

(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2011-155123

(P2011-155123A)

(43) 公開日 平成23年8月11日(2011.8.11)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------------|-------------|
| HO 1 G 4/12 (2006.01) | HO 1 G 4/12 3 5 8 | 4 G 0 3 1 |
| CO 4 B 35/468 (2006.01) | CO 4 B 35/46 D | 5 E 0 0 1 |
| HO 1 G 4/30 (2006.01) | HO 1 G 4/30 3 0 1 E | 5 E 0 8 2 |
| HO 1 B 3/12 (2006.01) | HO 1 B 3/12 3 0 3 | 5 G 3 0 3 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2010-15431 (P2010-15431)
 (22) 出願日 平成22年1月27日 (2010.1.27)

(71) 出願人 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 (72) 発明者 尾崎 哲明
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 山口 勝義
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 井澤 一欽
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 Fターム(参考) 4G031 AA03 AA06 AA07 AA08 AA11
 AA19 BA09 CA01 CA04
 5E001 AB03 AE02 AE03 AE04
 最終頁に続く

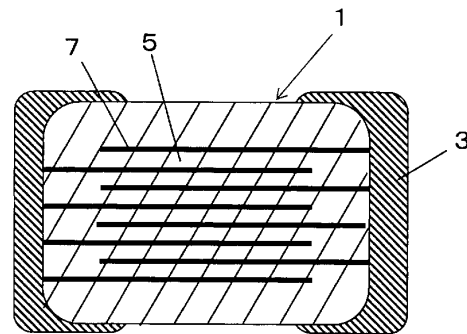
(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 低歪性を有するとともに、高温に保持したときの絶縁抵抗の変化率が小さく、高温負荷寿命に優れた積層セラミックコンデンサを提供する。

【解決手段】 誘電体層5が、イットリウム、マンガン、マグネシウム、イッテルビウムと、ディスプロシウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)とを含有するとともに、チタン酸バリウムを主成分とする結晶相を主たる結晶相とし、該結晶相が立方晶系を主体とする結晶構造を有する結晶粒子により構成されているとともに、前記希土類元素が固溶した(Y b · RE)₂ T i O₅ 相を含有する誘電体磁器からなる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

誘電体層と内部電極層とが交互に積層されたコンデンサ本体と、該コンデンサ本体の前記内部電極層が露出した端面に設けられた外部電極とを有する積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体層が、イットリウム、マンガン、マグネシウム、イッテルビウムと、ディスプロシウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)とを含有するとともに、チタン酸バリウムを主成分とする結晶相を主たる結晶相とし、該結晶相が立方晶系を主体とする結晶構造を有する結晶粒子により構成されているとともに、前記希土類元素が固溶した(Y b · R E)₂ T i O₅ 相を含有する誘電体磁器からなることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

10

【請求項 2】

前記誘電体層の X 線回折分析のリートベルト法解析において、バリウム 1 モルに対する前記(Y b · R E)₂ T i O₅ 相の含有量が 0 . 0 0 1 6 モル以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 3】

前記結晶粒子の平均粒径が 0 . 0 7 ~ 0 . 2 6 μ m であることを特徴とする請求項 2 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 4】

前記結晶粒子の平均粒径が 0 . 0 8 ~ 0 . 2 2 μ m であるとともに、前記積層セラミックコンデンサを酸に溶解させて求められる元素の含有量が、バリウム 1 モルに対して、前記イットリウムが Y O₃ /₂ 換算で 0 . 0 0 1 4 ~ 0 . 0 3 モル、前記マンガンが M n O 換算で 0 . 0 0 0 2 ~ 0 . 0 4 5 モル、前記マグネシウムが M g O 換算で 0 . 0 0 7 5 ~ 0 . 0 4 モル、前記イッテルビウムが Y b O₃ /₂ 換算で 0 . 0 2 5 ~ 0 . 1 4 モル、前記希土類元素(R E) が 0 . 0 0 6 ~ 0 . 0 5 モルであり、かつ前記誘電体層の X 線回折分析のリートベルト法解析において、バリウム 1 モルに対する前記(Y b · R E)₂ T i O₅ 相の含有量が 0 . 0 0 2 4 ~ 0 . 0 0 8 モルであることを特徴とする請求項 3 に記載の積層セラミックコンデンサ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、チタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子によって構成され、低電歪の積層セラミックコンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、モバイルコンピュータや携帯電話をはじめとするデジタル方式の電子機器の普及が目覚ましく、近い将来、地上デジタル放送が全国に展開されようとしている。地上デジタル放送用の受信機であるデジタル方式の電子機器として液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどがあるが、これらデジタル方式の電子機器には多くの L S I が用いられている。

40

【0003】

そのため、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなど、これらデジタル方式の電子機器を構成する電源回路にはバイパス用のコンデンサが数多く実装されているが、このようなコンデンサとして好適なものとして、本出願人は、チタン酸バリウムを主成分とし、主な添加剤として Y b を含む結晶粒子によって構成される低電歪の誘電体磁器を誘電体層として持つ積層セラミックコンデンサを提案した(例えば、特許文献 1 を参照)。この積層セラミックコンデンサに用いられる誘電体磁器は、室温における比誘電率が 2 0 0 ~ 1 0 0 0 であり、かつ分極電荷が 4 0 n C / c m² 以下と電歪性の小さいものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 3 6 8 4 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

ところが、特許文献 1 に開示された誘電体磁器を用いて積層セラミックコンデンサを製作した場合には、上述したように、低電歪の特性を有するものの、高温に保持したときの絶縁抵抗の変化率（低下）が大きく、高温負荷寿命を満足しないという問題があった。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明は、低歪性を有するとともに、高温に保持したときの絶縁抵抗の変化率が小さく、高温負荷寿命に優れた積層セラミックコンデンサを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体層と複数の内部電極層とが交互に積層されたコンデンサ本体と、該コンデンサ本体の前記内部電極層が露出した端面に設けられた外部電極とを有する積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体層が、イットリウム、マンガン、マグネシウム、イッテルビウムと、ディスプレイシウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも 1 種の希土類元素（RE）とを含有するとともに、チタン酸バリウムを主成分とする結晶相を主たる結晶相とし、該結晶相が立方晶系を主体とする結晶構造を有する結晶粒子により構成されているとともに、前記希土類元素が固溶した $(Yb \cdot RE)_2 TiO_5$ 相を含有する誘電体磁器からなることを特徴とする。

20

【 0 0 0 8 】

上記積層セラミックコンデンサでは、前記誘電体層の X 線回折分析のリートベルト法解析において、バリウム 1 モルに対する前記 $(Yb \cdot RE)_2 TiO_5$ 相の含有量が 0 . 0 0 1 6 モル以上であることが望ましい。

【 0 0 0 9 】

上記積層セラミックコンデンサでは、前記結晶粒子の平均粒径が 0 . 0 7 ~ 0 . 2 6 μ m であることが望ましい。

【 0 0 1 0 】

上記積層セラミックコンデンサでは、前記結晶粒子の平均粒径が 0 . 0 8 ~ 0 . 2 2 μ m であるとともに、前記積層セラミックコンデンサを酸に溶解させて求められる元素の含有量が、バリウム 1 モルに対して、前記イットリウムが $YO_{3/2}$ 換算で 0 . 0 0 1 4 ~ 0 . 0 3 モル、前記マンガンが MnO 換算で 0 . 0 0 0 2 ~ 0 . 0 4 5 モル、前記マグネシウムが MgO 換算で 0 . 0 0 7 5 ~ 0 . 0 4 モル、前記イッテルビウムが $YbO_{3/2}$ 換算で 0 . 0 2 5 ~ 0 . 1 4 モル、前記希土類元素（RE）が 0 . 0 0 6 ~ 0 . 0 5 モルであり、かつ前記誘電体層の X 線回折分析のリートベルト法解析において、バリウム 1 モルに対する前記 $(Yb \cdot RE)_2 TiO_5$ 相の含有量が 0 . 0 0 2 4 ~ 0 . 0 0 8 モルであることが望ましい。

30

【発明の効果】

40

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、低歪性を有するとともに、高温に保持したときの絶縁抵抗の変化率が小さく、高温負荷寿命に優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】本発明の積層セラミックコンデンサの例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明の積層セラミックコンデンサについて、図 1 の概略断面図をもとに詳細に説明する。図 1 は、本発明の積層セラミックコンデンサの一例を示す概略断面図である。

50

【 0 0 1 4 】

この実施形態の積層セラミックコンデンサは、コンデンサ本体 1 の両端部に外部電極 3 が形成されている。外部電極 3 は、例えば、Cu もしくは Cu と Ni の合金ペーストを焼き付けて形成されている。

【 0 0 1 5 】

コンデンサ本体 1 は、誘電体磁器からなる複数の誘電体層 5 と複数の内部電極層 7 とが交互に積層され構成されている。図 1 では誘電体層 5 と内部電極層 7 との積層状態を単純化して示しているが、この実施形態の積層セラミックコンデンサは誘電体層 5 と内部電極層 7 とが数百層にも及ぶ積層体となっている。

【 0 0 1 6 】

誘電体磁器からなる誘電体層 5 は、結晶粒子と粒界相とから構成されており、その厚みは $10\ \mu\text{m}$ 以下、特に、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が望ましく、これにより積層セラミックコンデンサを小型、高容量化することが可能となる。なお、誘電体層 5 の厚みが $2\ \mu\text{m}$ 以上であると、静電容量のばらつきを小さくでき、また容量温度特性を安定化させることが可能になる。

【 0 0 1 7 】

内部電極層 7 は、高積層化しても製造コストを抑制できるという点で、ニッケル (Ni) や銅 (Cu) などの卑金属が望ましく、特に、この実施形態における誘電体層 5 との同時焼成が図れるという点でニッケル (Ni) がより望ましい。

【 0 0 1 8 】

この実施形態の積層セラミックコンデンサは、誘電体層 5 を構成する誘電体磁器が、チタン酸バリウムを主成分とする結晶相を主たる結晶相とし、該結晶相が立方晶系を主体とする結晶構造を有する結晶粒子により構成されている。また、この誘電体層 5 は、イットリウム、マンガン、マグネシウム、イッテルビウムと、ディスプロシウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも 1 種の希土類元素 (RE) とを含有する誘電体磁器からなる。さらに、この誘電体層 5 は、希土類元素が固溶した $(\text{Yb} \cdot \text{RE})_2 \text{TiO}_5$ 相を含有する誘電体磁器からなる。

【 0 0 1 9 】

積層セラミックコンデンサが、上記成分を有し、結晶構造が立方晶系を主体とするものであり、また、誘電体磁器中に $(\text{Yb} \cdot \text{RE})_2 \text{TiO}_5$ 相を含有するものであると、高温での絶縁抵抗の変化率が -95% 以内となり、高い高温負荷寿命に優れた低電歪特性を有する積層セラミックコンデンサとすることができる。

【 0 0 2 0 】

ここで、高温での絶縁抵抗の変化率は、積層セラミックコンデンサを温度 125°C に保持したときの、1 分以内の絶縁抵抗を R_0 、同温度で 10 時間経過時の絶縁抵抗を R_1 としたときに、次式： $(R_1 - R_0) / R_0 \times 100 (\%)$ で表される値である。

【 0 0 2 1 】

すなわち、この実施形態の積層セラミックコンデンサでは、誘電体層 5 が、チタン酸バリウムに、イットリウム、マンガン、マグネシウム、イッテルビウムと、ディスプロシウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも 1 種の希土類元素 (RE) とを固溶させて、立方晶系を主体とする結晶相により構成されるものであるが、その結晶相とともに、誘電体磁器中に所定量の $(\text{Yb} \cdot \text{RE})_2 \text{TiO}_5$ 相が共存する。

【 0 0 2 2 】

つまり、チタン酸バリウムに対して、イットリウム、マンガンおよびマグネシウムを含有させて、これにイッテルビウムを固溶させると、誘電特性として、低歪性 (分極電荷 (電圧 $0\ \text{V}$ における残留分極) が小さい) を示すものとなるが、このような誘電体磁器に、さらに、ディスプロシウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも 1 種の希土類元素 (RE) を固溶させて、イッテルビウムとディスプロシウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも 1 種の希土類元素 (RE) とチタン酸バリウムに含まれるチタン成分とから特定の複合酸化物を $(\text{Yb} \cdot \text{RE})_2 \text{TiO}_5$ 相として誘電体磁器中に主結晶相とともに共存させた場合には、高温での絶縁抵抗の変化率を小さくする

10

20

30

40

50

ことができるのである。

【0023】

ここで、チタン酸バリウムを主成分とする結晶相を主結晶相とし、この主結晶相が立方晶系を主体とする結晶構造を有するとは、X線回折により求められる結晶構造として、 $2\theta = 97^\circ \sim 104^\circ$ の範囲（面指数（400））にピークを有しているものことであり、ペロブスカイト型結晶構造の面指数（400）のピークが分離していない程度の状態を示すものをいう。

【0024】

この実施形態の積層セラミックコンデンサでは、誘電体層5のX線回折分析のリートベルト法解析におけるバリウム1モルに対する $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相の含有量が0.0016モル以上であることが望ましい。誘電体層5のX線回折分析のリートベルト法解析におけるバリウム1モルに対する $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相の含有量が0.0016モル以上であると、高温での絶縁抵抗の変化率を-91%以内にする事ができ、さらに高い高温負荷寿命に優れた低電歪特性の積層セラミックコンデンサとすることができる。

10

【0025】

この実施形態の積層セラミックコンデンサでは、結晶粒子の平均粒径が $0.07 \sim 0.26 \mu m$ であることが望ましい。この実施形態の積層セラミックコンデンサにおいて、結晶粒子を特定の範囲にすると、室温（25℃）における比誘電率を720以上、分極電荷を $36 nC/cm^2$ 以下と低歪性の積層セラミックコンデンサとしての誘電特性をさらに高めることができるとともに、高温での絶縁抵抗の変化率を-89%以内にする事ができ、さらに、温度：140℃、直流電圧：150V、保持時間：20時間の条件の高温負荷寿命を満足させることができる。

20

【0026】

この実施形態の積層セラミックコンデンサでは、誘電体層5を構成する結晶粒子の平均粒径が $0.08 \sim 0.22 \mu m$ であるとともに、積層セラミックコンデンサを酸に溶解させて求められる元素の含有量が、バリウム1モルに対して、前記イットリウムが YO_3 換算で $0.0014 \sim 0.03$ モル、前記マンガンが MnO 換算で $0.0002 \sim 0.045$ モル、前記マグネシウムが MgO 換算で $0.0075 \sim 0.04$ モル、前記イッテルビウムが YbO_3 換算で $0.025 \sim 0.14$ モル、前記希土類元素（RE）が $0.006 \sim 0.05$ モルであり、かつ前記誘電体層のX線回折分析のリートベルト法解析において、バリウム1モルに対する前記 $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相の含有量が $0.0024 \sim 0.008$ モルであることが望ましい。誘電体磁器の組成と、結晶粒子の平均粒径およびバリウム1モルに対する $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相の含有量を上記範囲とすると、室温（25℃）における比誘電率を795以上、分極電荷を $28 nC/cm^2$ 以下、高温での絶縁抵抗の変化率を-88%以内にする事ができるとともに、温度：140℃、直流電圧：150V、保持時間：20時間の条件の高温負荷寿命を満足させることができる。

30

【0027】

なお、積層セラミックコンデンサを溶解させるために用いる酸としては、誘電体磁器を溶解することができるものであれば良く、塩酸、硝酸、硫酸、あるいは、硼酸および炭酸ナトリウムを含む塩酸の溶液等が好適である。

40

【0028】

また、誘電体層5のX線回折分析のリートベルト法解析は、以下に示す方法で行う。まず、積層セラミックコンデンサを粉碎し、粉碎した誘電体磁器についてX線回折（PANalytical社製 X'Pert PRO $2\theta = 10 \sim 120^\circ$ 、Cu-K α 1、出力45kV 40mA）を用いて結晶相の同定を行う。結晶相の定量は、リートベルト法による解析により精密に解析できる。リートベルト法は、解析ソフトRIETANにより解析を行う。ここで、結晶構造モデルとしては、例えば、以下に示す化合物および金属のモデルをそれぞれ用いる。そのモデルは、 $BaTiO_3$ （tetragonal：P4mm, No. 99）、 Ni （cubic：Fm-3m, No. 225）、 Yb_2O_3 （cu

50

b i c : I a - 3、N o . 2 0 6)、 $Y b_2 T i O_5$ (c u b i c : F - 4 3 m、N o . 2 1 6)、 $M g O$ (c u b i c : F m - 3 m、N o . 2 2 5)、 $B a O$ (t e t r a g o n a l : P 4 / n m m、N o . 1 2 9)、 $B a_2 T i S i_2 O_8$ (c u b i c : t e t r a g o n a l : P 4 b n、N o . 1 0 0) である。解析にあたっては、 $Y b_2 T i O_5$ 相の結晶ピークを基準として、そのピークシフト量を元に、格子定数の変化が認められることを確認するとともに、結晶粒子の断面について、分析装置 (E D S) を備えた透過電子顕微鏡を用いて、結晶粒子中に含まれる元素として、 $Y b$ と $T i$ と、 $D y$ 、 $H o$ および $E r$ から選ばれる少なくとも1種の希土類元素 (R E) とを含んでいることを確認して、誘電体磁器中に含まれている結晶相が $(Y b \cdot R E)_2 T i O_5$ 相であることを同定する。

【 0 0 2 9 】

誘電体磁器中の結晶相を構成する結晶粒子の平均粒径は、以下の手順で測定する。まず、焼成後のコンデンサ本体1である試料の破断面を研磨する。この後、研磨した試料を走査型電子顕微鏡を用いて内部組織の写真を撮り、その写真上で結晶粒子が50~100個入る円を描き、円内および円周にかかった結晶粒子を選択する。次いで、各結晶粒子の輪郭を画像処理して、各結晶粒子の面積を求め、同じ面積をもつ円に置き換えたときの直径を算出し、その平均値より求める。

【 0 0 3 0 】

次に、本発明の積層セラミックコンデンサを製造する方法について説明する。

【 0 0 3 1 】

この実施形態の積層セラミックコンデンサを製造する際に用いる誘電体粉末としては、後述のチタン酸バリウムを主成分とし、これに所定の添加剤を加えて仮焼し、チタン酸バリウムに各種の添加剤を固溶させた仮焼粉末と、他の添加剤を加えたものを用いる。

【 0 0 3 2 】

誘電体粉末の元になる素原料粉末は、純度がいずれも99%以上の $B a C O_3$ 粉末、 $T i O_2$ 粉末、 $Y_2 O_3$ 粉末、 $M n C O_3$ 粉末、 $Y b_2 O_3$ 粉末、 $D y_2 O_3$ 粉末、 $H o_2 O_3$ 粉末、および $E r_2 O_3$ 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素 (R E) の酸化物を用いる。これらの素原料粉末を、チタン酸バリウムを構成するバリウム1モルに対して、 $T i O_2$ 粉末を0.97~0.99モル、 $Y_2 O_3$ 粉末を $Y O_3 / 2$ 換算で0.0004~0.06モル、 $M n C O_3$ 粉末を0.001~0.05モル、 $Y b_2 O_3$ 粉末を $Y b O_3 / 2$ 換算で0.0001~0.120モル、 $D y_2 O_3$ 粉末、 $H o_2 O_3$ 粉末、および $E r_2 O_3$ 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素 (R E) の酸化物を0.005~0.04モルの割合でそれぞれ配合して得られる。

【 0 0 3 3 】

ただし、本発明においては、上述した $Y b_2 O_3$ の含有量のうち、一部の量 (半分程度) は仮焼粉末を調製する際に先に添加し、残りの $Y b_2 O_3$ は得られた仮焼粉末に対して添加して仮焼粉末中において固溶していない $Y b_2 O_3$ を誘電体層5へ拡散させるようにする。

【 0 0 3 4 】

この場合、 $D y_2 O_3$ 粉末、 $H o_2 O_3$ 粉末、および $E r_2 O_3$ 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素 (R E) の酸化物も仮焼粉末に添加する。用いる $Y b_2 O_3$ 粉末、 $D y_2 O_3$ 粉末、 $H o_2 O_3$ 粉末、および $E r_2 O_3$ 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素 (R E) の酸化物は比表面積が7~30 m^2 / g 以上であるものが好ましい。比表面積が7~30 m^2 / g 以上の $Y b_2 O_3$ 粉末、 $D y_2 O_3$ 粉末、 $H o_2 O_3$ 粉末、および $E r_2 O_3$ 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素 (R E) の酸化物を用いるのは、比表面積の比較的大きい $Y b_2 O_3$ 粉末、 $D y_2 O_3$ 粉末、 $H o_2 O_3$ 粉末、および $E r_2 O_3$ 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素 (R E) の酸化物を添加して混合することにより、焼成時に $Y b_2 O_3$ ならびに $D y_2 O_3$ 粉末、 $H o_2 O_3$ 粉末および $E r_2 O_3$ 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素 (R E) の酸化物が誘電体磁器中に拡散して、誘電体層5を構成する誘電体磁器中において主成分を構成するチタンと反応して $(Y b \cdot R E)_2 T i O_5$ 相が生成しやすくなる。これにより積層セラミックコ

10

20

30

40

50

ンデンサにおける高温での絶縁抵抗の変化率を小さくすることができるのである。なお、MgO粉末は、仮焼粉末への分散性をよくするという理由から、比表面積が $5 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものを用いるのがよい。

【0035】

次に、上述した素原料粉末を湿式混合し、乾燥させた後、温度 $850 \sim 1100$ で仮焼し、次いで粉碎して仮焼粉末を得る。このときの仮焼粉末は、その結晶構造が立方晶系を主体とするものであり、また、平均粒径が $0.04 \sim 0.15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0036】

仮焼粉末の平均粒径は、後述するように、仮焼粉末を電子顕微鏡用試料台上に分散させて走査型電子顕微鏡により写真を撮り、その写真上で結晶粒子が $50 \sim 100$ 個入る円を描き、円内および円周にかかった結晶粒子を選択する。次に、その写真に映し出されている仮焼粉末の輪郭を画像処理して各粒子の面積を求め、同じ面積をもつ円に置き換えたときの直径を算出し、その平均値より求める。

【0037】

次いで、得られた仮焼粉末100質量部に対して、MgO粉末を $0.065 \sim 0.35$ 質量部の割合だけ添加して誘電体粉末を得る。このときMgO粉末と同時に Yb_2O_3 粉末 Dy_2O_3 粉末、 Ho_2O_3 粉末および Er_2O_3 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)の酸化物も添加する。この場合、仮焼粉末に添加する Yb_2O_3 粉末量は仮焼粉末を調製する際に用いた量によって変動するが、仮焼粉末を調製する際に先に添加した量が、用いる全量の半分程度であれば、仮焼粉末100質量部に対して、 $0.1 \sim 5$ 質量とするのがよい。

【0038】

本発明では、上述のように、仮焼粉末に対して、比表面積の比較的大きい Yb_2O_3 粉末 Dy_2O_3 粉末、 Ho_2O_3 粉末および Er_2O_3 粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)の酸化物を後添加して混合することにより、焼成時に Yb_2O_3 ならびに Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)の酸化物が誘電体磁器中に拡散して、誘電体磁器中において主成分を構成するチタンと反応して $(\text{Yb} \cdot \text{RE})_2\text{TiO}_5$ 相が生成しやすくなる。

【0039】

そして、この誘電体粉末をポリビニルブチラル樹脂などの有機樹脂やトルエンおよびアルコールなどの溶媒とともにボールミルなどを用いてセラミックスラリを調製し、次いで、セラミックスラリをドクターブレード法やダイコート法などのシート成形法を用いて基材上にセラミックグリーンシートを形成する。セラミックグリーンシートの厚みは誘電体層5の高容量化のための薄層化、高絶縁性を維持するという点で $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0040】

なお、この実施形態の積層セラミックコンデンサを製造するに際しては、所望の誘電特性を維持できる範囲であれば、焼結助剤としてガラス粉末を添加しても良い。その添加量は、仮焼粉末に、MgO粉末を加えた誘電体粉末の合計量100質量部に対して $0.5 \sim 4$ 質量部が好ましい。

【0041】

次に、得られたセラミックグリーンシートの主面上に内部電極ペーストを印刷して矩形の内部電極パターンを形成する。内部電極パターンとなる内部電極ペーストは、NiもしくはNiの合金粉末を主成分金属とし、これにセラミック粉末を混合し、有機バインダ、溶剤および分散剤を添加して調製する。内部電極ペースト中に添加するセラミック粉末としては、チタン酸バリウムを主体とする粉末を用いるのがよく、チタン酸バリウムを主体とする粉末としては、誘電体層5の誘電特性を損なわないという理由からチタン酸バリウム粉末もしくは誘電体粉末と同じ仮焼粉末を用いるのが好ましい。

【0042】

10

20

30

40

50

次に、内部電極パターンが形成されたセラミックグリーンシートを所望枚数重ねて、その上下に内部電極パターンを形成していないセラミックグリーンシートを複数枚、上下層が同様の枚数になるように重ねて仮積層体を形成する。仮積層体中における内部電極パターンは長寸方向に半パターンずつずらしてある。このような積層工法により切断後の積層体の端面に内部電極パターンが交互に露出されるように形成できる。

【0043】

なお、この実施形態における積層セラミックコンデンサは、セラミックグリーンシートの主面に内部電極パターンを予め形成した後に積層する工法の他に、セラミックグリーンシートを一旦下層側の基材に密着させた後に、内部電極パターンを印刷し、乾燥させ、印刷・乾燥された内部電極パターン上に、内部電極パターンを印刷していないセラミックグリーンシートを重ねて仮密着させ、セラミックグリーンシートの密着と内部電極パターンの印刷を逐次行う工法によっても形成できる。

10

【0044】

仮積層体を仮積層時の温度および圧力よりも高温、高圧の条件にてプレスを行い、セラミックグリーンシートと内部電極パターンとが強固に密着された積層体を形成する。

【0045】

次に、積層体を格子状に切断することにより内部電極パターンの端部が露出するコンデンサ本体成形体を形成する。

【0046】

次いで、得られたコンデンサ本体成形体を脱脂した後、焼成する。焼成は最高温度を1100～1200、保持時間を1～3時間とし、水素-窒素の雰囲気中にて行う。焼成をこのような条件で行うことにより、仮焼粉末に対して後添加した Yb_2O_3 ならびに Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 および Er_2O_3 から選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)の酸化物を誘電体層5へ拡散させることができ、誘電体層5を構成する誘電体磁器中に $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相が結晶の状態です定量含まれたコンデンサ本体1を得ることができる。

20

【0047】

この後、必要に応じて、900～1100の温度範囲で窒素雰囲気中での加熱処理を行う。なお、必要に応じてコンデンサ本体1の稜線部分の面取りを行うとともに、コンデンサ本体1の対向する端面から露出する内部電極層7を露出させるためにバレル研磨を施しても良い。

30

【0048】

次に、このコンデンサ本体1の対向する端部に、外部電極ペーストを塗布して焼付けることにより外部電極3を形成して積層セラミックコンデンサを得ることができる。また、場合によっては、外部電極3の表面に実装性を高めるためにメッキ膜を形成しても良い。

【0049】

すなわち、この実施形態の積層セラミックコンデンサでは、誘電体層5が、チタン酸バリウムに、イットリウム、マンガン、マグネシウム、イッテルビウムと、ディスプレイウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)とを固溶させて、立方晶系を主体とする結晶相により構成されるものである。また、誘電体磁器中に $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相を含有するようにしている。

40

【0050】

つまり、チタン酸バリウムに対して、イットリウム、マンガンおよびマグネシウムを所定量含有させると、室温(25)以上のキュリー温度を示し、比誘電率の温度係数が正の値を示す誘電特性を示す誘電体磁器となる。また、このような誘電特性を示す誘電体磁器に対して、さらにイッテルビウムと、ディスプレイウム、ホルミウムおよびエルビウムから選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)とを含有させた場合に、分極電荷を小さくすることができるのであるが、本発明は、これに加えて、誘電体磁器中に $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相を含有させることにより、高温において高い絶縁抵抗を長時間維持できる積層セラミックコンデンサを得ることができるのである。

50

【実施例】

【0051】

いずれも純度が99.9%のBaCO₃粉末、TiO₂粉末、Y₂O₃粉末、MnCO₃粉末およびYb₂O₃粉末を用意し、表1に示す割合で調合し混合粉末を調製した。表1に示す量は前記元素の酸化物換算量に相当する量である。

【0052】

次に、混合粉末を温度1000にて仮焼し、仮焼粉末を粉砕した。このとき粉砕した仮焼粉末の平均粒径は0.1μmとした。なお、仮焼粉末の平均粒径は、まず、粉砕した仮焼粉末を電子顕微鏡用試料台上に分散させて走査型電子顕微鏡により写真を撮り、その後、その写真上で仮焼粉末が50~100個入る円を描き、円内および円周にかかった仮焼粉末を選択した。そして、その写真に映し出されている仮焼粉末の輪郭を画像処理して各粒子の面積を求め、同じ面積をもつ円に置き換えたときの直径を算出し、その平均値より求めた。

10

【0053】

次に、仮焼粉末100質量部に対して、いずれも純度99.9%のMgO粉末、Yb₂O₃粉末、Dy₂O₃粉末、Ho₂O₃粉末、およびEr₂O₃粉末から選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)の酸化物粉末を表1に示す割合で添加した。Yb₂O₃粉末は表1に示す比表面積を有するものを用い、MgO粉末は比表面積が8m²/gのものを用いた。また、焼結助剤として、SiO₂を主成分とするガラス粉末(SiO₂:40~60モル%、BaO:10~30モル%、CaO:10~30モル%、Li₂O:5~15モル%)を添加した。ガラス粉末の添加量は、仮称粉末100質量部に対して3質量部とした。

20

【0054】

この後、Yb₂O₃粉末およびMgO粉末を加えた仮焼粉末とガラス粉末との混合粉末を、トルエンおよびアルコールの混合溶媒中に投入し、直径1mmのジルコニアボールを用いて湿式混合してセラミックスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚み13μmのセラミックグリーンシートを作製した。

【0055】

次に、このセラミックグリーンシートの上面にNiを主成分とする矩形の内部電極パターンを複数形成した。内部電極パターンを形成するための導体ペーストは、平均粒径が0.3μmのNi粉末100質量部に対して、微粉砕した仮焼粉末を添加したものを用いた。仮焼粉末の添加量は導体ペーストに用いる金属粉末を100質量部としたときに15質量部とした。

30

【0056】

次に、内部電極パターンを印刷したセラミックグリーンシートを100枚積層し、その上下面に内部電極パターンを印刷していないセラミックグリーンシートをそれぞれ20枚積層し、プレス機を用いて温度60、圧力10⁷Pa、時間10分の条件で密着させて積層体を作製し、しかる後、この積層体を、所定の寸法に切断してコンデンサ本体成形体を形成した。

【0057】

次に、コンデンサ本体成形体を大気中で脱バインダ処理した後、水素-窒素中、1150~1350で焼成した。作製したコンデンサ本体は、続いて、窒素雰囲気中1000で4時間再酸化処理を行った。このコンデンサ本体の大きさは3.1×1.5×1.5mm³、誘電体層の厚みは10μm、内部電極層の1層の有効面積は1.2mm²であった。なお、有効面積とは、コンデンサ本体の異なる端面にそれぞれ露出するように積層方向に交互に形成された内部電極層同士の重なる部分の面積のことである。

40

【0058】

次に、焼成したコンデンサ本体をバレル研磨した後、コンデンサ本体1の両端部にCu粉末とガラスとを含んだ外部電極ペーストを塗布し、850で焼き付けを行って外部電極を形成した。その後、電解バレル機を用いて、この外部電極の表面に、順にNiメッキ

50

及びSnメッキを行い、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0059】

次に、これらの積層セラミックコンデンサについて以下の評価を行った。比誘電率および分極電荷の評価はいずれも試料数50個とし、室温(25℃)における比誘電率は静電容量をLCRメータ(ヒューレットパッカード社製)を用いて、温度25℃、周波数1.0kHz、測定電圧を1Vrmsとして測定し、誘電体層の厚みと内部電極層の有効面積から求めた。

【0060】

また、得られた積層セラミックコンデンサの分極電荷は電気誘起歪の大きさを誘電分極の測定によって求めた。この場合、電圧を±50Vの範囲で変化させた時の、0Vにおける電荷量(残留分極)の値を分極電荷として評価した。また、積層セラミックコンデンサを温度125℃に保持し、1分以内の絶縁抵抗をR0、同温度で10時間経過時の絶縁抵抗をR1としたときに、次式： $(R1 - R0) / R0 \times 100 (\%)$ で表される高温での絶縁抵抗の変化率を求めた。また、温度：140℃、直流電圧：150V、保持時間：20時間の条件の高温負荷試験を行って、高温負荷寿命を求めた。

10

【0061】

また、得られた積層セラミックコンデンサを粉砕し、X線回折(PANalytical社製X'PertPRO 2 = 10~120°、Cu-K 1、出力45kV 40mA)を用いて結晶相の同定を行った。結晶相の定量は、リートベルト法による解析により精密化した。リートベルト法は解析ソフトRIETANにより解析した。結晶構造モデルは、以下に示すモデルをそれぞれ用いた。BaTiO₃(tetragonal: P4mm, No. 99)、Ni(cubic: Fm-3m, No. 225)、Yb₂O₃またはY₂O₃(cubic: Ia-3, No. 206)、Yb₂TiO₅(cubic: F-43m, No. 216)、MgO(cubic: Fm-3m, No. 225)、BaO(tetragonal: P4/nmm, No. 129)、Ba₂TiSi₂O₈(cubic: tetragonal: P4bn, No. 100)。なお、解析にあたっては、Yb₂TiO₅相の結晶ピークを基準にして、そのピークシフト量を元に、格子定数の変化が認められることを確認するとともに、結晶粒子の断面について、分析装置(EDS)を備えた透過電子顕微鏡を用いて、結晶粒子中に含まれる元素として、YbとTiと、Dy、HoおよびErから選ばれる少なくとも1種の希土類元素(RE)を含んでいることを確認して、誘電体磁器中に含まれている結晶相が(Yb·RE)₂TiO₅相であることを同定した。

20

30

【0062】

誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径は、焼成後のコンデンサ本体である試料の破断面を研磨した後、走査型電子顕微鏡を用いて内部組織の写真を撮り、その写真上で結晶粒子が50~100個入る円を描き、円内および円周にかかった結晶粒子を選択し、各結晶粒子の輪郭を画像処理して、各粒子の面積を求め、同じ面積をもつ円に置き換えたときの直径を算出し、その平均値より求めた。

【0063】

また、得られた焼結体である試料の組成分析はICP(Inductively Coupled Plasma)分析および原子吸光分析により行った。この場合、得られた誘電体磁器を硼酸と炭酸ナトリウムと混合し溶融させたものを塩酸に溶解させて、まず、原子吸光分析により誘電体磁器に含まれる元素の定性分析を行い、次いで、特定した各元素について標準液を希釈したものを標準試料として、ICP発光分光分析にかけて定量化した。また、各元素の価数を周期表に示される価数として酸素量を求めた。

40

【0064】

調合組成および焼成条件を表1に、焼結体中の各元素の酸化物換算での組成およびX線回折チャート上の(Yb·RE)₂TiO₅相の有無を表2に、結晶粒子の平均粒径、X線回折リートベルト法により求まる(Yb·RE)₂TiO₅相の含有量および焼成後における特性(比誘電率、分極電荷、高温での絶縁抵抗の変化率および高温負荷寿命特性の

50

結果を表3にそれぞれ示す。

【0065】

【表1】

| 試料No | Ba1モルに対する量 | | | | 原料粉末への先添加 (原料粉末100質量部 に対する添加量) | | 原料粉末への後添加 (原料粉末100質量部 に対する添加量) | | | | 焼成温度 ℃ |
|------|-------------------|-------------------|------------------|-----|--------------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|------|-------|-----------|
| | YO _{3.2} | MnCO ₃ | TiO ₂ | MgO | Yb ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ の 比表面積 | 希土類元素 | | MgO | |
| | モル | モル | モル | モル | 質量部 | 質量部 | m ² /g | 種類 | 質量部 | 質量部 | |
| * 1 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 2.50 | 6.80 | Dy ₂ O ₃ | 0.00 | 0.17 | 1150 |
| 2 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 0.3 | 0.15 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 0.15 | 0.17 | 1150 |
| 3 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 1.0 | 0.50 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 0.50 | 0.17 | 1150 |
| 4 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 1.3 | 0.63 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 0.63 | 0.17 | 1150 |
| 5 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 6 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 3.8 | 1.90 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.90 | 0.17 | 1150 |
| 7 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 5.0 | 2.50 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 2.50 | 0.17 | 1250 |
| 8 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 5.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 9 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 8.2 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 10 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 18.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 11 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 27.5 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 12 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 31.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 13 | 0.0004 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 14 | 0.005 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 15 | 0.03 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 16 | 0.06 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 17 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1050 |
| 18 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1350 |
| 19 | 0.01 | 0 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 20 | 0.01 | 0.02 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 21 | 0.01 | 0.04 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 22 | 0.01 | 0.05 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 23 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.06 | 1150 |
| 24 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.065 | 1150 |
| 25 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.13 | 1150 |
| 26 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.26 | 1150 |
| 27 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.34 | 1150 |
| 28 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.38 | 1150 |
| 29 | 0.01 | 0.02 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 30 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.13 | 1150 |
| 31 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 0.15 | 0.17 | 1150 |
| 32 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 0.50 | 0.17 | 1150 |
| 33 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.50 | 0.17 | 1150 |
| 34 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 3.00 | 0.17 | 1150 |
| 35 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 5.00 | 0.17 | 1150 |
| 36 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 0.15 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 37 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 0.50 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 38 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.50 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 39 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 3.00 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 40 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 5.00 | 12.0 | Dy ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 41 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Ho ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |
| 42 | 0.01 | 0.03 | 0.99 | 0 | 2.5 | 1.25 | 12.0 | Er ₂ O ₃ | 1.25 | 0.17 | 1150 |

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0066】

10

20

30

40

【表 2】

| 試料No. | Ba1モルに対する量 | | | | | | | X線回折子ヤート上の (YbRE) ₂ TiO ₅ 結晶相 | |
|-------|-------------------|-------|------------------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--|--------------------------------------|
| | YO _{3/2} | MnO | TiO ₂ | MgO | YbO _{3/2} | 希土類元素 | REO _{3/2} | Yb ₂ TiO ₅ | (YbRE) ₂ TiO ₅ |
| | モル | モル | モル | モル | モル | 種類 | モル | 有:○,無:× | 有:○,無:× |
| * 1 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | ○ | × |
| 2 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.015 | DyO _{3/2} | 0.005 | × | ○ |
| 3 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 4 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.032 | DyO _{3/2} | 0.011 | × | ○ |
| 5 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 6 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.090 | DyO _{3/2} | 0.030 | × | ○ |
| 7 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.120 | DyO _{3/2} | 0.040 | × | ○ |
| 8 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 9 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 10 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 11 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 12 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 13 | 0.0004 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 14 | 0.005 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 15 | 0.03 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 16 | 0.060 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 17 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 18 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 19 | 0.010 | 0.000 | 0.99 | 0.020 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 20 | 0.010 | 0.020 | 0.99 | 0.020 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 21 | 0.010 | 0.040 | 0.99 | 0.020 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 22 | 0.010 | 0.050 | 0.99 | 0.020 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 23 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.005 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 24 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.0075 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 25 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.015 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 26 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.030 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 27 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.040 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 28 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.045 | 0.019 | DyO _{3/2} | 0.006 | × | ○ |
| 29 | 0.010 | 0.020 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 30 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.015 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 31 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.002 | × | ○ |
| 32 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.007 | × | ○ |
| 33 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.023 | × | ○ |
| 34 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.050 | × | ○ |
| 35 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | DyO _{3/2} | 0.080 | × | ○ |
| 36 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.007 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 37 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.025 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 38 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.075 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 39 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.145 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 40 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.240 | DyO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 41 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | HoO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |
| 42 | 0.010 | 0.030 | 0.99 | 0.020 | 0.060 | ErO _{3/2} | 0.020 | × | ○ |

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

【表 3】

| 試料No. | XRDリートベルト法により 求まる(Yb,RE _{1-x})TiO ₃ の含有量 | 主結晶粒子の 平均粒径 | 比誘電率 (ε _r) | 分極電率 | 高温での絶縁抵抗 の変化率* | 高温負荷寿命** |
|-------|---|----------------|---------------------------|--------------------|-------------------|----------|
| | Ba1モルに対する量(モル) | μm | — | nC/cm ² | % | — |
| * 1 | 0 | 0.16 | 870 | 23 | -101 | × |
| 2 | 0.0015 | 0.18 | 1272 | 40 | -93 | × |
| 3 | 0.0025 | 0.17 | 1007 | 28 | -75 | ○ |
| 4 | 0.0033 | 0.16 | 965 | 25 | -72 | ○ |
| 5 | 0.0050 | 0.15 | 922 | 24 | -67 | ○ |
| 6 | 0.0080 | 0.11 | 795 | 22 | -65 | ○ |
| 7 | 0.0125 | 0.10 | 731 | 20 | -63 | ○ |
| 8 | 0.0016 | 0.17 | 965 | 26 | -89 | ○ |
| 9 | 0.0035 | 0.17 | 933 | 22 | -88 | ○ |
| 10 | 0.0065 | 0.16 | 912 | 21 | -86 | ○ |
| 11 | 0.0080 | 0.15 | 906 | 21 | -75 | ○ |
| 12 | 0.0085 | 0.22 | 875 | 23 | -70 | ○ |
| 13 | 0.0037 | 0.26 | 954 | 37 | -73 | ○ |
| 14 | 0.0040 | 0.19 | 928 | 24 | -65 | ○ |
| 15 | 0.0060 | 0.14 | 885 | 35 | -64 | ○ |
| 16 | 0.0080 | 0.07 | 870 | 32 | -62 | ○ |
| 17 | 0.0053 | 0.05 | 583 | 19 | -59 | ○ |
| 18 | 0.0053 | 0.27 | 1696 | 50 | -91 | × |
| 19 | 0.0025 | 0.16 | 954 | 36 | -75 | ○ |
| 20 | 0.0025 | 0.18 | 880 | 28 | -69 | ○ |
| 21 | 0.0025 | 0.18 | 816 | 26 | -63 | ○ |
| 22 | 0.0024 | 0.17 | 636 | 25 | -58 | ○ |
| 23 | 0.0025 | 0.18 | 986 | 36 | -79 | ○ |
| 24 | 0.0025 | 0.17 | 901 | 28 | -66 | ○ |
| 25 | 0.0025 | 0.15 | 869 | 26 | -65 | ○ |
| 26 | 0.0025 | 0.08 | 823 | 26 | -65 | ○ |
| 27 | 0.0025 | 0.08 | 784 | 25 | -67 | ○ |
| 28 | 0.0025 | 0.08 | 695 | 25 | -62 | ○ |
| 29 | 0.0050 | 0.15 | 933 | 25 | -66 | ○ |
| 30 | 0.0050 | 0.15 | 928 | 25 | -64 | ○ |
| 31 | 0.0003 | 0.18 | 954 | 26 | -95 | × |
| 32 | 0.0020 | 0.17 | 943 | 25 | -68 | ○ |
| 33 | 0.0060 | 0.15 | 928 | 24 | -65 | ○ |
| 34 | 0.0080 | 0.13 | 890 | 23 | -63 | ○ |
| 35 | 0.0100 | 0.11 | 784 | 22 | -60 | ○ |
| 36 | 0.0003 | 0.20 | 949 | 30 | -95 | × |
| 37 | 0.0020 | 0.17 | 938 | 28 | -65 | ○ |
| 38 | 0.0060 | 0.15 | 922 | 26 | -63 | ○ |
| 39 | 0.0080 | 0.13 | 890 | 25 | -62 | ○ |
| 40 | 0.0100 | 0.11 | 721 | 24 | -60 | ○ |
| 41 | 0.0050 | 0.15 | 921 | 24 | -67 | ○ |
| 42 | 0.0050 | 0.15 | 920 | 24 | -67 | ○ |

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

: 温度 : 125°C、温度125°Cに保持したときの、1分以内の絶縁抵抗をR0、同温度で10時間経過時の絶縁抵抗をR1としたときに、次式: ((R1-R0)/R0) × 100(%)で表される値

: 温度 : 140°C、直流電圧 : 150V、保持時間 : 20時間

【 0 0 6 8 】

表 1 ~ 3 の結果から明らかなように、本発明の誘電体磁器である試料 No . 2 ~ 4 2 では、高温での絶縁抵抗の変化率が - 9 5 % 以内となり、高温負荷寿命に優れた低電歪特性を有する積層セラミックコンデンサが得られた。

10

20

30

40

50

【0069】

また、誘電体層のX線回折分析のリートベルト法解析において、バリウム1モルに対する前記 $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相の含有量を0.0016モル以上とした試料No. 3~30, 32~35および37~40では、高温での絶縁抵抗の変化率が-93%以内であった。

【0070】

さらに、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径が0.07~0.26 μm とした試料No. 3~16, 19~30, 32~35および37~40では、室温(25)における比誘電率が721以上、分極電荷が36以下、高温での絶縁抵抗の変化率が89%以下であり、温度:125、直流電圧:200V、保持時間:20時間の条件の高温負荷寿命を満足するものとなった。

10

【0071】

またさらに、誘電体層5を構成する結晶粒子の平均粒径を0.08~0.22 μm とし、積層セラミックコンデンサを酸に溶解させて求められる元素の含有量が、バリウム1モルに対して、イットリウムが $YO_{3/2}$ 換算で0.0014~0.03モル、マンガンが MnO 換算で0.0002~0.045モル、マグネシウムが MgO 換算で0.0075~0.04モル、イッテルビウムが $YbO_{3/2}$ 換算で0.025~0.14モル、希土類元素(RE)が0.006~0.05モルであり、かつ誘電体層のX線回折分析のリートベルト法解析において、バリウム1モルに対する前記 $(Yb \cdot RE)_2TiO_5$ 相の含有量が0.0024~0.008モルである試料No. 3~6, 9~11, 14, 15, 18, 20, 21, 24~26, 29, 30, 32~34および37~40では、室温(25)における比誘電率が795以上、分極電荷が28nC/cm²以下、高温での絶縁抵抗の変化率が-88%以内であるとともに、温度:140、直流電圧:150V、保持時間:20時間の条件の高温負荷寿命を満足するものとなった。

20

【0072】

これに対して、本発明の範囲外の試料No. 1では、高温での絶縁抵抗の変化率が-101%であり、高温負荷寿命が低いものとなった。

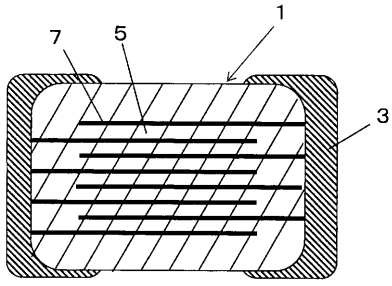
【符号の説明】

【0073】

- 1 コンデンサ本体
- 3 外部電極
- 5 誘電体層
- 7 内部電極層

30

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5E082 AA01 AB03 BB07 BC23 BC35 EE04 EE26 EE35 FF05 FG04
FG26 FG46 FG54
5G303 AA01 AB01 AB11 AB14 BA01 BA06 BA09 CA01 CB03 CB17
CB18 CB35 CB40 CB41 CB43