径との差 (D100 - D50) が、70 μm 以下である CaZrO₃ を使用し、添加量を主成分 100 モルに対して、4.0 モルとした実施例の試料 12 ~ 16 は、いずれも耐電圧が 150 V/μm 以上、TC バイアス特性が -40% 以上となり、良好な結果であった。また、実施例の試料 12 ~ 16 は、焼結後の Zr 元素の検出強度の C.V. 値が、いずれも 100 以下となり、焼結後の誘電体層における Zr 元素の分散

10

20

30

40

50

度が高くなっていることが確認できた。

【0134】

一方、 CaZrO_3 の最大粒径が、それぞれ $10.0 \mu\text{m}$ 、 $0.05 \mu\text{m}$ であり、 $D50$ 径と $D100$ 径との差 ($D100 - D50$) が、それぞれ、 $89.0 \mu\text{m}$ 、 $133.09 \mu\text{m}$ である参考例の試料 11, 17 は、耐電圧が、いずれも $100 \text{V} / \mu\text{m}$ 未満、 TC バイアス特性が、いずれも -40% 未満となり、耐電圧および TC バイアス特性に劣る結果となった。また、参考例の試料 11, 17 は、焼結後の Zr 元素の検出強度の $\text{C} \cdot \text{V}$ 値が、いずれも 100 を超え、焼結後の誘電体層における Zr 元素の分散度が低いことが確認できた。

【0135】

この結果より、 Zr の化合物 (CaZrO_3) の添加量を、主成分 100 モルに対して、 4.0 モルとした実施例 2 においても、実施例 1 と同様な傾向となり、本発明においては、 Zr の化合物の含有量は、主成分 100 モルに対して、 0 モルより多く、 5 モル未満とすることが望ましいことが確認できた。

【0136】

また、実施例 1 と同様に、実施例 2 の各試料は、容量温度特性 (Tc)、比誘電率 (ϵ_r)、誘電損失 ($\tan \delta$)、直流電界下での IR 寿命、 DC バイアス特性についても良好な結果となった。

【0137】

比較例 1

第 4 副成分の原料である CaZrO_3 の添加量を、主成分 100 モルに対して、 5.0 モルとした以外は、実施例 1 と同様にして、積層セラミックコンデンサの試料 21 ~ 27 を作製し、実施例 1 と同様にして各特性を測定した。なお、本実施例の試料 21 ~ 27 においては、 CaZrO_3 は、実施例 1 の試料 1 ~ 7 に使用した CaZrO_3 と、それぞれ同じものを使用した。

【0138】

10

20

【表 3】

試料番号	添加量 [モル]	CaZrO ₃					焼成温度 [°C]	耐電圧 [V/μm]	T _c -Bias [%]	焼成後の ZrのCV値 [%]
		最大粒径 [μm]	D50 [μm]	D100 [μm]	D100-D50 [μm]					
21	比較例	5.0	10.0	34.1	123.1	89.0	1240	56.7	-47.8	156
22	比較例	5.0	6.0	4.5	56.1	51.6	1240	77.8	-43.1	132
23	比較例	5.0	3.1	2.1	26.4	24.3	1240	85	-42.1	123
24	比較例	5.0	2.3	1.5	15.4	13.9	1240	90	-41.6	116
25	比較例	5.0	1.3	0.6	2.6	2.0	1240	95	-40.7	106
26	比較例	5.0	0.2	0.2	1.3	1.2	1240	81	-42.1	118
27	比較例	5.0	0.05	0.010	133.1	133.09	1240	60	-44	135

表 3

【0139】

評価 3

表 3 に CaZrO₃ の添加量、使用した CaZrO₃ の粒径、焼成温度、耐電圧、TC バイアス特性および Zr 元素の検出強度の C・V 値を示す。

表 3 より、CaZrO₃ の添加量を、主成分 100 モルに対して、5.0 モルとした比較例の試料 21 ~ 27 は、いずれの試料も耐電圧が 100 V/μm 未満となり、また、TC バイアス特性も -40 % 未満となり、耐電圧および TC バイアス特性に劣る結果となった。また、比較例の試料 21 ~ 27 は、焼結後の Zr 元素の検出強度の C・V 値が、いずれも 100 を超え、焼結後の誘電体層における Zr 元素の分散度が低くなってしまうことが確認できた。

10

20

30

40

50

【0140】

この結果より、Zrの化合物(CaZrO₃)の添加量を、主成分100モルに対して、5.0モル以上とすると、焼成後のZrの検出強度のC.V.値が100を超えてしまい、耐電圧およびTCバイアス特性が悪化してしまうことが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0141】

【図1】図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【図2】図2(A)は本発明の実施例に係る誘電体磁器組成物の微細構造をEPMA分析して表されたZr元素の偏析状態を示す写真、図2(B)は比較例に係る誘電体磁器組成物の微細構造をEPMA分析して表されたZr元素の偏析状態を示す写真である。

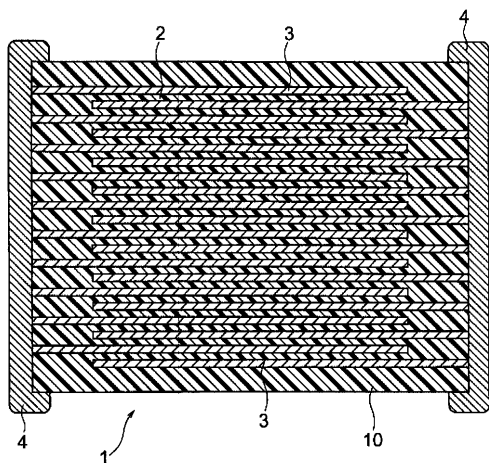
【符号の説明】

【0142】

- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 10 ... コンデンサ素子本体
- 2 ... 誘電体層
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極

【図1】

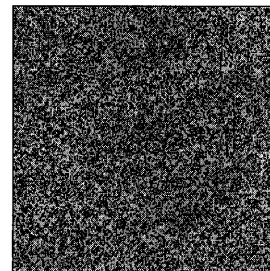
図1



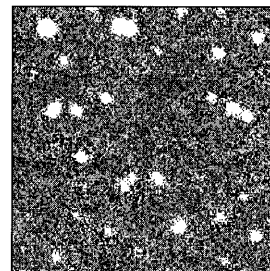
【図2】

図2

(A)



(B)



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

審査官 相田 悟

(56)参考文献 特許第3348081(JP, B2)
特開2001-220225(JP, A)
特開2004-345927(JP, A)
特開2003-048774(JP, A)
特開2002-080275(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/42~35/51
C04B 35/00~35/22
H01B 3/00~3/12
H01G 4/12