

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4338597号
(P4338597)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int. Cl.	F I
CO4B 35/46 (2006.01)	CO4B 35/46 C
HO1B 3/02 (2006.01)	HO1B 3/02 A
HO1B 3/12 (2006.01)	HO1B 3/12 304
HO1G 4/40 (2006.01)	HO1B 3/12 326
	HO1B 3/12 335
請求項の数 8 (全 8 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2004-184591 (P2004-184591)
 (22) 出願日 平成16年6月23日(2004.6.23)
 (65) 公開番号 特開2006-8430 (P2006-8430A)
 (43) 公開日 平成18年1月12日(2006.1.12)
 審査請求日 平成18年7月10日(2006.7.10)

(73) 特許権者 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (74) 代理人 100095382
 弁理士 目次 誠
 (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
 審査官 正 知晃

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物及びその製造方法並びに積層セラミック部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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、 $0 < a < 20 mol\%$ 、 $0 < b < 45 mol\%$ 、 $0 < c < 20 mol\%$ 、 $0 < d < 80 mol\%$ 、及び $a + b + c + d = 100 mol\%$ を満足する。) で表される誘電体成分とガラス成分とを含む混合物を焼成することによって得られる誘電体磁器組成物であって、

前記誘電体成分は原料を仮焼成することにより調製され、前記ガラス成分として少なくともピスマス系ガラスが含まれており、焼成後のX線回折において、ペロプスカイト構造を有する主相である第1の相のピーク強度に対する、希土類元素を含む第2の相のピーク強度の比(第2の相/第1の相)が20%以下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の相がさらに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。

【請求項3】

前記第2の相に含まれる希土類元素がSm及び/またはNdである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】

前記仮焼成の温度が1000以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項6】

前記焼成の温度が1000以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項7】

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とガラス成分とを含む混合物を焼成することにより誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記誘電体成分の原料を1000以上の温度で仮焼成して前記誘電体成分を調製する工程と、

少なくともピスマス系ガラスを含むガラス成分と、前記誘電体成分を混合し、該混合物を1000以下の温度で焼成する工程とを備えることを特徴とする誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項8】

請求項1～6のいずれか1項に記載の誘電体磁器組成物または請求項7に記載の方法で製造された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。

【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(LTCC)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フィルタに適用するには誘電特性が不十分であった。

【0003】

LCフィルタ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が開示されている。

【0005】

10

20

30

40

50

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。

【0007】

また、非特許文献 1 には、 $\text{CaO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ セラミックスにおいて、Ln が Tb であるときに、主相であるペロブスカイト相に加えて、 $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が第 2 の相として析出することが報告されている。この第 2 の相は、Qf 値の低減の原因となっている。ここにおいて開示されているセラミックスは、ガラス成分を含むものではなく、低温で焼成可能な誘電体磁器組成物ではない。

【特許文献 1】特開平 5 - 211007 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 146742 号公報

【非特許文献 1】Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. 4319-4322

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、1000 以下の低温でも焼結することができ、かつ誘電特性に優れた誘電体磁器組成物及びその製造方法並びにそれを用いた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】

【0009】

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とガラス成分とを含む混合物を焼成することによって得られる誘電体磁器組成物であり、誘電体成分は原料を仮焼成することにより調製され、ガラス成分として少なくともビスマス系ガラスが含まれており、焼成後の X 線回折において、ペロブスカイト構造を有する主相である第 1 の相のピーク強度に対する、希土類元素を含む第 2 の相のピーク強度の比 (第 2 の相 / 第 1 の相) が 20% 以下であることを特徴としている。

【0010】

本発明に従い、焼成後の X 線回折におけるピーク強度比 (第 2 の相 / 第 1 の相) を 20% 以下とすることにより、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。

【0011】

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、2 ~ 10 時間であることが好ましい。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碎法により粉碎処理を施すことが好ましい。

【0012】

本発明における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。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。

【0013】

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

10

20

30

40

50

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。

【0014】

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。

10

【0015】

本発明の誘電体磁器組成物における第2の相は、希土類元素を含んでおり、さらに Ti を含むことが好ましい。第2の相に含まれる希土類元素としては、例えば、 Sm 及び / または Nd が挙げられる。

【0016】

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とを混合し、該混合物を焼成することによって得ることができる。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、 $850 \sim 950$ の範囲内である。

20

【0017】

本発明の製造方法は、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とガラス成分とを含む混合物を焼成することにより誘電体磁器組成物を製造する方法であり、誘電体成分の原料を 1000 以下の温度で仮焼成して誘電体成分を調製する工程と、少なくともピスマス系ガラスを含むガラス成分と誘電体成分を混合し、該混合物を 1000 以下の温度で焼成する工程とを備えることを特徴としている。

30

【0018】

本発明の製造方法に従えば、大きな収縮率で誘電体磁器組成物を焼結することができ、焼結性を改善することができるとともに、高い誘電率を有する誘電体磁器組成物を製造することができる。

【0019】

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または上記本発明の製造方法により製造された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している。

【0020】

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。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、 1000 以下の低温でも焼結することができ、かつ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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

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

50

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。

【0023】

〔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。

10

【0024】

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）を5重量%、ガラスB（ピスマス系ガラス、 Bi_2O_3 ：75重量%、 B_2O_3 ：15重量%、 ZnO ：10重量%、軟化点：約470）を1重量%添加し、アルコールを溶媒としてボールミルにて20時間混合処理を行った。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、2000 kg/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。

【0025】

〔比較例1〕

実施例1において、原料を湿式混合法により混合した後、仮焼成の条件を1200 5時間に代えて、900 5時間とする以外は、実施例1と同様にして誘電体磁器組成物の成形品を作製した。

20

【0026】

（X線回折パターンの測定）

実施例1及び比較例1の試料について、X線回折パターンを測定した。図1は実施例1のX線回折パターンであり、図2は比較例1のX線回折パターンである。

【0027】

図1及び図2に示すように、実施例1及び比較例1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、実施例1及び比較例1のいずれの試料においても、31.4度付近に第2の相のピークが認められる。以下、この第2の相をSm-Ti-O相という場合がある。実施例1においては、主相である第1の相に対する第2の相のピーク強度比は11%であり、比較例1では34%である。

30

【0028】

（TEMによる第2の相の分析）

TEM（透過型電子顕微鏡）により第2の相を分析した。反射電子像において相対的に白い部分が主相以外の相として認められたので、この部分についてEDS分析で分析したところ、Ti、Sm、Ca、及びOが検出された部分と、Ti、Sm、Bi、Ca、及びOが検出された部分があった。前者の部分は、後者の部分より多く存在していた。また、制限視野回折像（SAD）で結晶系を分析したところ、いずれの部分も、単斜晶（monoclinic）の $\text{Ca}_{1.38}\text{Sm}_{3.1}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_{7.07}$ のピークの位置に一致していた。従って、これに相当するあるいは類似する結晶構造であると思われる。

40

【0029】

（収縮率及び誘電率 の測定）

実施例1及び比較例1の試料について、誘電体共振法（ハッキ・コールマン法）を用いて、誘電率を測定した。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。収縮率及び誘電率 を表1に示す。

【0030】

【表 1】

	仮焼成温度 (°C)	収縮率 (%)	誘電率 ϵ	ピーク強度比 (%) (Sm-Ti-O 相/主相)
比較例 1	900	11.7	54.3	34
実施例 1	1200	14.8	72.3	11

表 1 に示すように、仮焼成温度を 1 2 0 0 とした実施例 1 においては、収縮率及び誘電率がともに高くなっており、焼結性が改善されるとともに、誘電率が向上していることがわかる。

10

【 0 0 3 1 】

〔実施例 2 及び 3〕

実施例 1 と同様にして仮焼成することにより作製した誘電体成分を用い、ガラス成分として表 2 に示すガラスを用いる以外は実施例 1 と同様にして試料を作製した。なお、ガラス C は、ビスマス系ガラスであり、 $B i_2 O_3$: 6 0 重量%、 $B_2 O_3$: 2 5 重量%、 $Z n O$: 5 重量%、及び $S i O_2$: 1 0 重量% の組成からなり、軟化点は約 5 4 0 である。

【 0 0 3 2 】

実施例 1 と同様にして X 線回折パターンにおけるピーク強度比 (S m - T i - O 相 / 主相) を測定するとともに、収縮率及び誘電率 を測定した。測定結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 3 3 】

【表 2】

	ガラス A (重量%)	ガラス B (重量%)	ガラス C (重量%)	収縮率 (%)	誘電率 ϵ	ピーク強度比 (%) (Sm-Ti-O 相/主相)
実施例 2	1.0	1.0	0	13.0	78.9	0
実施例 3	1.0	0	1.0	13.8	76.2	0

表 2 に示すように、実施例 2 及び 3 の試料においては、第 2 の相である S m - T i - O 相のピークは検出されなかった。また、実施例 2 及び 3 においては、表 1 に示す比較例 1 との比較から明らかなように、収縮率及び誘電率はともに比較例 1 より高くなっており、焼結性が改善するとともに誘電率が向上していることがわかる。

30

【 0 0 3 4 】

〔実施例 4〕

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 (P V B) 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 5 0 ~ 1 0 0 μm 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、A g 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 ~ 2 0 層積層し、圧着した後、4 0 0 で脱バインダー処理し、次に 9 0 0 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。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 5 】

【図 1】本発明に従う実施例 1 の X 線回折パターンを示す図。

【図 2】比較例 1 の X 線回折パターンを示す図。

【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。

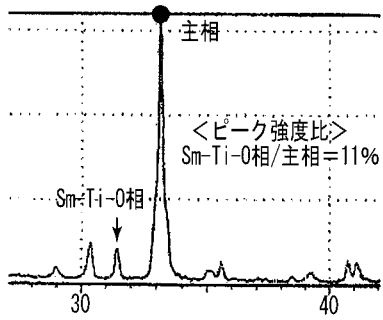
50

【符号の説明】

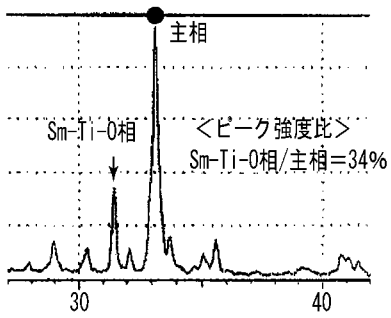
【0036】

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

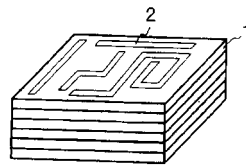
【図1】



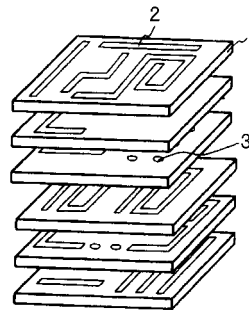
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 G 4/40 3 2 1 A

(56)参考文献 特開2005-289789(JP,A)

特開2005-263534(JP,A)

特開2003-146742(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 3 5 / 4 6

H 0 1 B 3 / 0 2

H 0 1 B 3 / 1 2

H 0 1 G 4 / 4 0