

(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2006-45046
(P2006-45046A)

(43) 公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/46 (2006.01)	CO4B 35/46 C	4G031
HO1B 3/02 (2006.01)	CO4B 35/46 D	5E001
HO1B 3/12 (2006.01)	HO1B 3/02 A	5G303
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1B 3/12 304	
	HO1G 4/12 358	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-152775 (P2005-152775)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社
(22) 出願日	平成17年5月25日 (2005. 5. 25)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(31) 優先権主張番号	特願2004-189324 (P2004-189324)	(74) 代理人	100095382 弁理士 目次 誠
(32) 優先日	平成16年6月28日 (2004. 6. 28)	(74) 代理人	100086597 弁理士 宮▲崎▼主税
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	梅本 卓史 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	野々上 寛 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

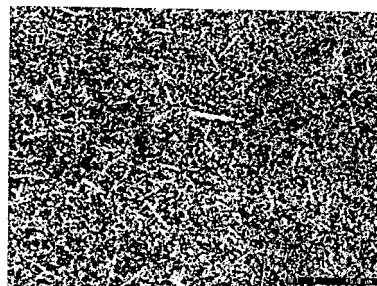
(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物及び積層セラミック部品

(57) 【要約】

【課題】 1000 以下の低温でも焼結することができ、かつ誘電損失が低減された誘電体磁器組成物及び積層セラミック部品を得る。

【解決手段】 組成式 $a \cdot Li_2O - b \cdot (CaO_{1-x} - SrO_x) - c \cdot R_2O_3 - d \cdot TiO_2$ (但し、 x は $0 < x < 1$ を満足し、 R は希土類元素から選ばれる少なくとも1種であり、 a 、 b 、 c 及び d は、 $0 < a < 20$ mol%、 $0 < b < 45$ mol%、 $0 < c < 20$ mol%、 $40 < d < 80$ mol%、及び $a + b + c + d = 100$ mol% を満足する。) で表される誘電体成分を含む誘電体磁器組成物であり、焼成後において、ペロブスカイト構造を有する主相と、希土類元素を含む針状相とが存在していること特徴としている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式 $a \cdot \text{Li}_2\text{O} - b \cdot (\text{CaO}_{1-x} - \text{SrO}_x) - c \cdot \text{R}_2\text{O}_3 - d \cdot \text{TiO}_2$ (但し、 x は $0 < x < 1$ を満足し、 R は希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種であり、 a 、 b 、 c 及び d は、 $0 < a < 20 \text{ mol } \%$ 、 $0 < b < 45 \text{ mol } \%$ 、 $0 < c < 20 \text{ mol } \%$ 、 $0 < d < 80 \text{ mol } \%$ 、及び $a + b + c + d = 100 \text{ mol } \%$ を満足する。) で表される誘電体成分を含む誘電体磁器組成物であって、

焼成後において、ペロブスカイト構造を有する主相と、希土類元素を含む針状相とが存在することを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項 2】

前記針状相がさらに Ti を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。

10

【請求項 3】

前記針状相が、前記主相よりも希土類元素を多く含む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組成物。

【請求項 4】

前記誘電体成分とガラス成分を含み、この混合物を焼成することによって得られることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 5】

前記ガラス成分がピスマス系ガラスを含むことを特徴とする請求項 4 に記載の誘電体磁器組成物。

20

【請求項 6】

前記ガラス成分が 1 ~ 10 重量% 含まれていることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、導体層とを積層した構造を有することを特徴とする積層セラミック部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層セラミック部品などに用いられる誘電体磁器組成物及びその製造方法並びにこれを用いた積層セラミック部品に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年、電子部品の小型化・薄型化に伴い、積層セラミック部品に対するニーズが急速に高まってきている。積層セラミック部品の代表的な例としては、 Ag などの導電材料と同時に焼成可能な低温焼成材料 (LTC) を用い、各層にインダクタやコンデンサの回路を形成したものが挙げられる。この積層セラミック部品に使用される低温焼成材料としては、アルミナ等のセラミックフィラーとガラスを混合した誘電体磁器組成物が使用されるのが一般的である。しかし、このような組成物では誘電率が 10 以下と低く、 LC フィルターに適用するには誘電特性が不十分であった。

40

【0003】

LC フィルターに適用するためには、高誘電率で誘電損失が少なく、かつ温度係数 f が 0 に近いことが要求される。これらの特性を満たす誘電体磁器組成物として、特許文献 1 には、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ の組成を有する誘電体磁器組成物が開示されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、 $(\text{Li}_{0.5}(\text{Nd}, \text{Sm})_{0.5})\text{TiO}_3 - (\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3})\text{TiO}_3$ に、 $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系ガラスフリット及び $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系ガラスフリットのいずれか 1 つのガラスフリットを 3 ~ 15 重量% 含む誘電体磁器組成物

50

が開示されている。

【0005】

しかしながら、特許文献1に開示された誘電体磁器組成物は、1300程度の高温で焼成されており、そのままの組成では、900程度の低温で焼成する積層セラミック部品に適用することが困難であった。

【0006】

また、特許文献2に開示された誘電体磁器組成物において、900程度の低温での焼結性を向上させるためには、ガラスの添加量を増やさなければならなかった。ガラスの添加量を増やすと誘電特性が劣化するという問題があった。

【特許文献1】特開平5-211007号公報

10

【特許文献2】特開2003-146742号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、1000以下の低温でも焼結することができ、かつ誘電損失が低減された誘電体磁器組成物及び積層セラミック部品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、組成式 $a \cdot \text{Li}_2\text{O} - b \cdot (\text{CaO}_{1-x} - \text{SrO}_x) - c \cdot \text{R}_2\text{O}_3 - d \cdot \text{TiO}_2$ (但し、 x は $0 < x < 1$ を満足し、 R は希土類元素から選ばれる少なくとも1種であり、 a 、 b 、 c 及び d は、 $0 < a < 20 \text{ mol} \%$ 、 $0 < b < 45 \text{ mol} \%$ 、 $0 < c < 20 \text{ mol} \%$ 、 $40 < d < 80 \text{ mol} \%$ 、及び $a + b + c + d = 100 \text{ mol} \%$ を満足する。) で表される誘電体成分を含む誘電体磁器組成物であり、焼成後において、ペロブスカイト構造を有する主相と、希土類元素を含む針状相とが存在することを特徴としている。

20

【0009】

本発明に従い、上記組成式で表される誘電体成分を含み、焼成後において、ペロブスカイト構造を有する主相と、希土類元素を含む針状相とが存在することにより、誘電損失が低減された誘電体磁器組成物とすることができる。

【0010】

本発明に従い針状相が含まれることにより、主相の粒界に針状相が多く位置することとなり、該針状相が針状の形状でない場合に比べ、主相同土がより緻密に焼結され、かつ焼結体における主相同土が針状相を介してより近接して存在することとなる。このように焼結体が緻密でかつ均質な状態となっているため、誘電損失が低減し、 Qf 値が向上するものと考えられる。

30

【0011】

本発明における針状相とは、誘電体磁器組成物の断面を反射電子像で観察した場合に、アスペクト比(長径/短径)が5以上で、長径が2 μm 以上のものをいう。

【0012】

本発明における誘電体成分は、組成式 $a \cdot \text{Li}_2\text{O} - b \cdot (\text{CaO}_{1-x} - \text{SrO}_x) - c \cdot \text{R}_2\text{O}_3 - d \cdot \text{TiO}_2$ (但し、 x は $0 < x < 1$ を満足し、 R は希土類元素から選ばれる少なくとも1種であり、 a 、 b 、 c 及び d は、 $0 < a < 20 \text{ mol} \%$ 、 $0 < b < 45 \text{ mol} \%$ 、 $0 < c < 20 \text{ mol} \%$ 、 $40 < d < 80 \text{ mol} \%$ 、及び $a + b + c + d = 100 \text{ mol} \%$ を満足する。) で表されるものである。組成式における R は希土類元素を示しており、希土類元素には、 La 及び Y が含まれる。本発明における誘電体成分は、上記組成式で表されるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、特許文献1に記載されているものを好ましく用いることができる。

40

【0013】

本発明において、誘電体成分は原料を仮焼成することにより調製される。仮焼成の温度としては、1000以上であることが好ましく、さらに好ましくは、1100~1300の範囲内である。また、仮焼成時間としては、1~10時間であることが好ましい。

50

原料混合方法は特に限定されるものではないが、アルコールを用いたボールミルによる湿式混合方法などが挙げられる。仮焼成した後、再びアルコールを用いたボールミルによる湿式粉砕法により粉砕処理を施すことが好ましい。

【0014】

本発明における誘電体磁器組成物においては、焼成後において、ペロブスカイト構造を有する主相と、希土類元素を含む針状相とが存在している。針状相には、さらにTiが含まれていることが好ましい。また、針状相は、主相よりも希土類元素を多く含むことが好ましい。

【0015】

また、本発明の誘電体磁器組成物は、上記誘電体成分とガラス成分の混合物を焼成することによって得られるものであることが好ましい。さらに好ましくは、この混合物をアルコールなどを溶媒として用いたビーズミルなどにより、強力に摩砕し混合したものを焼成することによって得られるものであることが好ましい。ビーズミルなどにより摩砕を施すことにより、本発明に従う針状相を有する誘電体磁器組成物が得られ易くなる。

10

【0016】

焼成の温度としては、1000以下であることが好ましく、さらに好ましくは850~950の範囲内である。

【0017】

ガラス成分としては、少なくともビスマス系ガラスが含まれていることが好ましい。ビスマス系ガラスとしては、 Bi_2O_3 を、30~80重量%含むガラスが好ましく用いられる。

20

【0018】

本発明の誘電体磁器組成物において、ガラス成分は、1~10重量%含まれていることが好ましい。ガラス成分の量が少ないと、低温で焼成することが困難になる場合があり、ガラス成分の量が多いと、相対的に誘電体成分の量が少なくなるため、誘電特性が低下する。

【0019】

また、本発明の誘電体磁器組成物は、焼成の際の焼結性が良好である。従って、焼成後において、水銀圧入法による細孔径分布における平均細孔直径は、0.1 μm 以下であることが好ましい。

30

【0020】

本発明の誘電体磁器組成物においては、希土類元素を含む針状相とは異なる相（以下、「第2の相」という）のX線回折ピーク強度が、ペロブスカイト構造を有する主相のピーク強度に対し、20%以下であることが好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。第2の相は、X線回折パターン(CuK α)において31.4度付近に現われる相であり、単斜晶（あるいはこれに類似する）結晶構造を有する相である。主相に対する第2の相のピーク強度比（第2の相/主相）が20%以下であることにより、さらに誘電特性に優れた誘電体磁器組成物とすることができる。

【0021】

本発明の積層セラミック部品は、上記本発明の誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、

40

【0022】

導体層とを積層した構造を有することを特徴としている。

図3は、本発明の積層セラミック部品を示す斜視図であり、図4は分解斜視図である。図3及び図4に示すように、誘電体層1の上には、導体層2が形成されている。また、誘電体層1によっては、ビアホール3が形成されている誘電体層もある。このような誘電体層を複数枚積層することにより、積層セラミック部品が構成されている。このような積層セラミック部品は、例えば、本発明の誘電体磁器組成物を構成する誘電体成分とガラス成分を含む混合物のスラリーを調製し、このスラリーを用いてシート状に成形し、得られたシートを所望の大きさに切断し、この上にAgペーストなどを用いて導体層を所望のパターンに印刷して誘電体グリーンシートとし、この誘電体グリーンシートを複数枚積層し

50

着した後、所定の温度で焼成することにより製造することができる。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、1000 以下の温度でも焼結することができ、かつ誘電損失が低減された誘電体磁器組成物及び積層セラミック部品とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない限りにおいて適宜変更して実施することが可能なものである。

10

【0025】

〔実施例1〕

Li_2CO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 Sm_2O_3 及び TiO_2 を、 Li_2O ：9mol%、 CaO ：15mol%、 SrO ：1mol%、 Sm_2O_3 ：12mol%、及び TiO_2 ：63mol%となるように秤量して混合した。この混合物を、ボールミルでアルコールを用いる湿式混合法により24時間湿式混合した。その後、1200 で5時間仮焼成した。仮焼成後の粉末を再びボールミルでアルコールを用いる湿式粉碎法により24時間粉碎処理した。

【0026】

粉碎処理後、得られた仮焼成物にガラスA（ホウケイ酸ガラス、日本電気硝子社製「GA-12」、軟化点：約560）と、ガラスB（ビスマス系ガラス、 Bi_2O_3 ：75重量%、 B_2O_3 ：15重量%、 ZnO ：10重量%、軟化点：約470）をそれぞれ1重量%ずつ添加し、アルコールを溶媒としてビーズミルにて4時間混合分散処理を行った。ビーズミルの分散メディアとしては、ジルコニア製の直径0.5mmのビーズを用いた。処理後のスラリーを乾燥した後、ポリビニルアルコールなどの有機結合剤を加えて造粒し、分級した後、2000kg/cm²の圧力を加えて所定の大きさ及び形状に成形した。この成形品について、500 2時間の脱バインダー処理をした後、900 にて5時間焼成した。

20

【0027】

〔比較例1〕

仮焼成物とガラスとの混合分散処理をビーズミルに代えて、アルコールを溶媒としたボールミルとし、このボールミルの処理を20時間行った以外は、実施例1と同様の処理を行い、試料を作製した。

30

【0028】

（断面の反射電子像の観察）

上記のようにして作製した実施例1及び比較例1の各試料について、その断面の反射電子像を観察した。図1は、実施例1の試料の断面の反射電子像を示し、図2は、比較例1の試料の断面の反射電子像を示している。

【0029】

図1に示すように、実施例1の試料では、母相中に針状相（白く見えている相）が分散している状態が確認される。EPMAの分析結果より、この針状相はSm及びTiを含む酸化層であることが明らかになった。また、全体に粒度が均一で細かく空隙も少ないことがわかる。

40

【0030】

これに対し、図2から明らかなように、比較例1の試料においては、実施例1の試料で認められたような針状相は認められない。また、図2において白く偏析している相は、EPMAの分析結果より、実施例1における針状相と同じ成分からなることが確認された。図1に比べ、空隙が多いことがわかる。

【0031】

図1（実施例1）における針状相及び図2（比較例1）における白く見える相について

50

、それぞれの長径及び短径を測定し、アスペクト比（長径／短径）を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

【 表 1 】

	長径 (μm)	短径 (μm)	アスペクト比 (長径／短径)
実施例 1	3.6	0.2	16.90
	2.1	0.2	10.30
	4.1	0.5	7.90
	3.4	0.2	16.80
	2.6	0.3	10.56
	6.0	1.1	5.63
	2.7	0.3	10.27
	7.7	0.5	15.38
比較例 1	2.7	2.2	1.19
	1.1	0.9	1.19
	2.1	1.6	1.33
	1.3	1.0	1.33
	2.6	1.4	1.82
	2.1	0.6	3.52
	4.6	2.1	2.19
	3.6	0.9	4.23

10

20

【 0 0 3 3 】

表 1 に示す結果から、実施例 1 における針状相の平均アスペクト比は 11.7 であり、比較例 1 の白く見える相の平均アスペクト比は 2.1 であった。従って、本発明における針状相は、アスペクト比（長径／短径）が 5 以上で、長径が 2 μm 以上のものであることがわかる。

30

【 0 0 3 4 】

また、図 1 において針状相は、白く見えている相であり、一般に重い元素が多く含まれている相が白く見えるので、針状相は、主相よりも希土類元素が多く含まれていることがわかる。

【 0 0 3 5 】

（水銀圧入法による細孔径分布における平均細孔直径の測定）

実施例 1 及び比較例 1 の各試料について、水銀圧入法による細孔径分布における平均細孔直径を測定した。実施例 1 の平均細孔直径は 0.03 μm であったのに対し、比較例 1 の平均細孔直径は 0.14 μm であった。このことから、実施例 1 の試料における空隙径が小さく、焼成における焼きしまりが良好であることがわかる。

40

【 0 0 3 6 】

（収縮率、誘電率 及び Q f 値の測定）

実施例 1 及び比較例 1 の試料について、誘電体共振器法（ハッキ・コールマン法）を用いて、誘電率 及び Q f 値を測定した。また、試料を焼成する前後における寸法から、焼成の際の収縮率を求めた。収縮率、誘電率 及び Q f 値の測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 7 】

【表 2】

試料	収縮率 (%)	誘電率 ϵ	Q f (GHz)	針状相
実施例 1	14.7	72.3	2680	あり
比較例 1	13.0	78.9	2236	なし

【0038】

表 2 に示す結果から明らかなように、実施例 1 の試料においては、比較例 1 に比べて誘電率が若干低減するものの、Q f 値が向上しており、誘電損失が低減していることがわかる。また、収縮率が大きく、実施例 1 においては、焼成に際しての焼きしまりが良好であることがわかる。

10

【0039】

(X 線回折パターンの測定)

実施例 1 の試料について、X 線回折パターンを測定した。図 5 に、その X 線回折パターンを示す。

【0040】

図 5 に示すように、実施例 1 の試料においては、33.1 度付近に主相であるペロブスカイト相の鋭いピークが認められる。また、図 5 において、「Sm - Ti - O 相」として示す 31.4 度付近にはピークが認められない。この Sm - Ti - O 相は、希土類元素を含む針状相とは異なる第 2 の相である。主相のピーク強度と第 2 の相のピーク強度の比 (Sm - Ti - O 相 / 主相) は上述のように、20% (20 / 100) 以下であることが好ましく、本実施例においては、0% である。

20

【0041】

第 2 の相は、単斜相構造を有し、組成式 $Ca_{1.38}Sm_{3.1}Ti_{0.52}O_{7.07}$ で表される。

【0042】

図 5 における 30.3 度付近の X 線回折ピークは、 $Sm_2Ti_2O_7$ 相であり、本発明における針状相に相当するピークであると推測される。この $Sm_2Ti_2O_7$ 相のピーク強度と主相のピーク強度の比 ($Sm_2Ti_2O_7$ 相 / 主相) は 8% (8 / 100) である。

【0043】

[実施例 2]

本発明の積層セラミック部品は、上述のように、本発明の誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、この誘電体層の表面に形成される導体層から構成される誘電体グリーンシートを積層し、これを焼成することにより得ることができる。例えば、上記実施例と同様にして得られた誘電体成分に、ガラス成分及び必要に応じて他の添加剤を添加し、これをボールミルにて混合し、得られた混合物に、ポリビニルブチラール (PVB) 系バインダーを添加し、添加後これをボールミルで混合してスラリーを作製する。次に、得られたスラリーを、ドクターブレード装置を用いてシート厚み 50 ~ 100 μ m のシート状に成形する。得られたシートを所望の大きさに切断し、Ag ペーストを所望のパターンに印刷して、誘電体グリーンシートとする。この誘電体グリーンシートを、図 3 及び図 4 に示すように、8 ~ 20 層積層し、圧着した後、400 で脱バインダー処理し、次に 900 で 2 時間保持して焼成し、積層セラミック部品とすることができる。

30

40

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】本発明に従う実施例 1 の試料の断面の反射電子像を示す図。

【図 2】比較例 1 の試料の断面の反射電子像を示す図。

【図 3】本発明の積層セラミック部品の一例を示す斜視図。

【図 4】本発明の積層セラミック部品の一例を示す分解斜視図。

【図 5】本発明に従う実施例 1 の試料の X 線回折パターンを示す図。

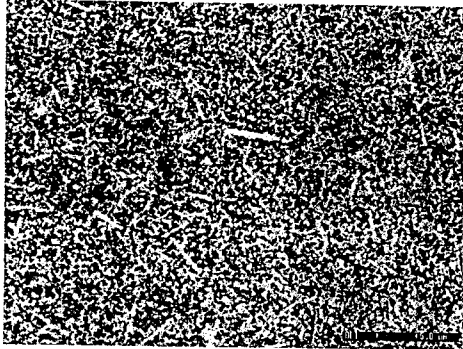
【符号の説明】

50

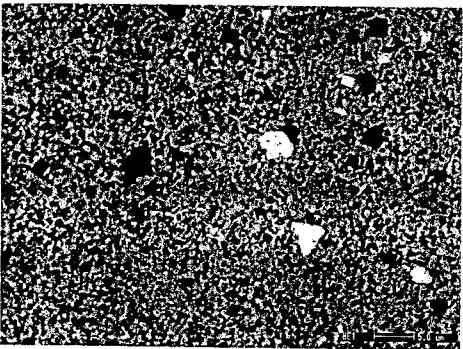
【 0 0 4 5 】

- 1 ... 誘電体層
- 2 ... 導体層
- 3 ... ヴィアホール

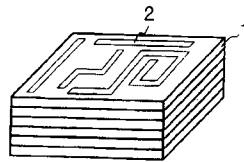
【 図 1 】



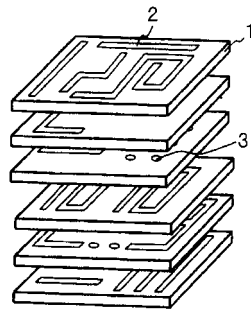
【 図 2 】



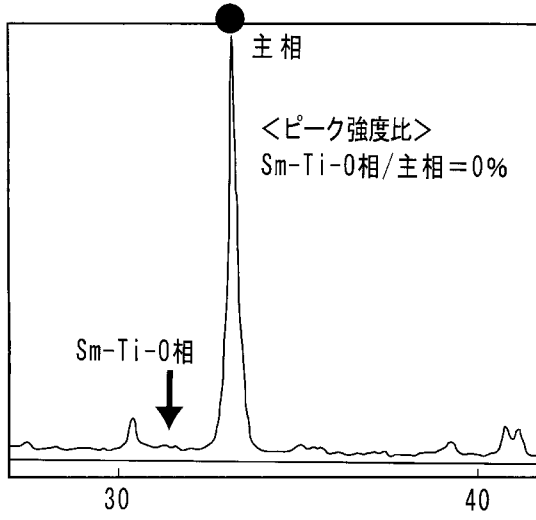
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G031 AA01 AA04 AA05 AA07 AA11 AA26 AA28 AA30 AA35 BA09
CA01
5E001 AB03 AE00 AE01 AE03
5G303 AA01 AB07 AB15 BA12 CA01 CA03 CB06 CB16 CB32 CB35
CB41