

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4710908号  
(P4710908)

(45) 発行日 平成23年6月29日(2011.6.29)

(24) 登録日 平成23年4月1日(2011.4.1)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>CO4B</b>	<b>35/468</b>	<b>(2006.01)</b>	CO4B	35/46 D
<b>HO1B</b>	<b>3/12</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1B	3/12 303
<b>HO1G</b>	<b>4/12</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1G	4/12 358
<b>HO1G</b>	<b>4/30</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1G	4/30 301E

請求項の数 4 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-3252 (P2008-3252)	(73) 特許権者	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(22) 出願日	平成20年1月10日(2008.1.10)	(74) 代理人	100097180 弁理士 前田 均
(65) 公開番号	特開2009-161417 (P2009-161417A)	(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
(43) 公開日	平成21年7月23日(2009.7.23)	(72) 発明者	森ヶ崎 信人 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
審査請求日	平成20年9月4日(2008.9.4)	(72) 発明者	▲高▼木 敏志 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】 誘電体磁器組成物および電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタン酸バリウムを含む主成分と、  
 $BaZrO_3$  を含む第1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2副成分と、  
Mgの酸化物を含む第3副成分と、  
Mnの酸化物を含む第4副成分と、  
Siの酸化物を含む第5副成分と、を含有する誘電体磁器組成物であって、  
前記主成分100モルに対して、各副成分の酸化物または複合酸化物換算での比率が、  
第1副成分：9～13モル、  
第2副成分：4.5～5.5モル、  
第3副成分：2.7～5.7モル、  
第4副成分：0.5～1.5モル、  
第5副成分：3.0～3.9モルであり、  
前記誘電体磁器組成物が、  
中心部と、前記中心部の周囲に存在し、少なくともZr、前記Mgおよび前記Rが含まれる拡散相と、からなる表面拡散構造を有する表面拡散粒子を有しており、  
前記誘電体磁器組成物を構成する全誘電体粒子の個数割合を100%としたときに、前記

10

20

表面拡散粒子の個数割合が60%以上であり、  
前記拡散相における前記Zrの濃度を $x$ (atom%)、前記Rの濃度を $y$ (atom%)、前記Mgの濃度を $z$ (atom%)とした場合に、前記 $x$ 、 $y$ および $z$ が、三角関( $x, y, z$ )における下記点A、BおよびCを頂点とする三角形に囲まれた領域内(線を含む)にあることを特徴とする誘電体磁器組成物。

A(60, 30, 10)

B(45, 30, 25)

C(45, 45, 10)

【請求項2】

前記チタン酸バリウムを、 $(BaO) \cdot TiO_2$  で表した場合に、 $x$ が1.00以上で1.010を超えない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Rが、Tb、Eu、Y、Gd、およびCeから選択される少なくとも1種である請求項1または2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】

誘電体層と電極層とを有する電子部品であって、  
前記誘電体層が、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されていることを特徴とする電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 20

【0001】

本発明は、誘電体磁器組成物およびこれを用いた電子部品に係り、さらに詳しくは、比較的定格電圧が高い中高圧用途に好適に用いられる誘電体磁器組成物および電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子回路の高密度化に伴う電子部品の小型化に対する要求は高く、積層セラミックコンデンサの小型・大容量化が急速に進むとともに、用途も拡大し、要求される特性は様々である。

【0003】 30

たとえば、ECM(エンジンエレクトリックコンピュータモジュール)、燃料噴射装置、電子制御スロットル、インバータ、コンバータ、HIDヘッドランプユニット、ハイブリッドエンジンのバッテリーコントロールユニット、デジタルスチールカメラ等の機器に用いられる定格電圧が100Vを超えるような中高圧用コンデンサには、高い電界強度下において高い信頼性が要求される。

【0004】

しかしながら、内部電極層材料として、ニッケル等の卑金属を使用している積層セラミックコンデンサにおいては、比較的低い電界強度下での使用が意図されている。したがって、10kV/mm以上の高い電界強度下での使用では、高電界に起因する電気歪みによるクラックが生じ、絶縁性や信頼性が極端に低下するという問題が生じている。 40

【0005】

また、このような積層セラミックコンデンサを中高圧用コンデンサとして用いる場合、電子部品の高密度の実装により生じる発熱や、自動車用電子部品に代表される過酷な使用環境が問題となるため、直流電圧(DCバイアス)が印可された状態で、100以上の高温下においても高い比誘電率を得ることが望まれている。

【0006】

このような課題を解決するべく、下記の特許文献1では、高電界下での信頼性の確保と良好な温度特性を得る目的で、以下に示す方法で製造される非還元性誘電体セラミックを提供している。すなわち、この特許文献1に示す製造方法では、まず、 $ABO_3$ 系化合物(AはBa等、BはTi等)からなる、平均粒径が0.1~0.3 $\mu$ mの主成分粉末を 50

準備する。また、原子番号57～71の希土類元素化合物、Mg化合物、Mn化合物、BaZrO<sub>3</sub> およびSi化合物の各々からなる副成分粉末を準備する。

【0007】

これらの主成分粉末と副成分粉末とを混合し、混合粉末を成形し、成形体を還元性雰囲気中で焼成する。焼成工程によって得られた誘電体セラミックに含まれるセラミック結晶は、コアシェル構造を有し、コア径<0.4×グレイン径の条件を満たし、平均グレイン径が0.15～0.8μmであり、かつ主成分粉末の平均粉末径の1.5倍以上となるようにされる。

【0008】

しかしながら、特許文献1に示す誘電体磁器組成物では、比誘電率が比較的 low、小型大容量化に対応できない。また、85℃までの温度変化率しか記載されておらず、高温での使用を目的としていない。

10

【0009】

また、特許文献2では、ABO<sub>3</sub>（AはBaを含み、BはTiを含む）で表され、かつ希土類元素Rを含むペロブスカイト構造からなる固溶体を主相粒子とし、前記主相粒子が、2つの領域、すなわち希土類元素の濃度が高い第1領域と希土類元素の濃度が低い第2の領域から構成される誘電体セラミックが提案されている。この誘電体セラミックの任意の断面を観察したとき、第2の領域の直径の分布におけるD90値が0.25μm未満であることを特徴とし、高電圧下での電歪が小さく、かつ誘電率が high 温度特性が良好な誘電体セラミックを提供することを目的としている。

20

【0010】

しかしながら、特許文献2に示す誘電体磁器組成物では、比較的高い比誘電率で良好な温度特性を示しているが、誘電率が800以上の比較的高い領域における30kV/mm印加時の電歪特性が不十分である。また、特許文献2に示す誘電体磁器組成物では、直流電圧印加時の静電容量の変化率が小さいこと（DCバイアス特性が良好）については何ら考慮されていない。

【特許文献1】特開2004-345927号公報

【特許文献2】特開2006-199563号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0011】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、比較的に定格電圧が高い中高压用途に好適に用いられ、しかも誘電率が high、DCバイアス特性、電歪特性および高温負荷寿命特性に優れた誘電体磁器組成物と、その誘電体磁器組成物を用いた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】

【0012】

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、  
チタン酸バリウムを含む主成分と、  
BaZrO<sub>3</sub> を含む第1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2副成分と、  
Mgの酸化物を含む第3副成分と、  
Mnの酸化物を含む第4副成分と、  
Siの酸化物を含む第5副成分と、を含有する誘電体磁器組成物であって、  
前記主成分100モルに対して、各副成分の酸化物または複合酸化物換算での比率が、  
第1副成分：9～13モル、  
第2副成分：4.5～5.5モル、  
第3副成分：2.7～5.7モル、

40

50

第4副成分：0.5～1.5モル、

第5副成分：3.0～3.9モルであり、

前記誘電体磁器組成物が、

中心部と、前記中心部の周囲に存在し、少なくともZr、前記Mgおよび前記Rが含まれる拡散相と、からなる表面拡散構造を有する表面拡散粒子を有しており、

前記誘電体磁器組成物を構成する全誘電体粒子の個数割合を100%としたときに、前記表面拡散粒子の個数割合が60%以上であり、

前記拡散相における前記Zrの濃度をx(atom%)、前記Rの濃度をy(atom%)、前記Mgの濃度をz(atom%)とした場合に、前記x、yおよびzが、三角図(x, y, z)における下記点A、BおよびCを頂点とする三角形に囲まれた領域内(線を含む)にあることを特徴とする。

A(60, 30, 10)

B(45, 30, 25)

C(45, 45, 10)

【0013】

好ましくは、前記チタン酸バリウムを、(BaO) · TiO<sub>2</sub> で表した場合に、が1.000以上で1.010を超えない、さらに好ましくは、は1.000～1.006である。

【0014】

好ましくは、前記Rが、Tb、Eu、Y、Gd、およびCeから選択される少なくとも1種である。

【0015】

本発明に係る電子部品は、

誘電体層と電極層とを有する電子部品であって、

前記誘電体層が、上記に記載の誘電体磁器組成物で構成されていることを特徴とする。

【0016】

本発明に係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。

【0017】

本発明によれば、比較的定格電圧が高い中高圧用途に好適に用いられ、しかも誘電率が高く、DCバイアス特性、電歪特性および高温負荷寿命特性に優れた誘電体磁器組成物と、その誘電体磁器組成物を用いた電子部品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

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は本発明の一実施形態に係る表面拡散粒子の模式図、

図3(A)は表面拡散粒子の形成率が60%以上の場合の模式図、図3(B)は表面拡散粒子の形成率が60%未満の場合の模式図、

図4は表面拡散粒子におけるMg, Zr, 希土類元素の濃度分布を示す概略図、

図5は本発明の実施例および比較例に係る表面拡散粒子の表面拡散相におけるMg, Zr, 希土類元素の平均濃度を示す三角図、

図6は本発明の一実施形態に係る表面拡散粒子における中心部と拡散相とを区別する方法を説明するための模式図、

図7は表面拡散粒子の表面拡散相におけるMg, Zr, 希土類元素の平均濃度を求めるための測定点を示す模式図である。

積層セラミックコンデンサ1

【0019】

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【 0 0 2 0 】

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。また、一対の外部電極 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。

10

#### 誘電体層 2

#### 【 0 0 2 1 】

誘電体層 2 は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。すなわち、チタン酸バリウムを含む主成分と、 $BaZrO_3$  を含む第 1 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 2 副成分と、Mg の酸化物を含む第 3 副成分と、Mn の酸化物を含む第 4 副成分と、Si の酸化物を含む第 5 副成分と、を有する誘電体磁器組成物である。

#### 【 0 0 2 2 】

主成分として含有されるチタン酸バリウムは、たとえば、組成式  $(BaO)_x(TiO_2)_y$  で表される。前記組成式中の  $x$  は、チタン酸バリウムの A サイトと B サイトとの比率を示しており、 $x$  は、好ましくは  $1.000 < x < 1.010$ 、さらに好ましくは  $1.000 < x < 1.006$  である。

20

#### 【 0 0 2 3 】

$x$  が小さすぎると、後述する表面拡散粒子の形成率が低下すると共に誘電率が低下する傾向にある。これは、表面拡散粒子における中心部への副成分の拡散が進行するためと考えられる。 $x$  が大きすぎると、電歪特性、DC バイアス特性が低下する。

#### 【 0 0 2 4 】

第 1 副成分 ( $BaZrO_3$ ) の含有量は、主成分 100 モルに対して、 $BaZrO_3$  換算で、9 ~ 13 モルであり、好ましくは 10 ~ 13 モルである。第 1 副成分は、主に、主成分であるチタン酸バリウムの強誘電性を抑制する効果を有する。第 1 副成分の含有量が少なすぎると、電圧印加時における温度特性が悪化する傾向にあり、一方、多すぎると比誘電率が低下する傾向にある。

30

#### 【 0 0 2 5 】

第 2 副成分 (R の酸化物) の含有量は、主成分 100 モルに対して、 $R_2O_3$  換算で、4.5 ~ 5.5 モルであり、好ましくは 4.75 ~ 5.5 モルである。第 2 副成分は、主に、主成分であるチタン酸バリウムの強誘電性を抑制する効果を有する。第 2 副成分の含有量が少なすぎると、電圧印加時における温度特性が悪化すると共に高温負荷寿命が低下する傾向にあり、一方、多すぎると比誘電率が低下する傾向にある。

40

#### 【 0 0 2 6 】

なお、上記 R の酸化物を構成する R 元素としては、Gd、Tb、Eu、Y、La、Ce から選択される少なくとも 1 種が好ましく、さらに好ましくは、Gd、Tb、Eu、Y、Ce から選択される少なくとも 1 種、特に Gd が好ましい。

#### 【 0 0 2 7 】

第 3 副成分 (Mg の酸化物) の含有量は、主成分 100 モルに対して、MgO 換算で、2.7 ~ 5.7 モル、好ましくは 4.0 ~ 5.7 モルである。第 3 副成分は、主に、主成分であるチタン酸バリウムの強誘電性を抑制する効果を有する。第 3 副成分の含有量が少なすぎると、電歪変位量が多くなると共に、高温負荷寿命が低下する傾向にあり、一方、多すぎると比誘電率が低下する傾向にある。

#### 【 0 0 2 8 】

50

第4副成分(Mnの酸化物)の含有量は、主成分100モルに対して、MnO換算で、0.5~1.5モルであり、好ましくは0.7~1.2モルである。第4副成分の含有量が少なすぎても、また多すぎても、絶縁抵抗が低下する傾向にある。

【0029】

第5副成分(Siの酸化物)の含有量は、主成分100モルに対して、SiO<sub>2</sub>換算で、3.0~3.9モルである。第5副成分の含有量が少なすぎると、焼結性が悪化し、誘電率が低下する傾向にあり、多すぎると、DCバイアス特性および高温負荷寿命特性が悪化し、電歪変位量が多くなる傾向にある。

誘電体粒子の構造

【0030】

本発明において、上記の誘電体層2に含有される全誘電体粒子のうち、図2に示す表面拡散構造を有する表面拡散粒子20, 200が、個数割合で60%以上である。図3(A)は、表面拡散粒子20が、個数割合で60%以上の場合の概略図であり、図3(B)は、表面拡散粒子20が、個数割合で60%未満の場合の概略図である。表面拡散粒子20の個数割合が少なすぎると、誘電率が低下する傾向にある。

【0031】

表面拡散粒子20は、チタン酸バリウムを主成分として含有する中心部20aと、中心部20aの周囲に存在し、チタン酸バリウムにチタン酸バリウム以外の成分が拡散している拡散相20bと、から構成される。なお、図2の表面拡散粒子200に示すように、拡散相20bは、中心部20aの全周を覆っていてもよく、中心部20aの一部を覆っていてもよい。

【0032】

中心部20aは実質的にチタン酸バリウムからなっているため、強誘電特性を示す。一方、拡散相20bには、主に、上記の副成分として含有される元素がチタン酸バリウム中に拡散(固溶)しているため、強誘電特性が失われ、常誘電特性を示す。本発明では、拡散相20bには、BaZrO<sub>3</sub>に由来するZr、Rの元素およびMg(第1~第3副成分)が少なくとも存在している。また、それ以外の副成分元素も存在していてもよい。すなわち、拡散相20bは、たとえば、Zrが拡散している領域と、R元素が拡散している領域と、Mgが拡散している領域と、を重ね合わせた領域であると考えることができる。

【0033】

誘電体粒子が、上記の表面拡散構造を有しているか否かは、本実施形態では、所定数(たとえば50個以上)の誘電体粒子を走査透過型電子顕微鏡(STEM)により観察し、付属のエネルギー分散型X線分光装置を用いて該粒子に存在するZr、RおよびMgの濃度分析を行い判断することができる。具体的には、まず、誘電体粒子に対して、エネルギー分散型X線分光法による分析を行い、該粒子についてのZr、RおよびMgのマッピング画像を得る。得られたマッピング画像からZr、RおよびMgの濃淡を目視にて観察し、中心部と拡散相とを有している表面拡散粒子20であるか否かを判断する。

【0034】

図4に示すように、表面拡散粒子20では、中心部20aには、Zr、RおよびMgの副成分元素はほとんど拡散せず、表面拡散相20bには、Zr、RおよびMgが拡散している。なお、上記では、誘電体磁器組成物の断面写真から、Zr、RおよびMgの濃淡により、表面拡散粒子20の有無を判断するため、実際には表面拡散粒子20となっている粒子の中には、断面写真において中心部領域のみ、あるいは、拡散相領域のみしか現れていないものがある。このような場合には、表面拡散粒子20であるとは判断されないため、見かけ上、表面拡散粒子20である割合の上限は、80%程度となる。

【0035】

誘電体粒子をこのような表面拡散構造とすると、常誘電性を示す拡散相20bが、中心部20aの周囲に存在することにより、たとえば、印加される直流電圧は誘電率の低い拡散相20bに掛かるため、絶縁抵抗の減少を抑制することができる。しかも、強誘電性を示す中心部20aの存在により、高い比誘電率をも実現することができる。

10

20

30

40

50

## 【0036】

本発明においては、拡散相20bにおけるZr、RおよびMgの濃度の比率を下記の所定範囲としている。具体的には、拡散相20bにおけるZrの濃度を $x$  (atom%)、Rの濃度を $y$  (atom%)、Mgの濃度を $z$  (atom%)とし、 $x + y + z = 100$  (atom%)とした場合に、 $x$ 、 $y$ および $z$ が、図5に示す三角関( $x, y, z$ )における下記点A、BおよびCを頂点とする三角形に囲まれた領域内(線上を含む)にある。

A (60, 30, 10)

B (45, 30, 25)

C (45, 45, 10)

## 【0037】

本発明では、各副成分の含有量と、表面拡散粒子と、上記のZr、RおよびMgの濃度が上記の領域内となるように制御することで、比誘電率、DCバイアス特性、電歪量、高温負荷寿命を向上させることができる。

## 【0038】

拡散相20bにおける副成分元素の濃度は、出発原料における添加量により変化するが、原料の粒子径、原料の混合方法、分散方法、仮焼の有無、仮焼条件、焼成条件、偏析の発生割合等によっても変化する。したがって、出発原料において同一組成であっても、拡散相における副成分元素の濃度が本願発明の範囲内となる場合と、本願発明の範囲外となる場合とがありうる。

## 【0039】

本実施形態では、拡散相20bにおける上記のZr、RおよびMgの濃度は以下のようにして求めることができる。まず、誘電体粒子における中心部20aの領域と、拡散相20bの領域とを明確にする必要がある。具体的には、誘電体粒子を、走査透過型電子顕微鏡(STEM)により観察し、付属のエネルギー分散型X線分光装置を用いて、図6に示すように、表面拡散粒子20の略中心を通る直線上で点分析を行い、得られたR元素(ZrおよびMgについても同様)の濃度分布から該粒子(中心部20aおよび拡散相20b)におけるR元素の平均濃度を算出する。

## 【0040】

そして、その表面拡散粒子20についてのR元素のマッピング画像を画像処理することにより、R元素の平均濃度の1/3超の領域と、平均濃度の1/3以下の領域とに分ける。すなわち、平均濃度の1/3超の領域を拡散相20bと規定し、平均濃度の1/3以下の領域を中心部20aと規定する。このようにすると、走査透過型電子顕微鏡(STEM)による明視野像において、コントラストの差として観察される該粒子の中心部20aと拡散相20bとの境界とよく一致するようになる。

## 【0041】

次に、図7に示すように、上記の画像処理により規定された中心部20aの外周長さをほぼ均等に4等分するような任意の4点a、b、cおよびdを選択する。そして、2点を結んだ2本の直線が互いに交わるように、直線を引く。

## 【0042】

この2本の直線を、その粒子の外側に存在する粒界相まで延長し、その直線上を点分析する。測定点としては、その粒子の粒子径を算出し、粒界相と粒子との境界から、粒子の中心に向かう方向に、粒子径の10%分の長さの点を選択する。さらに、中心部と拡散相との境界から、粒界相に向かう方向に、粒子径の10%の長さの点を測定点とする。そして、上記の2点の中点を測定点とする。

## 【0043】

したがって、図7に示すように、1本の直線あたり6点についてZr、RおよびMgの濃度を測定する。1個の粒子につき、12点におけるZr、RおよびMgの濃度を平均した値を、その粒子におけるZr、RおよびMgの濃度とする。そして、その比率を算出する。

## 【0044】

10

20

30

40

50

そのようにして算出された結果として、拡散相 20b における Zr の濃度を  $x$  (atom%), R の濃度を  $y$  (atom%), Mg の濃度を  $z$  (atom%) とし、 $x + y + z = 100$  (atom%) とした場合に、 $x$ 、 $y$  および  $z$  が、図 5 に示す三角図 ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) における下記点 A、B および C を頂点とする三角形に囲まれた領域内 (線上を含む) にあるものが本発明の範囲内である。

【0045】

図 1 に示す誘電体層 2 を構成する誘電体粒子の平均粒子径は、誘電体層 2 の厚さなどに応じて決定すればよいが、本実施形態では、平均粒子径が  $1.5 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

内部電極層 3

【0046】

図 1 に示す内部電極層 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、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、Cu、Ni 合金または Cu 合金が好ましく、特に Ni または Ni 合金が好ましい。内部電極層 3 の主成分を Ni や Ni 合金とした場合には、誘電体が還元されないように、低酸素分圧 (還元雰囲気) で焼成することが好ましい。内部電極層 3 の厚さは、好ましくは  $0.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$  である。

外部電極 4

【0047】

図 1 に示す外部電極 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。

積層セラミックコンデンサ 1 の製造方法

【0048】

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。

【0049】

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

【0050】

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、水系の塗料であってもよい。

【0051】

誘電体原料としては、上記した主成分および副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、たとえば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることもできる。誘電体原料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、誘電体原料の粒径は、通常、平均粒径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  程度である。

【0052】

主成分原料としてのチタン酸バリウム粉末は、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。

【0053】

なお、副成分の原料として上記の原料をそのまま主成分原料に添加して誘電体原料としてもよいが、好ましくは、副成分の原料のみを予め仮焼きし、仮焼き後の原料を主成分原料に添加して誘電体原料とする。

【0054】

10

20

30

40

50

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。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。

【0055】

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。

10

【0056】

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。

【0057】

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。

【0058】

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。

20

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは5～300 / 時間、保持温度を好ましくは180～400、温度保持時間を好ましくは0.5～2.4時間とする。また、雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とする。

30

【0062】

グリーンチップの焼成は、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、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できる。その他の条件は、以下のようにするのが好ましい。

【0063】

まず、昇温速度は、好ましくは50～600 / 時間、より好ましくは100～400 / 時間である。また、焼成時の最大保持温度に達するまで、昇温速度を変化させることが好ましい。具体的には、たとえば、焼成保持温度に到達する前の途中温度までは、昇温速度を第1昇温速度とし、途中温度で一定時間保持した後に、最大保持温度までは、第2昇温速度とすることで、上述の表面拡散構造を有する表面拡散粒子を実現することができる。

40

【0064】

焼成時の保持温度は、好ましくは1200～1350、より好ましくは1220～1320 であり、その保持時間は、好ましくは0.5～8時間、より好ましくは1～3時間である。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

50

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。

【 0 0 6 5 】

焼成時の酸素分圧は、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、 $10^{-14} \sim 10^{-10}$  MPa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。

【 0 0 6 6 】

降温速度は、好ましくは50～500 /時間、より好ましくは100～400 /時間である。

10

【 0 0 6 7 】

本実施形態では、内部電極層用ペーストに添加する共材量および共材粒子径、副成分の原料の仮焼の有無、上記の焼成条件の制御等を組み合わせることにより、拡散相20b内に存在するZr、RおよびMgの濃度を制御することができる。その結果、表面拡散粒子の存在割合、拡散相20b内に存在するZr、RおよびMgの濃度が本発明の範囲内となるようなR元素の濃度分布を得ることができる。

【 0 0 6 8 】

還元性雰囲気中で焼成した後、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。

20

【 0 0 6 9 】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-9} \sim 10^{-5}$  MPa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の酸化が進行する傾向にある。

【 0 0 7 0 】

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、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。

30

【 0 0 7 1 】

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、降温速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは100～300 /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<sub>2</sub> ガス等を用いることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

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<sub>2</sub> ガスや混合ガス等を加湿するには、たと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。

40

【 0 0 7 3 】

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。

【 0 0 7 4 】

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塗布して焼成し、外部電極4を形成する。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。

【 0 0 7 5 】

このようにして製造された本実施形態の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によ

50

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。

【0076】

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。

【0077】

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、上記構成の誘電体層を有するものであれば何でも良い。

【実施例】

【0078】

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。

実施例1～7および比較例1～10

【0079】

まず、主成分の原料として、 $(BaO)TiO_2$  粉末 ( $=1.000$ ) を準備すると共に、副成分の原料として、 $BaZrO_3$ 、 $R_2O_3$  としての  $Gd_2O_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $MnO$  および  $SiO_2$  を、それぞれ準備した。次に、上記で準備した副成分の原料のみを、 $1000$  で2時間仮焼きした。この仮焼き後の原料と、主成分の原料とをボールミルで15時間、湿式粉碎し、乾燥して、誘電体原料を得た。なお、各副成分の添加量は、主成分である  $BaTiO_3$   $100$  モルに対して、表1に示す量とした。

【0080】

なお、表1に示す量は、複合酸化物(第1副成分)または各酸化物(第1～第5副成分)換算の量である。また、第3副成分である  $MgCO_3$  は、焼成後には、 $MgO$  として誘電体磁器組成物中に含有されることとなる。

【0081】

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、可塑剤としてのジブチルフタレート(DOP)： $5$  重量部と、溶媒としてのアルコール： $100$  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。

【0082】

また、 $Ni$  粒子： $44.6$  重量%と、テルピネオール： $52$  重量%と、エチルセルロース： $3$  重量%と、ベンゾトリアゾール： $0.4$  重量%と、共材としての  $BaTiO_3$  粉末とを、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作製した。

【0083】

そして、上記にて作製した誘電体層用ペーストを用いて、PETフィルム上に、乾燥後の厚みが  $30\mu m$  となるようにグリーンシートを形成した。次いで、この上に内部電極層用ペーストを用いて、電極層を所定パターンで印刷した後、PETフィルムからシートを剥離し、電極層を有するグリーンシートを作製した。次いで、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、この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。

【0084】

次いで、得られた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条件にて行って、積層セラミック焼成体を得た。

【0085】

脱バインダ処理条件は、昇温速度： $25$  /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。

【0086】

焼成条件は、次の通りであった。まず第1の昇温速度  $200$  /時間にて  $900$  まで昇温し、2時間保持した。そして、第2の昇温速度  $400$  /時間にて再び加熱し、 $12$

10

20

30

40

50

200℃まで昇温し、2時間保持した。なお、雰囲気ガスは、加湿した $N_2 + H_2$ 混合ガスとし、酸素分圧が $1.0 \times 10^{-2}$  MPaとなるようにした。

【0087】

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、降温速度：200℃/時間、雰囲気ガス：加湿した $N_2$ ガス（酸素分圧： $7.5 \times 10^{-8} \sim 2.3 \times 10^{-7}$  MPa）とした。

【0088】

なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、ウェッターを用いた。

【0089】

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を得た。得られたコンデンサ試料のサイズは、 $3.2 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ であり、誘電体層の厚み $20 \mu\text{m}$ 、内部電極層の厚み $1.5 \mu\text{m}$ 、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は10とした。なお、本実施例では、表1に示すように、各副成分の添加量を変化させた複数の試料（実施例1～7、比較例1～10）を作製した。

【0090】

得られた各コンデンサ試料について、表面拡散粒子の形成率、表面拡散相の濃度測定を下記に示す方法で行った。次に、比誘電率（ $\epsilon$ ）、DCバイアス、電歪量および高温負荷寿命を下記に示す方法により測定した。

表面拡散粒子の形成率

【0091】

各積層セラミックコンデンサ試料を任意の箇所を研磨したサンプルをScanning TEM (STEM)で観察し、そこから50個以上の粒子を無作為に抽出した。次に、これらの粒子について、EDS（エネルギー分散型X線分光法）によるX線スペクトルから画像処理を施し、Zr、希土類元素、Mgについて元素マッピングを行い、目視にて、表面拡散粒子と、非拡散相構造を持つ粒子とを区別し、50個の粒子中における表面拡散粒子の割合を求めた。評価基準として60%以上を良好とした。結果を表1に示す。

表面拡散相における各元素の平均濃度

(1) 拡散相/非拡散相（表面拡散相20bと中心部20a）の境界

【0092】

拡散相/非拡散相の境界の測定方法は、次のようにして行った。得られた積層セラミックコンデンサの中央部を含む断面において、厚み約 $0.1 \mu\text{m}$ の薄片状の分析試料を作製した。この分析試料から、STEMを用いて無作為に50個以上の粒子を抽出し、さらにScanning TEM-EDX (STEM-EDX)によるX線スペクトルから画像処理を施し、拡散相部分と非拡散相部分を明瞭にした後、目視にて境界線を判断した。

(2) 拡散相の平均濃度

【0093】

上述した境界線判断工程(1)にて、拡散相/非拡散相の境界を求めた粒子において、図7に示すように、非拡散相（中心部20a）の周囲を均等に4等分する任意の点a, b, c, dを選択し、ac, bdを結ぶ直線を粒界まで延長した2本の直線に対し、粒界から結晶粒子の粒子径の10%中心方向に入った箇所と、結晶粒子の粒子径の10%拡散相/非拡散相の境界から粒界に向かった箇所を含んだ点および、それらの2点の中心を含む計12点におけるZr、R、Mgそれぞれの平均濃度を算出した。結果を表1に示す。

【0094】

また、これらの実施例1～7および比較例1～10におけるZr、R、Mgそれぞれの平均濃度を三角図に表した結果を図5に示す。

比誘電率  $\epsilon$

【0095】

コンデンサ試料に対し、25℃において、デジタルLCRメータ（YHP社製4284A）にて、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧）1Vrmsの信号を入力し、静

10

20

30

40

50

電容量 $C$ を測定した。そして、比誘電率 $\epsilon$ （単位なし）を、誘電体層の厚みと、有効電極面積と、測定の結果得られた静電容量 $C$ とに基づき算出した。本実施例では、10個のコンデンサ試料を用いて算出した値の平均値を比誘電率とした。比誘電率は高いほうが好ましく、800以上を良好とした。結果を表1に示す。

#### DCバイアス特性

##### 【0096】

コンデンサ試料に対し、25℃にて、10V/ $\mu\text{m}$ の電界下で直流電圧の印可状態に保持し、デジタルLCRメータ（YHP社製4284A）にて、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧）1Vrmsの条件で静電容量を測定し、基準温度25℃における静電容量に対する変化率を算出した。本実施例では、-45%以上を良好とした。結果を表1

10

#### 高温負荷寿命

##### 【0097】

コンデンサ試料に対し、200℃にて、40V/ $\mu\text{m}$ の電界下で直流電圧の印加状態に保持し、寿命時間を測定することにより、高温負荷寿命を評価した。本実施例においては、印加開始から絶縁抵抗が一桁落ちるまでの時間を寿命と定義した。また、この高温負荷寿命は、10個のコンデンサ試料について行った。評価基準は、10時間以上を良好とした。結果を表1に示す。

#### 電圧印加による電歪量

##### 【0098】

まず、コンデンサ試料を、所定パターンの電極がプリントしてあるガラスエポキシ基板にハンダ付けすることにより固定した。次いで、基板に固定したコンデンサ試料に対して、AC:10Vrms/ $\mu\text{m}$ 、周波数3kHzの条件で電圧を印加し、電圧印加時におけるコンデンサ試料表面の振動幅を測定し、これを電歪量とした。なお、コンデンサ試料表面の振動幅の測定には、レーザードップラー振動計を使用した。また、本実施例では、10個のコンデンサ試料を用いて測定した値の平均値を電歪量とした。電歪量は低いほうが好ましく、本実施例では、35ppm以下を良好とした。結果を表1に示す。

20

#### 実施例8～12

##### 【0099】

表2に示すように、希土類（R）の種類を代えると共に、主成分であるBaTiO<sub>3</sub> : 100モルに対して、BaZrO<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、MnOおよびSiO<sub>2</sub>を、それぞれ10モル、5モル、5.5モル、1.0モル、3.0モル添加した以外は、実施例1と同様にして、実施例8～12に係るコンデンサ試料を作製し、それらについて、表面拡散粒子の形成率、表面拡散相の濃度測定を、実施例1と同様に行った。次に、比誘電率（ $\epsilon$ ）、DCバイアス、電歪量および高温負荷寿命を、実施例1と同様にして測定した。結果を表2に示す。

30

#### 実施例13～14、比較例11～12

##### 【0100】

表3に示すように、主成分としての(BaO)・TiO<sub>2</sub>における $\epsilon$ の値を変化させた以外は、実施例11と同様にして、実施例13～14および比較例11～12に係るコンデンサ試料を作製し、それらについて、表面拡散粒子の形成率、表面拡散相の濃度測定を、実施例11と同様に行った。次に、比誘電率（ $\epsilon$ ）、DCバイアス、電歪量および高温負荷寿命を、実施例11と同様にして測定した。結果を表3に示す。

40

#### 実施例15～16、比較例13

##### 【0101】

表4に示すように、仮焼き温度を変化させた以外は、実施例11と同様にして、実施例15～17および比較例13に係るコンデンサ試料を作製し、それらについて、表面拡散粒子の形成率、表面拡散相の濃度測定を、実施例11と同様に行った。次に、比誘電率（ $\epsilon$ ）、DCバイアス、電歪量および高温負荷寿命を、実施例11と同様にして測定した。結果を表4に示す。

50

実施例 17 ~ 19、比較例 14 ~ 15

## 【0102】

表5に示すように、焼成保持時間を変化させた以外は、実施例11と同様にして、実施例17~19および比較例14、15に係るコンデンサ試料を作製し、それらについて、表面拡散粒子の形成率、表面拡散相の濃度測定を、実施例11と同様に行った。次に、比誘電率( $\epsilon_s$ )、DCバイアス、電歪量および高温負荷寿命を、実施例11と同様にして測定した。結果を表5に示す。

評価1

## 【0103】

表1における比較例1および2に示すように、 $BaZrO_3$  量が13mol%超だと表面拡散成分の中心部への拡散が進行するため表面拡散粒子形成率が低下し、比誘電率が低下する。一方、9mol%未満だとDCバイアス特性と電歪特性が悪化し、高温負荷寿命も低下する。また、 $BaZrO_3$  量が13mol%超、9mol%未満だと拡散相(表面拡散相20b)の添加物濃度も規定からはずれず。したがって、 $BaZrO_3$  のより好ましい添加量は、10~13mol%であることが確認された。

10

## 【0104】

比較例3および4に示すように、希土類元素が5.5mol%超だと比誘電率が低下し、4.5mol%未満だとDCバイアス特性と電歪特性が悪化し、高温負荷寿命が低下する。希土類元素の添加量が下限値を下回ると、拡散相の添加物濃度も規定値からはずれず。したがって、希土類元素のより好ましい添加量は、4.75~5.5mol%であることが確認された。

20

## 【0105】

比較例5および6に示すように、MgO量が5.7mol%超だと比誘電率が低下し、2.7mol%未満だと電歪特性が悪化し、高温負荷寿命が低下する。Mg量が規定値からはずれずると、拡散相における添加物濃度も規定値からはずれず。したがって、Mg酸化物のより好ましい添加量は4.0~5.7mol%であることが確認された。

## 【0106】

比較例7および8に示すように、拡散相の添加物濃度が規定値に入っているにもかかわらず、Si酸化物の量が3.9mol%超だとDCバイアス、電歪特性が悪化し、高温負荷寿命も低下する。Si酸化物の量が3mol%未満だと比誘電率が低下する。

30

## 【0107】

比較例9および10に示すように、拡散相の添加物濃度が規定値に入っているにもかかわらず、Mn酸化物の量が1.5mol%超では比誘電率の低下が観察され、0.5mol%未満では、比誘電率と高温負荷寿命が低下する。したがって、Mn酸化物のより好ましい添加量は0.5~1.5mol%であることが確認された。

## 【0108】

また、実施例1~7では、図5に示すように、拡散相の添加物濃度が規定値(A, B, Cで囲まれた三角形の内部)に入り、表1に示すように、比誘電率( $\epsilon_s$ )、DCバイアス、電歪量および高温負荷寿命が全て規定値を満足することが確認された。

40

評価2

## 【0109】

表2に示すように、希土類の種類を変えても、実施例1~7と同様な結果が得られることが確認された。

評価3

## 【0110】

表3の実施例13および14に示すように、主成分の $(BaO)_{1.000}TiO_2$  の  $1.000 \sim 1.006$  の範囲では、所望とする電気特性を得られることが確認された。比較例11より、主成分の $(BaO)_{1.000}TiO_2$  の  $1.000$  より小さい場合、表面拡散組成の中心部への拡散が進行するため、表面拡散相の組成が規定する範囲に入っているにもかかわらず、比誘電率が低下することが確認された。さらに、比較例12より、主成分

50

の (BaO) TiO<sub>2</sub> の が 1.006 より大きい場合、拡散相濃度比率は所望の範囲に入らなくなり、電歪量及びDCバイアルが期待値を満足しないことが確認された。

評価 4

【0111】

表 4 に示す実施例 15 ~ 17 より、副成分の仮焼温度が 800 から 1,200 においては、目的とする電気特性が得られることが分かった。また、比較例 13 より、副成分の仮焼温度が 1200 を超えると、誘電体磁器組成物中における副成分の偏析が増加し、拡散相濃度比率が所望の範囲に入らなくなり、DC - Bias 特性、電歪特性、高温負荷寿命が悪化する。

評価 5

【0112】

表 5 に示す実施例 17 ~ 19 より、焼成温度保持時間が 1.0 ~ 4.0 の間において、目的とする電気特性が得られた。また、比較例 14 より、焼成温度保持時間が 1.0 時間未満になると、焼結が充分に進まず、拡散相領域が狭くなると考えられる。そのため、表 5 に示すように、添加量の多い Zr の濃度が高くなり、拡散相濃度比率が所望の範囲にはいらなくなり、電歪特性が低下し、高温負荷寿命が低下することが確認された。また、比較例 15 のように、焼成温度保持時間が長すぎると、表面拡散粒子の形成割合が低下し、比誘電率が低下することが確認された。

【0113】

【 表 1 】

表1

	副成分組成[mol%]					拡散相濃度比率[atom%]			表面拡散粒子形成率 [%]	比誘電率 [-]	DC Bias [%]	電歪変位量 [ppm]	高温負荷寿命 [h]
	第1	第2	第3	第5	第4	第1	第2	第3					
	BaZrO <sub>3</sub>	R酸化物	Mg酸化物	Si酸化物	Mn酸化物	Zr	R	Mg					
実施例1	13	5	3	3.5	1	60.0	30.0	10.0	60	883	-40.2	32	15.3
実施例2	9	5	5	3.3	1.3	45.0	30.0	25.0	72	829	-36.5	30	17.4
実施例3	10	5.5	4	3.2	1.5	45.0	45.0	10.0	68	811	-34.9	29	16.5
実施例4	10	5	4.5	3.1	0.5	51.5	30.8	17.7	65	842	-37.7	31	21.4
実施例5	12	4.5	4.7	3	0.6	52.8	35.8	11.3	78	849	-37.5	35	23.7
実施例6	10	4.6	5.7	3.8	0.7	46.9	31.7	21.4	66	808	-34.6	32	13.2
実施例7	13	5.5	2.7	3.9	0.8	56.2	32.7	11.1	63	836	-35.4	27	18.8
比較例1	14	4.5	5	3.3	1	58.2	26	15.8	56	779	-33.9	22	21.8
比較例2	8	4.5	4	3.3	1	40	39.1	20.9	78	997	-45.7	43	9.8
比較例3	11	6	4	3.7	0.9	47.5	39.4	13.1	63	717	-33.2	24	13.8
比較例4	11	4	3	3.7	0.9	54.6	37.2	8.2	73	1070	-49.1	47	7.8
比較例5	10	5	6	3.2	0.8	41	32.7	26.3	62	730	-30.9	29	12.9
比較例6	10	5.5	2.5	3.2	0.8	47.1	44.2	8.7	69	923	-43.9	36	9.2
比較例7	11	5.2	4	5	1.1	48.7	36.3	15	63	997	-46.5	39	9.1
比較例8	11	5.2	4.5	2.5	1.1	48.1	35.1	16.8	64	701	-31.3	30	13.5
比較例9	12	5	4.5	3.5	1.7	49.8	34.1	16.1	62	763	-36.5	32	12.8
比較例10	12	5.5	4	3	0.3	50	36.6	13.4	64	784	-33.4	33	5.8

【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

【 附 2 】

表2 希土類元素の種類による特性

実施例	R	拡散相濃度比率[atom%]			表面拡散 粒子形成 率[%]	比誘電率 [-]	DC Bias [%]	電歪 変位置 [ppm]	高温負 荷寿命 [h]
		第1	第2	第3					
		Zr	R	Mg					
実施例8	Tb	52.6	29.8	17.5	66	885	-41.0	32	24.3
実施例9	Eu	53.3	30.0	16.7	64	881	-39.6	32	24.2
実施例10	Y	59.4	26.1	14.5	63	876	-42.4	35	23.4
実施例11	Gd	45.8	35.6	18.6	67	874	-44.2	35	24.2
実施例12	Ce	52.8	32.1	15.1	65	889	-41.8	34	23.5

【 0 1 1 5 】

10

20

30

【 表 3 】

表3 主成分のBa/Ti比率

実施例	$\alpha$	拡散相濃度比率[atôm%]			表面拡散 粒子形成 率[%]	比誘電率 [-]	DC Bias [%]	電歪 変位量 [ppm]	高温負 荷寿命 [h]
		第1 Zr	第2 R	第3 Mg					
実施例13	1.000	52.6	29.8	17.5	66	885	-41.0	32	24.3
実施例14	1.006	53.3	30.0	16.7	64	881	-39.6	32	24.2
比較例11	0.996	48.1	33.3	18.5	58	721	-34.8	29	13.7
比較例12	1.010	44.0	29.0	27.0	69	935	-43.2	41	15.4

【 0 1 1 6 】

10

20

30

【 表 4 】

表4 仮焼温度の影響

実施例	仮焼温度 [°C]	拡散相濃度比率[atom%]			表面拡散 粒子形成 率[%]	比誘電率 [-]	DC Bias [%]	電圧 変位量 [ppm]	高温負 荷寿命 [h]
		第1	第2	第3					
		Zr	R	Mg					
実施例15	800	54.1	27.9	18.0	64	854	-35.5	28	14.4
実施例16	1000	50.7	30.4	18.8	63	866	-34.4	33	14.8
実施例17	1200	47.3	33.8	18.9	64	873	-34.7	35	13.2
比較例13	1300	44.0	47.0	9.0	70	923	-45.9	41	7.9

【 0 1 1 7 】

10

20

30

【表 5】

実施例	焼成保持時間 [h]	拡散相濃度比率 [atom%]			表面拡散粒子形成率 [%]	比誘電率 [-]	DC Bias [%]	電歪変位置 [ppm]	高温負荷寿命 [h]
		第1 Zr	第2 R	第3 Mg					
比較例14	0.5	62.0	29.0	9.0	77	905	-43.6	38	8.7
実施例17	1.0	49.1	31.6	19.3	66	902	-44.3	34	11.1
実施例18	2.0	53.3	29.3	17.3	63	889	-42.2	33	15.3
実施例19	4.0	54.0	31.7	14.3	61	812	-39.8	32	17.8
比較例15	8.0	50.0	31.8	18.2	45	720	-31.0	31	17.1

表5 焼成保持時間

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【0118】

【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は本発明の一実施形態に係る表面拡散粒子の模式図である。

【図3】図3(A)は表面拡散粒子の形成率が60%以上の場合の模式図、図3(B)は表面拡散粒子の形成率が60%未満の場合の模式図である。

【図4】図4は表面拡散粒子におけるMg, Zr, 希土類元素の濃度分布を示す概略図である。

40

【図5】図5は本発明の実施例および比較例に係る表面拡散粒子の表面拡散相におけるMg, Zr, 希土類元素の平均濃度を示す三角図である。

【図6】図6は本発明の一実施形態に係る表面拡散粒子における中心部と拡散相とを区別する方法を説明するための模式図である。

【図7】図7は表面拡散粒子の表面拡散相におけるMg, Zr, 希土類元素の平均濃度を求めるための測定点を示す模式図である。

【符号の説明】

【0119】

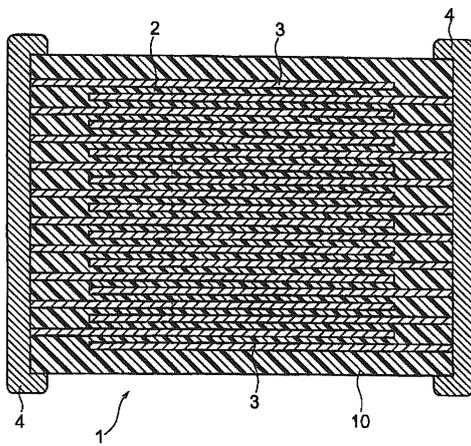
1... 積層セラミックコンデンサ

50

- 10 ... コンデンサ素子本体
- 2 ... 誘電体層
- 20, 200 ... 表面拡散粒子
- 20a ... 中心部
- 20b ... 拡散相
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極

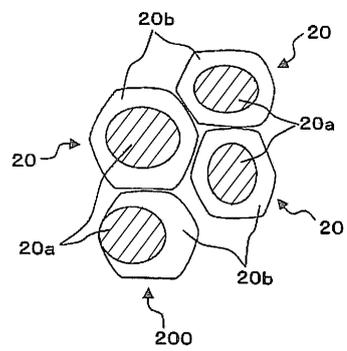
【図1】

図1

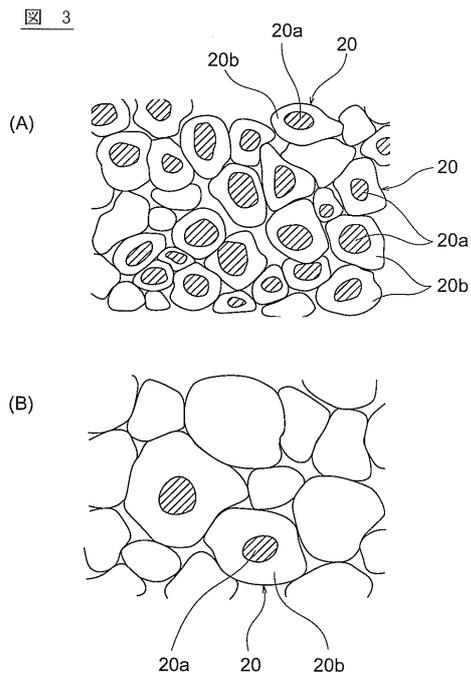


【図2】

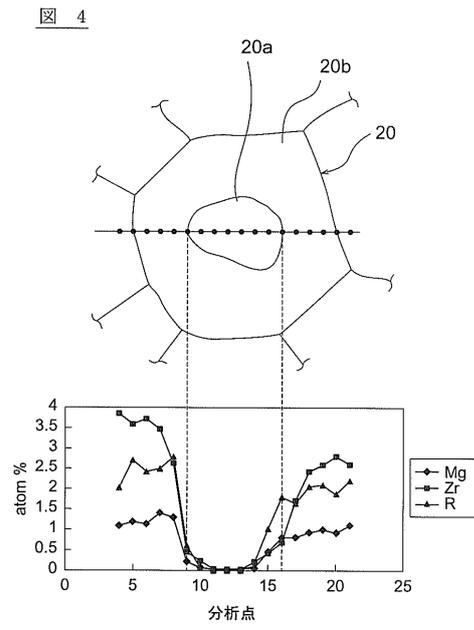
図2



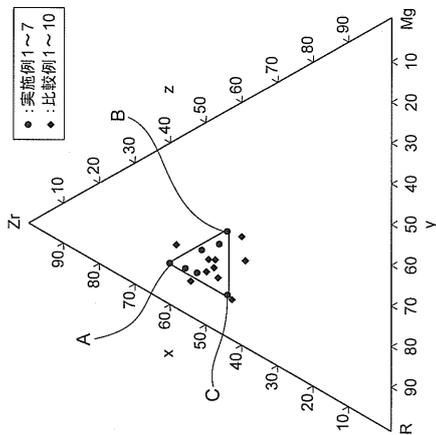
【 図 3 】



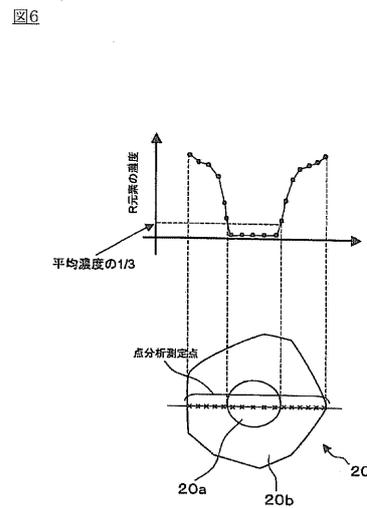
【 図 4 】



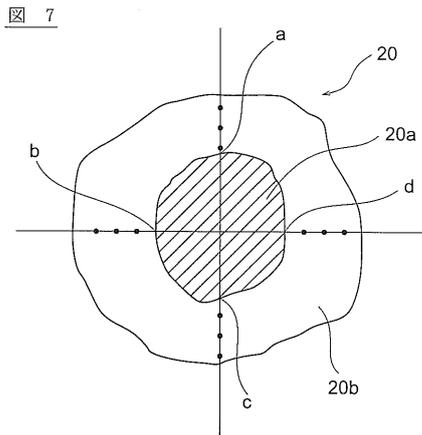
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 櫻井 弾  
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 田村 昌之  
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 藤代 佳

- (56)参考文献 特開2004-345927(JP,A)  
特開平11-322416(JP,A)  
特開平11-092220(JP,A)  
特開2006-199563(JP,A)  
特開2008-247657(JP,A)  
特開平3-112861(JP,A)  
特開2002-50536(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C04B35/46
  - H01B3/12
  - H01G4/12
  - H01G4/30