

(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2016-169130

(P2016-169130A)

(43) 公開日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C04B 35/468 (2006.01)</b>	C04B 35/46 D	4G031
<b>H01B 3/12 (2006.01)</b>	H01B 3/12 335	5E001
<b>H01G 4/12 (2006.01)</b>	H01B 3/12 326	5E082
<b>H01G 4/30 (2006.01)</b>	H01B 3/12 338	5G303
	H01B 3/12 303	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-50941 (P2015-50941)  
 (22) 出願日 平成27年3月13日 (2015.3.13)

(71) 出願人 000003067  
 TDK株式会社  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号  
 (74) 代理人 110001494  
 前田・鈴木国際特許業務法人  
 (72) 発明者 兼子 俊彦  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK-EPC株式会社内  
 (72) 発明者 藤野 辰哉  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内  
 (72) 発明者 森ヶ▲崎▼ 信人  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK-EPC株式会社内

最終頁に続く

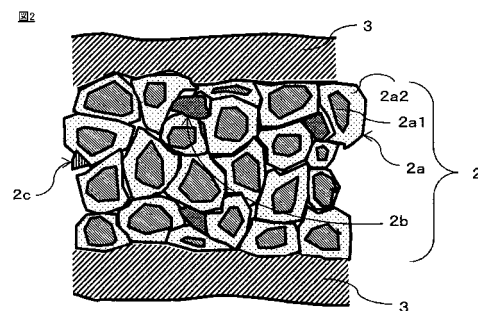
(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物およびセラミック電子部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 誘電体層を薄層化しても容量温度特性がX8R特性を満足し、高電圧環境下での信頼性が良好なセラミック電子部品および前記誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の提供。

【解決手段】 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主成分と、希土類元素の酸化物である第1の副成分と、Siの酸化物である第2の副成分と、を含有する誘電体磁器組成物であって、コアシェル構造を有する誘電体粒子2a、および、偏析粒子2bを少なくとも含有し、偏析粒子2bにおける前記希土類元素の濃度が、コアシェル構造を有する誘電体粒子2aのシェル部における前記希土類元素の平均濃度の2倍以上であり、前記誘電体磁器組成物を切断した断面において、偏析粒子2bが占める領域の面積が5.0%以下であり、それぞれの偏析粒子2bの断面積の平均が $0.075\mu m^2$ 以下である誘電体磁器組成物。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型結晶構造を有し、前記 A は B a、C a および S r から選択される少なくとも 1 種であり、前記 B は T i および Z r から選択される少なくとも 1 種である主成分と、

希土類元素の酸化物である第 1 の副成分と、

S i の酸化物である第 2 の副成分と、を含有する誘電体磁器組成物であって、

コアシェル構造を有する誘電体粒子、および、偏析粒子を少なくとも含有し、

前記偏析粒子における前記希土類元素の濃度が、前記コアシェル構造を有する誘電体粒子のシェル部における前記希土類元素の平均濃度の 2 倍以上であり、

前記誘電体磁器組成物を切断した断面において、前記偏析粒子が占める領域の面積が 5 . 0 % 以下であり、それぞれの前記偏析粒子の断面積の平均が  $0 . 075 \mu m^2$  以下であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

10

## 【請求項 2】

前記第 1 の副成分として、少なくとも E u の酸化物を含む請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。

## 【請求項 3】

前記第 1 の副成分として、少なくとも 3 種の希土類元素の酸化物を含む請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物。

## 【請求項 4】

前記第 1 の副成分として、少なくとも R a の酸化物および R b の酸化物を含み、前記 R a は S c、E r、T m、Y b および L u から選択される少なくとも 1 種であり、前記 R b は Y、D y、H o、T b および G d から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

20

## 【請求項 5】

前記主成分 100 モルに対する E u の酸化物の含有量を  $Eu_2O_3$  換算で モル、R a ( S c、E r、T m、Y b、L u ) の酸化物の含有量を  $Ra_2O_3$  換算で モル、R b ( Y、D y、H o、T b、G d ) の酸化物の含有量を  $Rb_2O_3$  換算で モル、前記第 2 の副成分の含有量を S i O<sub>2</sub> 換算で モルとすると、

0 . 075            0 . 5

0 . 5            3

1 . 0            4

1 . 5            5

0 . 030        /        0 . 250

であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

30

## 【請求項 6】

前記偏析粒子が E u を実質的に含有しない請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物から形成される誘電体層と、電極層とを有するセラミック電子部品。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、誘電体磁器組成物、および該誘電体磁器組成物から構成される誘電体層を有するセラミック電子部品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサは、小型で高性能、かつ高信頼性を有する電子部品として広く利用されており、自動車用の電子部品として積層セ

50

ラミックコンデンサが多数搭載されている。

【0003】

自動車搭載用の積層セラミックコンデンサは、小型かつ高性能であることはもちろん、高温かつ高電圧な環境下でも信頼性が高いことが必須条件である。近年では、積層セラミックコンデンサに対して、125 ~ 150 の高温環境下、かつ16Vから100Vでの動作保障および信頼性の向上が要求されている。

【0004】

特許文献1にはX8R特性を満足しつつ、高い信頼性を有している積層セラミックコンデンサが記載されている。

【0005】

しかし、近年では、積層セラミックコンデンサのさらなる小型化および誘電体層の薄層化が求められている。積層セラミックコンデンサの小型化に伴い誘電体層を薄層化すると、同じ電圧を印加しても、誘電体層への電界強度が強くなることで、信頼性が低下することが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平7-37427号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はこのような実情に鑑みてなされ、従来よりも誘電体層を薄層化して誘電体層に印加される電界強度が高くなった場合、また積層数が増えた場合においても良好な温度特性と十分な信頼性を満足する誘電体磁器組成物および電子部品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

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、

一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型結晶構造を有し、前記AはBa、CaおよびSrから選択される少なくとも1種であり、前記BはTiおよびZrから選択される少なくとも1種である主成分と、

希土類元素の酸化物である第1の副成分と、

Siの酸化物である第2の副成分と、を含有する誘電体磁器組成物であって、

コアシェル構造を有する誘電体粒子、および、偏析粒子を少なくとも含有し、

前記偏析粒子における前記希土類元素の濃度が、前記コアシェル構造を有する誘電体粒子のシェル部における前記希土類元素の平均濃度の2倍以上であり、

前記誘電体磁器組成物を切断した断面において、前記偏析粒子が占める領域の面積が5.0%以下であり、それぞれの前記偏析粒子の断面積の平均が  $0.075 \mu m^2$  以下であることを特徴とする。

【0009】

前記誘電体磁器組成物は、前記第1の副成分として、少なくともEuの酸化物を含むことが好ましい。

【0010】

前記誘電体磁器組成物は、前記第1の副成分として、少なくとも3種の希土類元素の酸化物を含むことが好ましい。

【0011】

前記誘電体磁器組成物は、前記第1の副成分として、少なくともRaの酸化物およびRbの酸化物を含み、

前記RaはSc、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種であり、前記RbはY、Dy、Ho、TbおよびGdから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0012】

前記誘電体磁器組成物は、前記主成分100モルに対するEuの酸化物の含有量をEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算でモル、Ra(Sc、Er、Tm、Yb、Lu)の酸化物の含有量をRa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算でモル、Rb(Y、Dy、Ho、Tb、Gd)の酸化物の含有量をRb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算でモル、前記第2の副成分の含有量をSiO<sub>2</sub>換算でモルとすると、

0.075            0.5  
0.5            3  
1.0            4  
1.5            5  
0.030        /        0.250

であることが好ましい。

## 【0013】

前記誘電体磁器組成物では、前記偏析粒子がEuを実質的に含有しないことが好ましい。

## 【0014】

また、本発明に係るセラミック電子部品は、上記の誘電体磁器組成物から構成される誘電体層と、電極層とを有する。

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明は、誘電体磁器組成物に関し、当該誘電体磁器組成物が、コアシェル構造を有する誘電体粒子および偏析粒子を少なくとも有し、前記誘電体磁器組成物を切断した断面において、偏析粒子が占める面積が0.5～5.0%であり、偏析粒子の平均断面面積が0.075μm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする。このことにより、-55～150の広範囲の温度領域において、静電容量変化が少なく、150近傍の高温でも絶縁抵抗が高く、高温負荷寿命に優れた誘電体磁器組成物を提供できる。このため、当該誘電体磁器組成物から構成される誘電体層を薄層化してもEIA規格のX8R特性を満たすことができるため、小型で高静電容量の積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品を提供することが可能となる。

## 【0016】

また、この誘電体磁器組成物で構成された誘電体層から構成される積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品は、自動車の電子装置のように厳しい環境下で使用される各種機器内においても安定した動作が可能であり、当該セラミック電子部品を有する機器の信頼性を著しく向上させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1】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1に示す誘電体層2の要部拡大断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

以下、本発明を図面に示す実施形態に基づき説明する。

## 【0019】

(積層セラミックコンデンサ)

図1に示すように、セラミック電子部品の一例としての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。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。

## 【0020】

コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、図1に示すように、通常、直方体

10

20

30

40

50

とされる。また、その寸法にも特に制限はない。

【0021】

(誘電体層)

誘電体層2は、本実施形態に係る誘電体磁器組成物から構成されている。本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、主成分として、一般式 $ABO_3$  (AはBa、CaおよびSrから選ばれる少なくとも1つであり、BはTiおよびZrから選ばれる少なくとも1つである)で表される化合物を有している。また、誘電体磁器組成物は、主成分が $ABO_3$ である誘電体粒子を有している。

【0022】

一般式 $ABO_3$ で表される化合物の具体例として、 $\{(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O\}_u(Ti_{1-z}Zr_z)_vO_3$ で表される化合物が挙げられる。なお、u、v、x、y、zはいずれも任意の範囲であるが、以下の範囲であることが好ましい。

10

【0023】

上記式中、xは好ましくは $0 < x < 0.1$ 、より好ましくは $0 < x < 0.05$ である。xを前記範囲とすることにより、本実施形態に係る誘電体磁器組成物から構成される誘電体層の温度特性および比誘電率を向上させることができる。また、本実施形態においては、必ずしもCaを含まなくても良い。すなわち、xが0でもよい。

【0024】

上記式中、yは好ましくは $0 < y < 0.1$ 、より好ましくは $0 < y < 0.05$ である。yを前記範囲とすることにより、本実施形態に係る誘電体磁器組成物から構成される誘電体層の温度特性および比誘電率を向上させることができる。また、本実施形態においては、必ずしもSrを含まなくても良い。すなわち、yが0でもよい。

20

【0025】

上記式中、zは好ましくは、 $0 < z < 0.3$ 、より好ましくは $0 < z < 0.15$ である。zを上記範囲とすることにより、本実施形態に係る誘電体磁器組成物から構成される誘電体層の温度特性および比誘電率を向上させることができる。また、本実施形態においては必ずしもZrを含まなくても良い。すなわち、zが0でもよい。

【0026】

また、本実施形態に係る誘電体磁器組成物の主成分はチタン酸バリウムであることが好ましい。すなわち、 $x = y = z = 0$ であることが好ましい。

30

【0027】

本実施形態に係る誘電体磁器組成物は前記主成分に対し、副成分として希土類元素の酸化物である第1の副成分と、Siの酸化物である第2の副成分を少なくとも有している。

【0028】

第1の副成分としてEuの酸化物を含有することが好ましい。第1の副成分として、少なくとも3種の希土類元素の酸化物を含むことが好ましい。第1の副成分としてRa (Sc、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種)の酸化物およびRb (Y、Dy、Ho、TbおよびGdから選択される少なくとも1種)の酸化物を含むことが好ましい。そして、第1の副成分としてEuの酸化物、Raの酸化物およびRbの酸化物を全て含有することが最も好ましい。

40

【0029】

主成分100モルに対するEuの酸化物の含有量を $Eu_2O_3$ 換算でモルとすると、は、好ましくは0.075以上0.5以下、より好ましくは0.10以上0.4以下である。を上記の範囲内とすることにより、比誘電率、温度特性、高温負荷寿命が良好になる傾向にある。

【0030】

主成分100モルに対するRaの酸化物の含有量を $Ra_2O_3$ 換算でモルとすると、は、好ましくは0.5以上3以下、より好ましくは1.0以上2.5以下である。を上記の範囲内とすることにより、比誘電率、温度特性、高温負荷寿命が良好になる傾向にある。また、RaとしてYbを用いることが、さらに好ましい。

50

## 【0031】

主成分100モルに対するRbの酸化物含有量を $Rb_2O_3$ 換算でモルとすると、は、好ましくは1.0以上4以下、より好ましくは1.4以上3以下である。を上記の範囲内とすることにより、比誘電率、温度特性、高温負荷寿命が良好になる傾向にある。また、RbとしてYを用いることが好ましく、さらに好ましくは、YとTbの両方を用いる。

## 【0032】

主成分100モルに対する前記第2の副成分であるSiの酸化物含有量を $SiO_2$ 換算でモルとすると、は、1.5以上5以下であることが好ましい。また、 $0.030 / 0.25$ を満足することが好ましい。、 $/$ が上記の範囲内であることにより比誘電率、温度特性、高温負荷寿命が良好になる傾向にある。

10

## 【0033】

上述の通り、本実施形態では、前記主成分に対し、前記第1の副成分としてEuの酸化物、Raの酸化物およびRbの酸化物を含有することが好ましい。ここで、Eu、Ra、Rbは、各希土類元素のイオン半径の大きさに応じて分類している。Euのイオン半径は大きく、Raのイオン半径は小さく、Rbのイオン半径がEuのイオン半径とRaのイオン半径との中間に位置する。

## 【0034】

Euの酸化物、Raの酸化物およびRbの酸化物は、主成分を含む誘電体粒子に固溶する。各希土類元素の酸化物が誘電体粒子に固溶することで、誘電体粒子が、いわゆるコアシェル構造を形成する。

20

## 【0035】

Raの酸化物を好ましい範囲内の含有量で含有すると、主成分のキュリー温度および静電容量の温度特性が高温まで良好になり、高温負荷寿命が向上する傾向にある。

## 【0036】

Euの酸化物および/またはRbの酸化物を好ましい範囲内の含有量で含有すると、高温負荷寿命および静電容量の温度特性が向上する傾向にある。

## 【0037】

また、本実施形態では第2の副成分としてSiの酸化物、例えば $SiO_2$ を含有することが好ましい。なお、 $SiO_2$ は焼結助剤としての機能を有する。ここで、Siの酸化物は、前記第1の副成分との複合酸化物を形成しやすい。さらに、前記第1の副成分と前記第2の副成分との複合酸化物の粒子は、コアシェル粒子とは別に偏析して、誘電体磁器組成物を構成する粒子となる。

30

## 【0038】

本実施形態では、図2に示すように、誘電体層2を構成する焼成後の誘電体磁器組成物を切断した断面において、後述する偏析粒子2bが占める領域の面積が5.0%以下であり、それぞれの偏析粒子2bの断面積の平均(以下、偏析粒子2bの平均断面積ともいう)が $0.075 \mu m^2$ 以下であることを特徴とする。偏析粒子2bが占める領域の面積と、偏析粒子2bの平均断面積とを調整することで、相反する高温負荷寿命の向上と静電容量の温度特性の向上とを両立させることができる。さらに、誘電体層2に、後述するEu含有偏析粒子が実質的に含まれない場合には、高温負荷寿命および静電容量の温度特性がさらに向上する。また、「Eu含有偏析粒子が実質的に含まれない」とは、全ての偏析粒子2bに占めるEu含有偏析粒子の数が10%未満である場合とする。

40

## 【0039】

なお、本実施形態では、偏析粒子2bが占める領域の面積、偏析粒子2bの平均断面積および偏析粒子2bにおけるEuの含有量は、例えば第1の副成分の含有量、第2の副成分の含有量および第1の副成分の含有量と第2の副成分の含有量との比を調整することにより可能である。偏析粒子2bが占める領域の面積を5.0%以下とし、偏析粒子2bの平均断面積を $0.075 \mu m^2$ 以下とすよう各副成分の含有量を調整することにより、良好な高温負荷寿命と静電容量の温度特性とを有する積層セラミックコンデンサ1が得

50

られる。

【0040】

また、本実施形態では、誘電体磁器組成物に、さらにBa、Caの酸化物から選択される少なくとも1種を含む第3の副成分と、Mn、Crの酸化物から選択される少なくとも1種を含む第4の副成分と、V、Mo、Wの酸化物から選択される少なくとも1種を含む第5の副成分と、Mgの酸化物である第6の副成分とを所定の範囲内の量で含有することで、誘電体磁器組成物の特性を更に向上させることができる。

【0041】

前記第3の副成分を含有させることにより、主成分を含む誘電体粒子の異常粒成長が抑制され、異常粒成長による高温負荷寿命の低下が抑制される。また、前記第3の副成分の含有量に上限はないものの、前記第3の副成分の含有量を適量にすることで、焼成温度の上昇および誘電体磁器組成物の構造変化を抑制することができる。

10

【0042】

主成分100モルに対する第3の副成分の含有量は、BaO、CaO換算で、0.5モル以上4モル以下であることが好ましい。また、第3の副成分としては、少なくともBaの酸化物を含有することが好ましい。

【0043】

さらに、前記主成分に含まれるBa、CaおよびSrと、前記第3の副成分に含まれるBa、Caとの合計物質量を $A_t$ とし、前記主成分に含まれるTiおよびZrの合計物質量を $B_t$ とした場合に、 $1.004 < A_t / B_t < 1.054$ であることが好ましく、 $1.009 < A_t / B_t < 1.054$ であることがより好ましい。

20

【0044】

前記第4の副成分を適量、含有させることにより、高温負荷寿命をさらに向上させることができる。主成分100モルに対する第4の副成分の含有量は、MnO、 $Cr_2O_3$ 換算で、0.05モル以上0.3モル以下であることが好ましい。また、本実施形態では、第4の副成分として、少なくともMnの酸化物を含有することが好ましい。

【0045】

前記第5の副成分を含有させることで高温負荷寿命をさらに向上させることができる。また、前記第5の副成分の含有量に上限はないものの、前記第5の副成分の含有量を適量にすることで、絶縁抵抗の低下を抑制することができる。したがって、主成分100モルに対する第5の副成分の含有量は、 $V_2O_5$ 、 $Mo_2O_3$ 、 $WO_3$ 換算で、0.01モル以上0.15モル以下であることが好ましい。また、第5の副成分としては、少なくともVの酸化物を含有することが好ましい。

30

【0046】

前記第6の副成分を適量、含有させることで、主成分を含む誘電体粒子の異常粒成長を防止するとともに焼結を促進する。その結果、高温負荷寿命が向上する。本実施形態では主成分100モルに対する第6の副成分の含有量は、MgO換算で0.5~1.8モルが好ましい。

【0047】

本実施形態の誘電体磁器組成物の平均結晶粒径には、特に限定はない。誘電体層の厚さなどに応じて例えば0.1~3.0 $\mu m$ の範囲から適宜決定することができるが、前記の範囲を外れてもかまわない。

40

【0048】

一般的に、積層セラミックコンデンサにおける静電容量の温度特性は、誘電体層が薄いほど悪化する傾向にある。このことは、誘電体層を薄くするためには、必然的に誘電体磁器組成物の前記平均結晶粒径を小さくする必要があり、前記平均結晶粒径が小さいほど、積層セラミックコンデンサの静電容量の温度特性が悪化する傾向にあることに由来する。本実施形態の誘電体磁器組成物は、平均結晶粒径を小さくする必要がある場合、具体的には、平均結晶粒径が0.1~0.5 $\mu m$ とする必要がある場合に特に好適に用いられる。また、一般的に、平均結晶粒径が小さい場合には、高温負荷寿命は良好であり、直流電界

50

下での静電容量の経時変化も小さい。この点からも平均結晶粒径を $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ と小さくすることが好ましい。

【0049】

本実施形態の誘電体磁器組成物から構成される誘電体層2の厚さは、一層あたり、通常 $5 \mu\text{m}$ 以下、特に $3 \mu\text{m}$ 以下とした場合でもX8R特性を満足し、高信頼性を達成できる。本実施形態の誘電体磁器組成物は、このような薄層化した誘電体層を有する積層セラミックコンデンサの静電容量の温度特性の改善に有効である。なお、本実施形態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誘電体層の積層数は、通常、 $2 \sim 300$ 程度となる。

【0050】

本実施形態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は、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用いて好適である。そして、このような温度範囲において、静電容量の温度特性がEIA規格のR特性を満足し、さらに、X8R特性も満足する。また、EIAJ規格のB特性( $-25 \sim 85$ で容量変化率 $\pm 10\%$ 以内)、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。

【0051】

一般的な積層セラミックコンデンサでは、通常の使用条件下で、誘電体層に、 $0.1 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以上、特に $0.5 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以上、一般に $5 \text{ V} / \mu\text{m}$ 程度以下の交流電界と、これに重畳して $5 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以上 $50 \text{ V} / \mu\text{m}$ 程度以下の直流電界とが加えられる。このような電界が加わっても、本実施形態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は、静電容量の温度特性が極めて安定している。

【0052】

(コアシェル構造を有する誘電体粒子、偏析粒子)

図2に示すように、本実施形態に係る誘電体磁器組成物には、主成分である $\text{ABO}_3$ 粒子に副成分として少なくとも希土類酸化物が固溶したコアシェル構造を有する誘電体粒子2aと、希土類酸化物を高濃度で含む偏析粒子2bとが存在する。さらに、上記コアシェル構造を有する誘電体粒子2aおよび上記偏析粒子2bに該当しないその他の誘電体粒子2cが存在してもよい。

【0053】

コアシェル構造を有する誘電体粒子2aを特定する手法は限定されないが、たとえば、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により切断面の反射電子像を撮影した場合に、中心部と周辺部とでコントラストが異なる粒子として特定される。そして、図2に示すように、誘電体粒子2aの中心部をコア部2a1、周辺部をシェル部2a2とする。

【0054】

偏析粒子2bは、当該粒子の全域において、希土類酸化物の濃度が、前記コアシェル構造を有する誘電体粒子2aのシェル部2a2における希土類酸化物の平均濃度の2倍以上である粒子とする。前記偏析粒子2bは、前記反射電子像において、前記コア部2a1および前記シェル部2a2と異なるコントラストを有する。

【0055】

(偏析粒子の断面積、偏析率の測定)

誘電体層2中に含まれる偏析粒子2bの断面積、および、誘電体層2中に含まれる偏析粒子2bが占める面積の測定方法に制限はない。たとえば、以下の方法で測定される。まず、得られた積層セラミックコンデンサ1を内部電極層3に垂直な面で切断し、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により切断面の反射電子像の写真を撮影する。反射電子像の写真の枚数、観察面積、倍率に特に制限は無いが、コアシェル構造を有する誘電体粒子2aが合計で約1000個以上含まれるように複数回撮影することが好ましい。また、倍率は20000倍前後とすることが好ましい。前記反射電子像を画像処理ソフトで処理し、誘電体層2中に存在するそれぞれの偏析粒子2bの断面積、および前記反射電子像において、誘電体層2中に存在する偏析粒子2bが占める領域の面積を算出する。

10

20

30

40

50



## 【0056】

誘電体層2中の偏析粒子2bの断面積は、撮影した反射電子像に存在する全ての偏析粒子2bについて画像処理ソフトにより算出し、それぞれの偏析粒子2bの断面積より偏析粒子2bの平均断面積を算出する。また、偏析粒子2bが占める領域の面積は、撮影した反射電子像における誘電体層2の面積に対する偏析粒子2bが占める領域の面積として算出する。以下、誘電体層2の面積に対する偏析粒子2bが占める領域の面積を偏析率と呼ぶ場合がある。

## 【0057】

(偏析粒子におけるEuの有無)

誘電体層2中に含まれる偏析粒子2bにおけるEuの有無の確認方法に制限は無いが、たとえば、以下に示す方法で確認できる。エネルギー分散型X線分光装置(STEM-EDX)を用いて希土類元素のマッピング画像を作成し、目視にて偏析粒子2bを決定する。そして、目視にて決定した全ての当該偏析粒子2bについてSTEM-EDXの点分析でEuの濃度測定を行うことにより、偏析粒子2bにおけるEuの存在の有無を確認する。

10

## 【0058】

偏析粒子に含まれる酸化物全体を100wt%とした場合において、EuをEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で2wt%以上含む偏析粒子を、実質的にEuを含有する偏析粒子とする。以下、実質的にEuを含有する偏析粒子を、Eu含有偏析粒子と呼ぶ場合がある。

## 【0059】

(誘電体層)

本実施形態における誘電体層2は、偏析率は5%以下であり、偏析粒子2bの平均断面積は0.075μm<sup>2</sup>以下である。偏析率と偏析粒子2bの平均断面積が前記範囲内である場合に、高温負荷寿命と静電容量の温度特性が格段に向上する。

20

## 【0060】

偏析率は0.5%以上であることが好ましい。さらに、Eu含有偏析粒子が実質的に存在しない場合には、高温負荷寿命と静電容量の温度特性がさらに向上する。なお、前記観察視野内における全ての偏析粒子2bに占めるEu含有偏析粒子の数が10%未満である場合に、Eu含有偏析粒子が実質的に存在しないとする。また、Eu含有偏析粒子が実質的に存在しない状態のことを、偏析粒子がEuを実質的に含有しない状態であるともいう。

30

## 【0061】

本実施形態の偏析粒子2bを構成する成分としては、実質的にR-Si-Ba-Ti-O系の複合酸化物からなることが好ましい。該複合酸化物中の希土類酸化物とSiの酸化物の含有割合は、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算のモル比とSiO<sub>2</sub>換算のモル比で、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>=0.3:0.7~0.7:0.3であることが好ましく、さらに好ましくはR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>がほぼ0.5:0.5である。

## 【0062】

その他の誘電体粒子2cの態様には特に限定は無い。その他の誘電体粒子2cの態様としては、たとえば、前記コントラストがコアシェル構造を有する誘電体粒子2aのシェル部2a2と類似した低濃度の全固溶粒子、添加物が全く固溶していないABO<sub>3</sub>粒子、希土類元素以外の添加物のみが固溶した誘電体粒子などが挙げられる。なお、その他の誘電体粒子2cの存在確率が0%、すなわち、本実施形態に係る誘電体層2における粒子が、コアシェル構造を有する誘電体粒子2aおよび偏析粒子2bのみであってもよい。

40

## 【0063】

(内部電極層)

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を構成する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。導電材として卑金属を用いる場合には、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との合金が好ましい。合金中のNiの

50

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等の各微量成分が合計0.1重量%程度以下含まれていてもよい。内部電極層3の厚さは用途に応じて適宜変更でき、特に限定されない。通常、0.1~3.0 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5~2.0 $\mu\text{m}$ 程度である。

**【0064】**

(外部電極)

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本実施形態では、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10~50 $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

**【0065】**

(積層セラミックコンデンサの製造方法)

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4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。

**【0066】**

まず、誘電体原料(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2を形成するためのペースト(誘電体層用ペースト)を調整する。

**【0067】**

(誘電体原料)

誘電体原料の主成分原料として、まず $\text{ABO}_3$ の原料を準備する。 $\text{ABO}_3$ としては $\text{Ba}_u\text{Ti}_v\text{O}_3$ で表されるチタン酸バリウムを用いることが好ましい。

**【0068】**

$\text{ABO}_3$ の原料は、いわゆる固相法その他、各種液相法(たとえば、シュウ酸塩法、水熱合成法、アルコキシド法、ゾルゲル法など)により製造されたものなど、種々の方法で製造されたものを用いることができる。

**【0069】**

また、前記 $\text{ABO}_3$ の原料として $\text{Ba}_u\text{Ti}_v\text{O}_3$ で表されるチタン酸バリウムを用いる場合には、 $u/v$ が1.000~1.005の範囲内であることが好ましい。 $u/v$ を上記範囲内とすることにより、焼成時の粒成長を好適に制御することが容易となる。そして、当該誘電体原料を用いて作製した積層セラミックコンデンサ1の温度特性および高温負荷寿命が向上する。

**【0070】**

主成分として前記チタン酸バリウムを用いる場合、チタン酸バリウム原料の平均粒子径は特に限定されるものではないが、好ましくは、0.10 $\mu\text{m}$ ~0.3 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、0.12 $\mu\text{m}$ ~0.17 $\mu\text{m}$ である。使用するチタン酸バリウム原料の粒子径を上記範囲内とすることにより、焼結を好適に制御すること、および、偏析粒子2bの粒成長を好適に制御することが容易となる。そして、当該誘電体原料を用いて作製した積層セラミックコンデンサ1の信頼性および温度特性が向上する。

**【0071】**

副成分の原料としては、上記した成分の酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができる。また、焼成により上記の酸化物や複合酸化物となる各種化合物を混合して用いることもできる。前記各種化合物は、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。また、副成分の原料の大きさは、前記主成分の原料の大きさより小さいことが好ましい。より好ましくは、前記副成分の原料の平均粒子径が前記主成分の原料の平均粒子径の1/2以下である。

**【0072】**

上記の誘電体磁器組成物粉末の製造方法は特に限定されるものではない。上記した方法以外の方法として、たとえばチタン酸バリウム粉末に副成分を被覆する方法が挙げられる。被覆させる副成分の種類も特に限定されるものではない。好ましくはRの酸化物( $\text{Eu}$

10

20

30

40

50

、R a、R b)、M gの酸化物、およびS iの酸化物から選択される1種以上の酸化物である。被覆させる方法は、公知の方法を用いればよい。たとえばRの酸化物(E u、R a、R b)、M gの酸化物、およびS iの酸化物から選択される1種以上の酸化物を溶液化し、チタン酸バリウムが分散したスラリーと混合した後、熱処理することでチタン酸バリウム粒子表面に各副成分を被覆することができる。

【0073】

誘電体原料中の各化合物の含有量に特に限定はない。なお、本発明者らは、本実施形態においては、上記した各副成分の一部が焼成時に気化する場合などの特殊な場合を除いて、前記誘電体磁器組成物の組成が焼成前後で実質的に変化しないことを確認している。

【0074】

(誘電体層用ペースト)

誘電体層用ペーストは、誘電体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、誘電体原料と水系ビヒクルとを混練した水系の塗料であってもよい。

【0075】

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。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、一般的な有機ビヒクルに用いられる各種バインダから適宜選択すればよい。用いる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。

【0076】

水系ビヒクルとは、水溶性バインダや分散剤などを水中に溶解したものである。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、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、一般的な水系ビヒクルに用いられる各種バインダから適宜選択すればよい。

【0077】

(内部電極用ペースト)

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。また、内部電極層用ペーストには、共材が含まれていてもよい。共材としては特に制限されないが、チタン酸バリウムを含有していることが好ましい。

【0078】

(外部電極用ペースト)

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。

【0079】

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1~10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、絶縁体等の無機物、有機物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。

【0080】

(印刷、積層)

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等の基板上に印刷、積層し、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。

【0081】

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内部電極パターンを形成した後、これらを積層してグリーンチップとする。

【0082】

10

20

30

40

50

## (脱バインダ)

脱バインダ条件は特に制限はないが、昇温速度を好ましくは $5 \sim 300$  / 時間、保持温度を好ましくは $180 \sim 800$ 、温度保持時間を好ましくは $0.5 \sim 48$  時間とする。また脱バインダの雰囲気は、空気中もしくは還元雰囲気中とすることが好ましい。

## 【0083】

## (焼成)

脱バインダ後、グリーンチップの焼成を行う。昇温速度は好ましくは $600 \sim 1000$  / 時間、更に好ましくは $2000 \sim 10000$  / 時間である。焼成時の保持温度は、好ましくは $1300$  以下、より好ましくは $1180 \sim 1290$  である。焼成時の保持時間は好ましくは $0.05 \sim 20$  時間であり、より好ましくは $0.1 \sim 4$  時間である。昇温速度、保持時間を上記範囲に制御することで誘電体粒子 2 a に十分に副成分を固溶させつつ、偏析粒子 2 b の大きさを狙いの範囲に制御することが容易となる。そして、電極の球状化を防止しつつ、誘電体磁器組成物の緻密化が容易となり、高温負荷寿命が向上する。なお、降温速度に特に制限はないが、好ましくは $50 \sim 1000$  / 時間である。

10

## 【0084】

焼成の雰囲気は、還元性雰囲気とすることが好ましい。雰囲気ガスにはとくに制限はなく、たとえば、 $N_2$  と  $H_2$  との混合ガスを加湿して用いることができる。

## 【0085】

焼成時の酸素分圧は、内部電極用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定すればよい。たとえば、導電材として Ni や Ni 合金等の卑金属を用いる場合には、焼成雰囲気中の酸素分圧を  $10^{-14} \sim 10^{-10}$  MPa とすることが好ましい。酸素分圧を前記範囲内とすることにより、内部電極層 3 の酸化を防ぎつつ、内部電極層 3 の導電材の焼結が正常に行われやすい。

20

## 【0086】

## (アニール)

還元性雰囲気中で焼成した後、コンデンサ素子本体 10 にはアニール処理を施すことが好ましい。アニールは誘電体層 2 を再酸化するための処理であり、これにより誘電体層 2 の絶縁抵抗 (IR) を著しく上げることができ、高温負荷寿命 (IR 寿命) も向上させることができる。

## 【0087】

アニールの際の雰囲気は特に制限はないが、酸素分圧を  $10^{-9} \sim 10^{-5}$  MPa とすることが好ましい。酸素分圧を前記範囲内とすることにより、内部電極層 3 の酸化を防ぎつつ、誘電体層 2 の再酸化が容易となる。

30

## 【0088】

アニールの際の保持温度に特に制限はないが、 $1100$  以下とすることが好ましく、 $950 \sim 1090$  とすることが特に好ましい。保持温度を前記範囲内とすることにより、誘電体層 2 の酸化を十分に行いやすい。また、内部電極層 3 の酸化および内部電極層 3 と誘電体層 2 との反応を防ぎ、積層セラミックコンデンサ 1 の温度特性、絶縁抵抗 (IR)、高温負荷寿命 (IR 寿命) および静電容量が良好になりやすい。

## 【0089】

上記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 $2 \sim 4$  時間とする。降温速度を好ましくは $50 \sim 1000$  / 時間、より好ましくは $100 \sim 600$  / 時間とする。また、アニールの雰囲気ガスの種類に特に制限はないが、たとえば加湿した  $N_2$  ガスを用いることが好ましい。

40

## 【0090】

上記脱バインダ処理、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ためには、たとえばウェッター等を使用すればよい。ウェッターを使用する場合、水温は $5 \sim 75$  程度が好ましい。

## 【0091】

脱バインダ処理、焼成、アニールは連続して行ってもよく、それぞれ独立におこなって

50

もよい。

【0092】

また、上述した実施形態では、誘電体磁器組成物からなる誘電体層と電極層とを含む積層セラミックコンデンサについて記載しているが、本発明に係る誘電体磁器組成物の用途は特に制限されず、単層コンデンサ、誘電体フィルタなどとしても好適に用いることができる。また、本発明に係るセラミック電子部品の種類も特に制限されない。

【実施例】

【0093】

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。

10

【0094】

(実施例1)

主成分であるチタン酸バリウムの原料粉末として平均粒子径が下記表1に示す特定の平均粒子径(120~170nm)である $Ba_uTi_vO_3$ 粉末( $u/v=1.004$ )を準備した。

【0095】

第1の副成分であるEuの酸化物の原料粉末として $Eu_2O_3$ 粉末を、Raの酸化物の原料粉末として $Yb_2O_3$ 粉末を、Rbの酸化物の原料粉末として $Tb_2O_3$ 粉末および $Y_2O_3$ 粉末を、それぞれ準備した。

20

【0096】

第2の副成分であるSiの酸化物の原料粉末として $SiO_2$ 粉末を準備した。

【0097】

さらに、Baの酸化物の原料粉末として $BaCO_3$ 粉末を準備した。Mnの酸化物の原料粉末として $MnCO_3$ 粉末を準備した。Vの酸化物の原料粉末として $V_2O_5$ 粉末を準備した。Mgの酸化物の原料粉末として $MgO$ 粉末を準備した。

【0098】

なお、上記全ての副成分の原料粉末には、予備粉碎を行い、上記全ての副成分の平均粒子径を、それぞれ下記表1に示す特定の平均粒子径(50~170nm)に揃えた。

【0099】

次に、各副成分の原料粉末を、チタン酸バリウム100モルに対する含有量が下記表1に示す含有量となるように秤量した。表1に記載のない副成分の原料粉末については、Euの酸化物の原料粉末として $Eu_2O_3$ 粉末を0.65モル、Raの酸化物の原料粉末として $Yb_2O_3$ を2.5モル、Siの酸化物の原料粉末として $SiO_2$ を3モル、Baの酸化物の原料粉末として $BaCO_3$ 粉末を2モル、Mnの酸化物の原料粉末として $MnCO_3$ 粉末を0.2モル、Vの酸化物の原料粉末として $V_2O_5$ 粉末を0.05モル、Mgの酸化物の原料粉末として $MgO$ 粉末を0.9モル、秤量した。これら各粉末をボールミルで20時間湿式混合、粉碎し、乾燥して、誘電体原料を得た。なお、 $BaCO_3$ および $MnCO_3$ は、焼成によりBaOおよびMnOに変化して誘電体磁器組成物中に含有されることとなる。

30

【0100】

次いで、得られた誘電体原料：100重量部と、ポリビニルブチラル樹脂：10重量部と、ジオクチルフタレート(DOP)：5重量部と、アルコール：100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。なお、前記誘電体層用ペーストにおいて、DOPは可塑剤であり、アルコールは溶媒である。

40

【0101】

また、上記の誘電体層用ペーストとは別に、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、ペースト化して内部電極層用ペーストを作製した。

【0102】

そして、前記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

50

した。当該グリーンシートの形成は、前記グリーンシートの乾燥後の厚みが  $2.5 \mu\text{m}$  となるようにして行った。

【0103】

次いで、前記内部電極層用ペーストを用いて、前記グリーンシートの上に、所定パターンで電極層を印刷した。前記電極層を印刷した後に、前記PETフィルムから前記グリーンシートを剥離し、電極層を有するグリーンシートを作製した。

【0104】

次いで、前記電極層を有するグリーンシートを複数枚積層し、加圧接着することによりグリーン積層体とし、前記グリーン積層体を所定サイズに切断することにより、グリーンチップを得た。

【0105】

次いで、得られた前記グリーンチップについて、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記の条件にておこない、積層セラミック焼成体を得た。

【0106】

脱バインダ処理条件は、昇温速度： $25$  / 時間、保持温度： $235$ 、保持時間： $8$  時間、雰囲気：空気中、とした。

【0107】

焼成条件は、昇温速度： $600$  / 時間、保持温度： $1260$ 、保持時間： $1$  時間、降温速度： $200$  / 時間とした。雰囲気ガス：加湿した  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  混合ガス、酸素分圧： $10^{-12}$  MPa、とした。

【0108】

アニール条件は、昇温速度： $200$  / 時間、保持温度： $1050$ 、保持時間： $3$  時間、降温速度： $200$  / 時間、雰囲気ガス：加湿した  $\text{N}_2$  ガス、酸素分圧： $10^{-7}$  MPa、とした。

【0109】

なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、ウェッターを使用した。

【0110】

次いで、得られた積層セラミック焼成体の端面をバレル研磨した。前記バレル研磨を行った端面に前記外部電極用ペーストを塗布し、還元雰囲気にて焼き付け処理を行い、表1に示す試料番号1～12の積層セラミックコンデンサ試料（以下、単に「コンデンサ試料」と表記する場合がある）を得た。なお、得られたコンデンサ試料のサイズは  $3.2 \text{mm} \times 1.6 \text{mm} \times 1.2 \text{mm}$ 、誘電体層の層間厚みは  $2.0 \mu\text{m}$ 、内部電極厚みは  $1.0 \mu\text{m}$ 、誘電体層の数は  $100$  層である。

【0111】

得られたコンデンサ試料について、静電容量の温度特性、高温負荷寿命（HALT）、誘電体粒子におけるコアシェル構造の有無、偏析粒子2bの平均断面積、偏析率、および偏析粒子2bにおけるEuの含有の有無の確認を、それぞれ下記に示す方法により行った。測定結果を表1～表4に示す。

【0112】

（静電容量の温度特性）

コンデンサ試料に対して、周波数  $1.0 \text{kHz}$ 、入力信号レベル（測定電圧）  $1.0 \text{V rms}$  の条件化で、 $-55 \sim 155$  における静電容量を測定し、 $25$  における静電容量を基準として静電容量の変化率を算出し、EIA規格の温度特性であるX8R特性を満足するか否かについて評価した。X8R特性を満足しているサンプルを良好とした。表1～4では、X8R特性を満足しているサンプルを、X8R特性を満足していないサンプルをxと評価している。

【0113】

（高温負荷寿命）

コンデンサ試料に対し、 $175$  にて  $100 \text{V}$  の電界下で直流電圧の印加状態を保持し、コンデンサ試料の絶縁劣化時間を測定することにより、高温負荷寿命を評価した。本実

10

20

30

40

50

施例においては、電圧印加開始から絶縁抵抗が1桁落ちるまでの時間を寿命とし定義した。また、本実施例では、上記の評価を20個のコンデンサ試料について行い、これをワイブル解析することにより算出した平均故障時間(MTTF)をそのサンプルの平均寿命と定義した。本実施例では5時間以上を良好とし、10時間以上を特に良好とした。なお、表1~4では、MTTF10時間以上を、MTTF5時間以上10時間未満を、MTTF5時間未満を×と評価している。

#### 【0114】

(コアシェル構造の有無)

まず、得られたコンデンサ試料を内部電極に垂直な面で切断し、その切断面を研磨した。そして、その研磨面にイオンミリングによるエッチング処理を施し、その後、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察視野 $3.0 \times 4.0 \mu\text{m}$ で反射電子像を撮影した。当該反射電子像は、前記の切断面上の互いに異なる箇所を5枚撮影した。当該反射電子像の写真において、粒子の中心部と周辺部とでコントラストが異なる誘電体粒子を、コアシェル構造を有する誘電体粒子とした。

10

#### 【0115】

さらに、前記コアシェル構造を有する誘電体粒子以外の粒子のうち、前記反射電子像において、前記コア部および前記シェル部と明確に異なるコントラスト(内部電極とも異なるコントラスト)を有する粒子を偏析粒子とした。

#### 【0116】

また、走査透過型電気顕微鏡(STEM)による観察を行い、コアシェル構造を有する誘電体粒子および偏析粒子を区別した。この場合、STEMに付属のエネルギー分散型X線分光装置(STEM-EDX)を用いて希土類元素のマッピングを行い、マッピング画像を作成した。そして、前記マッピング画像において、前記反射電子像と同様に、目視にてコントラストを比較し、コアシェル構造を有する誘電体粒子および偏析粒子を決定した。

20

#### 【0117】

コアシェル構造を有する誘電体粒子および偏析粒子について、FE-SEMで決定する場合と、STEM-EDXで決定する場合とで、結果がよく一致することを確認した。また、このとき、偏析粒子における前記希土類元素の濃度が、前記コアシェル構造を有する誘電体粒子のシェル部における前記希土類元素の平均濃度の2倍以上であった。

30

#### 【0118】

STEM-EDXを用いて元素マッピングを行う際に、酸素のマッピングも行い、希土類元素の存在箇所に酸素が存在していることを確認した。さらに、X線回折(XRD)により、希土類元素は、希土類酸化物、または、希土類複合酸化物の態様で存在することを確認した。他の元素についても同様の評価を行い、酸化物、または、複合酸化物の態様で存在することを確認した。

#### 【0119】

なお、コアシェル構造を有する誘電体粒子、偏析粒子の他に、その他の誘電体粒子を含む試料もあった。

#### 【0120】

(偏析率、偏析粒子の平均断面積)

まず、得られた反射電子像について画像処理ソフトでコントラスト解析を行い、誘電体層と電極層とに分類した。そして、誘電体層を偏析粒子と偏析粒子以外とに分類した。次に、誘電体層全体に占める偏析粒子の面積比を算出し、偏析率とした。また、得られた反射電子像に偏析粒子1つ1つの断面積を算出し、その平均値を偏析粒子の平均断面積とした。

40

#### 【0121】

(Eu含有偏析粒子の有無)

前記研磨面をSTEMにて観察した。観察視野は $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$ とした。そして、STEMに付属のエネルギー分散型X線分光装置(STEM-EDX)を用いて各元素の

50

マッピングを行った。

【0122】

偏析粒子の存在箇所は、希土類元素のマッピングにより目視にて確認した。そして、前記観察視野内における全ての偏析粒子についてSTEM-EDXを用いて点分析を行い、Eu含有偏析粒子の有無を確認した。

【0123】

偏析粒子に含まれる全元素の酸化物の合計を100wt%とした場合に、EuがEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で2wt%以上である偏析粒子をEu含有偏析粒子とした。また、前記観察視野内における偏析粒子から任意に選択した100個の偏析粒子に対するEu含有偏析粒子の数が10個以上である場合に、Eu含有偏析粒子が実質的に含まれているとした。

【0124】



【表 1】

表1

試料NO	主成分 平均粒径 (nm)	副成分 平均粒径 (nm)	第1の副成分					偏析率 (%)	平均 断面積 ( $\mu\text{m}^2$ )	X8R	HALT MTTF(hr)	判定
			Rb									
			種類	量 (mol%)	種類	量 (mol%)	$\gamma$ (mol%)					
*1	150	150			Tb407	0.9	0.9	5.1	0.080	○	2.9	x
*2	150	150	Y203	0.5	Tb407	0.9	1.4	5.5	0.085	x	4.2	x
3	150	135			Tb407	0.9	0.9	4.0	0.068	○	5.5	○
4	150	75			Tb407	0.9	0.9	3.6	0.052	○	7.5	○
*5	120	135			Tb407	0.9	0.9	5.2	0.070	x	4.5	x
6	120	110			Tb407	0.9	0.9	4.2	0.062	○	7.0	○
7	120	50			Tb407	0.9	0.9	3.2	0.046	○	8.5	○
8	120	50	Y203	0.5	Tb407	0.9	1.4	3.5	0.051	○	9.0	○
*9	170	170			Tb407	0.9	0.9	5.3	0.083	○	1.6	x
10	170	110			Tb407	0.9	0.9	4.4	0.066	○	5.1	○
11	170	75			Tb407	0.9	0.9	3.8	0.050	○	6.2	○
12	170	75	Y203	0.5	Tb407	0.9	1.4	4.1	0.051	○	7.0	○

\*は比較例

【 0 1 2 5 】

表 1 より、偏析率が 5 . 0 % 以下であり、偏析粒子の平均断面積が 0 . 0 7 5  $\mu\text{m}^2$  以

10

20

30

40

50

下である場合には（試料番号 3、4、6～8、10～12）、容量温度特性、高温負荷寿命の全てが良好であった。

【0126】

それに対し、偏析率が 5.0% を超える場合、および / または偏析粒子の平均断面積が  $0.075 \mu\text{m}^2$  を超える場合には（試料番号 1、2、5、9）、容量温度特性および / または高温負荷寿命が悪化した。

【0127】

（実施例 2）

主原料となるチタン酸バリウム ( $\text{Ba}_u\text{Ti}_v\text{O}_3$  ( $u/v = 1.004$ )) の平均粒径を 150 nm とし、希土類 R a、R b の酸化物の種類を表 2 に示す値にした以外は、実施例 1 の試料番号 8 と同様にして試料番号 21～27 の積層セラミックコンデンサ試料を作製し、実施例 1 と同様の特性評価をおこなった。結果を表 2 に示す。

【0128】

【表 2】

試料NO	第1の副成分										平均 断面積 ( $\mu\text{m}^2$ )	X8R	HALT MTTF (hr)	判定
	Ra					Rb								
	種類	量(=β) (mol%)	種類	量 (mol%)	種類	種類	量 (mol%)	種類	量 (mol%)	γ (mol%)				
8	Yb2O3	2.5	Y2O3	0.5	Tb4O7	Tb4O7	0.9	1.4	3.5	0.051	○	9.0	○	
21	Yb2O3	2.5	Y2O3	0.5	Dy2O3	Dy2O3	0.9	1.4	3.9	0.061	○	8.0	○	
22	Yb2O3	2.5	Y2O3	0.5	Ho2O3	Ho2O3	0.9	1.4	5.0	0.065	○	7.2	○	
23	Yb2O3	2.5	Y2O3	0.5	Gd2O3	Gd2O3	0.9	1.4	3.6	0.050	○	8.4	○	
24	Sc2O3	2.5	Y2O3	0.5	Tb4O7	Tb4O7	0.9	1.4	3.7	0.060	○	7.2	○	
25	Er2O3	2.5	Y2O3	0.5	Tb4O7	Tb4O7	0.9	1.4	3.6	0.052	○	7.9	○	
26	Tm2O3	2.5	Y2O3	0.5	Tb4O7	Tb4O7	0.9	1.4	3.5	0.052	○	7.3	○	
27	Lu2O3	2.5	Y2O3	0.5	Tb4O7	Tb4O7	0.9	1.4	3.8	0.055	○	8.0	○	

表2

【0129】

表2より、試料番号21～27のように希土類Ra、Rbの酸化物の種類を変化させても、偏析率が5.0%以下であり、偏析粒子の平均断面積が $0.075\mu\text{m}^2$ 以下である場合には容量温度特性、高温負荷寿命の全てが良好であった。

10

20

30

40

50

## 【0130】

(実施例3)

焼成条件以外は実施例1の試料番号4と同様にして、試料番号31の積層セラミックコンデンサ試料を作製し、実施例1と同様の特性評価をおこなった。試料番号31の焼成条件は、昇温速度を2000 / 時間、保持時間を0.2時間とした。結果を表3の試料番号31に示す。

## 【0131】

また、誘電体原料の準備を以下に示す方法で行い、誘電体原料の準備以外は実施例1の試料番号4と同様にして、試料番号32、33を作製し、実施例1と同様の特性評価を行った。

## 【0132】

試料番号32の誘電体原料の準備は、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>に対し、Siの酸化物とRaの酸化物であるYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および、Rbの酸化物Tb<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub>のみを湿式混合したのち、900の大気中で4時間熱処理を行った。その後、再度湿式混合により整粒を行い、BaTiO<sub>3</sub>反応粉とした。

## 【0133】

前記BaTiO<sub>3</sub>反応粉を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察を行ったところ、主成分のBaTiO<sub>3</sub>に反応したSi酸化物、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub>が観察された。またX線回折(XRD)で反応組成の確認を行ったところ、Si-Ra-OやSi-Rb-Oが確認された。BaTiO<sub>3</sub>反応粉と残りの副成分とを試料番号4の組成となるように混合し、誘電体原料を得た。

## 【0134】

試料番号33の誘電体原料の準備は、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>に対し、Euの酸化物Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみを湿式混合したのち、900の大気中で4時間熱処理を行った。その後、再度湿式混合により整粒を行い、BaTiO<sub>3</sub>反応粉とした。

## 【0135】

前記BaTiO<sub>3</sub>反応粉を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察を行ったところ、主成分のBaTiO<sub>3</sub>に反応したEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が観察された。BaTiO<sub>3</sub>反応粉と残りの副成分を試料番号4の組成となるように混合し、誘電体原料を得た。

## 【0136】

【表3】

表3

試料NO	試料4と比較した製法の特徴	Eu偏析	偏析率 (%)	平均断面積 (μm <sup>2</sup> )	X8R	HALT MTF(hr)	判定
4		あり	3.6	0.052	○	6.8	○
31	焼成を高速化	なし	3.1	0.045	○	12.5	◎
32	Si-Tb-Ybを仮焼	なし	4.1	0.060	○	10.8	◎
33	主成分粒子にEuコート	なし	3.2	0.047	○	11.8	◎

## 【0137】

偏析率が5.0%以下であり、偏析粒子の平均断面積が0.075 μm<sup>2</sup>以下であり、かつEu含有偏析粒子が実質的に含まれていない試料番号31~33は、容量温度特性が良好であった。また、試料番号31~33は、高温負荷寿命が試料番号4と比較して、更に良好となった。

## 【0138】

(実施例4)

Raの酸化物としてYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の他に、更にSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を準備し、また、Rbの酸化物にTb<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外に、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を準備し、第1の副成分および第2の副成分の組成以外は実施例1の試料番号8と同様にして試料番号41~68の積層セラミックコンデンサ試料を作製し、実施例

10

20

30

40

50

1と同様の特性評価をおこなった。結果を表4に示す。

【0139】

【表4】

表4

試料NO	第1の副成分						第2の副成分				Eu偏析	偏析率 (%)	平均断面積 (μm <sup>2</sup> )	X8R	HALT MTTF (hr)	評価
	Eu Eu(=α)	Yb	Ra その他	β	Y		γ	Si Si(=δ)	α / δ							
					Tb	その他										
41	0.05	2.1		2.1	0.5	0.9	1.4	2.5	0.020	あり	2.1	0.045	○	6.2	○	
42	0.075	2.1		2.1	0.5	0.9	1.4	2.5	0.030	なし	1.6	0.039	○	10.1	◎	
43	0.2	2.1		2.1	0.5	0.9	1.4	2.5	0.080	なし	1.7	0.039	○	12.0	◎	
44	0.5	2.1		2.1	0.5	0.9	1.4	2.5	0.200	なし	2.1	0.041	○	13.0	◎	
45	0.6	2.1		2.1	0.5	0.9	1.4	2.5	0.240	なし	2.9	0.045	○	9.2	◎	
46	0.2	0.4		0.4	0.5	0.9	1.4	2.5	0.080	なし	0.4	0.011	○	8.5	◎	
47	0.2	0.5		0.5	0.5	0.9	1.4	2.5	0.080	なし	0.8	0.015	○	10.2	◎	
48	0.2	3		3	0.5	0.9	1.4	2.5	0.080	なし	3.9	0.070	○	10.4	◎	
49	0.2	3.5		3.5	0.5	0.9	1.4	2.5	0.080	なし	4.1	0.075	○	9.6	◎	
50	0.2		Se:2.1	2.1	0.5	0.9	1.4	2.5	0.080	なし	1.8	0.040	○	11.0	◎	
51	0.2		Er:2.1	2.1	0.5	0.9	1.4	2.5	0.080	なし	1.5	0.035	○	10.3	◎	
52	0.2		Lu:2.1	2.1	0.5	0.9	1.4	2.5	0.080	なし	2.0	0.043	○	11.3	◎	
53	0.2	2.1		2.1	0.85	0.85	0.85	2.5	0.080	なし	1.2	0.035	○	8.2	◎	
54	0.2	2.1		2.1	1.0	1.0	1.0	2.5	0.080	なし	1.5	0.040	○	10.5	◎	
55	0.2	2.1		2.1	4	4	4	2.5	0.080	なし	4.2	0.069	○	11.3	◎	
56	0.2	2.1		2.1	5	5	5	2.5	0.080	なし	4.6	0.072	○	6.6	◎	
57	0.2	2.1		2.1	0.9	0.9	Dy:0.5	1.4	0.080	なし	1.6	0.036	○	10.6	◎	
58	0.2	2.1		2.1	0.5	0.5	Dy:0.9	1.4	0.080	なし	1.3	0.038	○	10.1	◎	
59	0.2	2.1		2.1	0.9	0.9	Ho:0.5	1.4	0.080	なし	1.6	0.035	○	10.8	◎	
60	0.2	2.1		2.1	0.9	0.9	Gd:0.5	1.4	0.080	なし	1.3	0.032	○	11.2	◎	
61	0.2	2.1		2.1	0.5	0.9		1.4	0.160	あり	1.5	0.038	○	8.6	◎	
62	0.2	2.1		2.1	0.5	0.9		1.4	0.133	なし	1.5	0.039	○	10.4	◎	
63	0.2	2.1		2.1	0.5	0.9		1.4	0.040	なし	4.8	0.045	○	10.2	◎	
64	0.2	2.1		2.1	0.5	0.9		1.4	0.036	あり	4.9	0.049	○	7.9	◎	
65	0.10	2.1		2.1	0.5	0.9		1.4	0.025	あり	3.7	0.049	○	7.0	◎	
66	0.10	2.1		2.1	0.5	0.9		1.4	0.030	なし	3.0	0.044	○	10.0	◎	
67	0.5	2.1		2.1	0.5	0.9		1.4	0.250	なし	1.6	0.020	○	10.1	◎	
68	0.5	2.1		2.1	0.5	0.9		1.4	0.333	あり	1.4	0.019	○	8.5	◎	

10

20

30

40

【0140】

表4より、偏析粒子存在率が5.0%以下であり、偏析粒子の平均断面積が0.075 μm<sup>2</sup>以下である試料番号41~68は全て容量温度特性および高温負荷寿命が良好であった。さらに、各副成分の種類および含有量が好ましい範囲内であり、偏析粒子にEuが実質的に含まれていない場合には、高温負荷寿命がさらに良好となった。

【符号の説明】

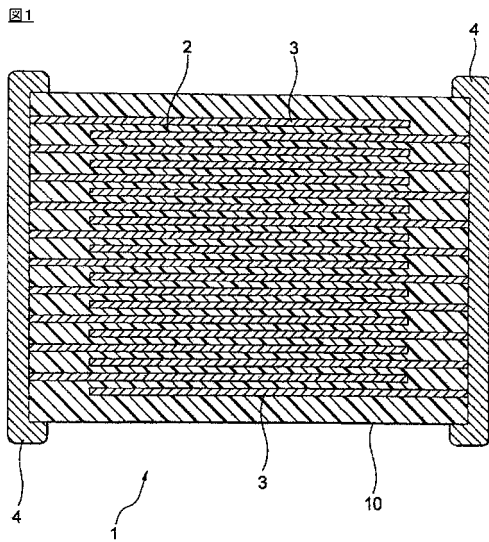
【0141】

1・・・積層セラミックコンデンサ

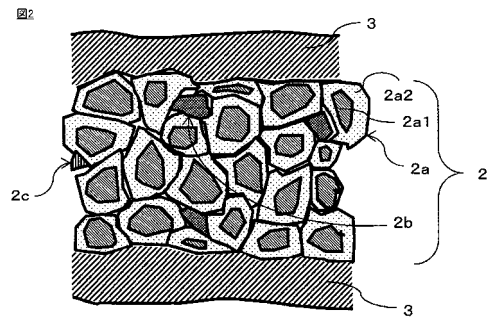
50

- 2 . . . 誘電体層
- 2 a . . . コアシェル構造を有する誘電体粒子
- 2 a 1 . . . コア部
- 2 a 2 . . . シェル部
- 2 b . . . 偏析粒子
- 2 c . . . その他の誘電体粒子
- 3 . . . 内部電極層
- 4 . . . 外部電極
- 1 0 . . . コンデンサ素子本体

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	H 0 1 B 3/12	3 3 6
	H 0 1 G 4/12	3 5 8
	H 0 1 G 4/30	3 0 1 E
	H 0 1 B 3/12	3 4 1

(72)発明者 伊藤 康裕

東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K - E P C 株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA11 AA12 AA30 BA09  
5E001 AB03 AE01 AE02 AE03 AE04 AE05  
5E082 AB03 FG26 FG27 PP03  
5G303 AA01 AB05 BA12 CA01 CA08 CB03 CB06 CB30 CB32 CB35  
CB39 CB40 CB41 CB43