

(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2008-247656

(P2008-247656A)

(43) 公開日 平成20年10月16日(2008.10.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 35/46 (2006.01)</b>	CO4B 35/46 D	4G031
<b>HO1G 4/12 (2006.01)</b>	HO1G 4/12 358	5E001
<b>HO1G 4/30 (2006.01)</b>	HO1G 4/12 364	5E082
<b>HO1G 13/00 (2006.01)</b>	HO1G 4/30 301E	
	HO1G 13/00 391E	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2007-89730 (P2007-89730)  
 (22) 出願日 平成19年3月29日 (2007.3.29)

(71) 出願人 000003067  
 TDK株式会社  
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号  
 (74) 代理人 100097180  
 弁理士 前田 均  
 (74) 代理人 100110917  
 弁理士 鈴木 亨  
 (74) 代理人 100135404  
 弁理士 圓尾 龍哉  
 (72) 発明者 野中 智明  
 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 佐々木 洋  
 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】 誘電体磁器組成物の製造方法および電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】比誘電率、誘電損失および容量温度特性を良好に保ちながら、破壊電圧および寿命特性の向上が可能な誘電体磁器組成物を提供すること。

【解決手段】一般式  $ABO_3$  (ただし、式中、Aは、Ba、Ca、SrおよびMgから選択される1種以上の元素であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選択される1種以上の元素である。) で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物を含む主成分を、少なくとも有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、前記  $ABO_3$  で表される誘電体酸化物を含む主成分原料を準備する工程と、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物(ただし、Mは、CaおよびSrから選択される少なくとも1種であり、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種である。) を含む副成分原料を準備する工程と、前記主成分原料および副成分原料を混合して、誘電体磁器組成物原料を得る工程と、前記誘電体磁器組成物原料を焼成する工程と、を有する誘電体磁器組成物の製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式  $ABO_3$  (ただし、式中、Aは、Ba、Ca、SrおよびMgから選択される1種以上の元素であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選択される1種以上の元素である。) で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物を含む主成分を、少なくとも有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記  $ABO_3$  で表される誘電体酸化物を含む主成分原料を準備する工程と、

$M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物(ただし、Mは、CaおよびSrから選択される少なくとも1種であり、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種である。) を含む副成分原料を準備する工程と、

前記主成分原料および副成分原料を混合して、誘電体磁器組成物原料を得る工程と、

前記誘電体磁器組成物原料を焼成する工程と、を有する誘電体磁器組成物の製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記  $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物において、Mが、Caであり、Rが、Y、Ho、Dy、Gd、YbおよびTbから選択される少なくとも1種である請求項1に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 3】

前記  $ABO_3$  で表される誘電体酸化物が、チタン酸バリウムである請求項1または2に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

20

## 【請求項 4】

前記副成分原料が、Mgの酸化物およびBaの酸化物をさらに含むものである請求項1~3のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 5】

前記誘電体磁器組成物に含有されるSi含有化合物のSi元素換算での含有量を100重量%とした場合に、前記誘電体磁器組成物に含有されるSi含有化合物のうち、50~100重量%を、前記  $M_4R_6O(SiO_4)_6$  の形態で、前記誘電体磁器組成物原料中に添加する請求項1~4のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 6】

誘電体層を有する電子部品を製造する方法であって、

30

一般式  $ABO_3$  (ただし、式中、Aは、Ba、Ca、SrおよびMgから選択される1種以上の元素であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選択される1種以上の元素である。) で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物を含む主成分原料を準備する工程と、

$M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物(ただし、Mは、CaおよびSrから選択される少なくとも1種であり、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種である。) を含む副成分原料を準備する工程と、

前記主成分原料および副成分原料を混合して、誘電体磁器組成物原料を得る工程と、

前記誘電体磁器組成物原料、有機バインダ、および溶剤を混合し、誘電体ペーストを得る工程と、

40

前記誘電体ペーストを用いて、セラミックグリーンシートを得る工程と、

前記セラミックグリーンシートを複数積層して、グリーンチップを得る工程と、

前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、誘電体磁器組成物の製造方法および電子部品の製造方法に係り、さらに詳しくは、比誘電率、誘電損失および容量温度特性を良好に保ちながら、破壊電圧および寿命特性の向上が可能な誘電体磁器組成物の製造方法および電子部品の製造方法に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

電子部品の一例である積層セラミックコンデンサは、たとえば、所定の誘電体磁器組成物からなるセラミックグリーンシートと、所定パターンの内部電極層とを交互に重ね、その後一体化して得られるグリーンチップを、焼成して製造される。積層セラミックコンデンサの内部電極層は、焼成によりセラミック誘電体と一体化されるために、セラミック誘電体と反応しないような材料を選択する必要がある。このため、内部電極層を構成する材料として、従来では白金やパラジウムなどの高価な貴金属を用いることを余儀なくされていた。

## 【0003】

一方で、近年ではニッケルや銅などの安価な卑金属を用いることができる誘電体磁器組成物が開発され、大幅なコストダウンが実現した。このような誘電体磁器組成物として、たとえば、特許文献1では、Ba、Ti、希土類元素、MgおよびMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる主結晶粒子と、この主結晶粒子により形成される二面間粒界相および三重点粒界相と、を有し、三重点粒界相に少なくとも $M_4R_6O(SiO_4)_6$ 型結晶相(Mはアルカリ土類元素から選ばれる少なくとも1種、Rは希土類元素から選ばれる少なくとも1種)が析出してなる誘電体磁器組成物が提案されている。この特許文献1では、3 $\mu$ m以下と薄層化された誘電体層に適用した場合でも、破壊電圧および容量温度特性を高くすることができる誘電体磁器組成物を提供することを目的としている。

## 【0004】

この特許文献1では、上記構成を有する組成物を、具体的には次の方法により製造している。すなわち、BaTiO<sub>3</sub>からなる原料粉末の表面に、希土類元素、MgおよびMnの酸化物を被覆して、これにより被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末を作製し、そして、この被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末に、アルカリ土類元素およびSiの酸化物(SiO<sub>2</sub>)を含む粉末を混合して誘電体粉末とし、得られた誘電体粉末を還元雰囲気中で焼成し、次いで、還元雰囲気よりも高酸素雰囲気中で熱処理することにより、製造している。特に、この特許文献1によれば、このような製造方法を採用することにより、三重点粒界相に $M_4R_6O(SiO_4)_6$ 型結晶相を均一に析出できる旨が記載されている。しかしながら、この特許文献1では、破壊電圧の向上は可能となったものの、寿命特性が不十分であり、そのため、信頼性に劣るといった問題があった。

## 【0005】

【特許文献1】特開2000-107200号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、積層セラミックコンデンサなどの電子部品の誘電体層として用いられ、他の電気特性(たとえば、比誘電率、誘電損失および容量温度特性)を良好に保ちながら、破壊電圧および寿命特性が向上された誘電体磁器組成物の製造方法を提供することである。また、本発明は、上記特性を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することも目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者等は、上記目的を達成するために、鋭意検討を行ったところ、誘電体磁器組成物を製造する際に、誘電体磁器組成物に含有させるSi含有化合物を、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物(ただし、Mは、CaおよびSrから選択される少なくとも1種であり、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種である。)として添加し、これを主成分であるABO<sub>3</sub>で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物とともに、焼成することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

20

30

40

50

## 【0008】

すなわち、本発明によれば、

一般式  $ABO_3$  (ただし、式中、Aは、Ba、Ca、SrおよびMgから選択される1種以上の元素であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選択される1種以上の元素である。) で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物を含む主成分を、少なくとも有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記  $ABO_3$  で表される誘電体酸化物を含む主成分原料を準備する工程と、

$M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物(ただし、Mは、CaおよびSrから選択される少なくとも1種であり、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種である。) を含む副成分原料を準備する工程と、

前記主成分原料および副成分原料を混合して、誘電体磁器組成物原料を得る工程と、

前記誘電体磁器組成物原料を焼成する工程と、を有する誘電体磁器組成物の製造方法が提供される。

10

## 【0009】

また、本発明によれば、

誘電体層を有する電子部品を製造する方法であって、

一般式  $ABO_3$  (ただし、式中、Aは、Ba、Ca、SrおよびMgから選択される1種以上の元素であり、Bは、Ti、ZrおよびHfから選択される1種以上の元素である。) で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物を含む主成分原料を準備する工程と、

20

$M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物(ただし、Mは、CaおよびSrから選択される少なくとも1種であり、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種である。) を含む副成分原料を準備する工程と、

前記主成分原料および副成分原料を混合して、誘電体磁器組成物原料を得る工程と、

前記誘電体磁器組成物原料、有機バインダ、および溶剤を混合し、誘電体ペーストを得る工程と、

前記誘電体ペーストを用いて、セラミックグリーンシートを得る工程と、

前記セラミックグリーンシートを複数積層して、グリーンチップを得る工程と、

30

前記グリーンチップを焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法が提供される。

## 【0010】

好ましくは、前記  $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物において、Mが、Caである。

好ましくは、Rが、Y、Ho、Dy、Gd、YbおよびTbから選択される少なくとも1種であり、より好ましくは、Y、Ho、Dyから選択される少なくとも1種である。

## 【0011】

好ましくは、前記  $ABO_3$  で表される誘電体酸化物が、チタン酸バリウムである。

## 【0012】

好ましくは、前記副成分原料が、Mgの酸化物およびBaの酸化物をさらに含むものである。

40

## 【0013】

好ましくは、前記誘電体磁器組成物に含有されるSi含有化合物のSi元素換算での含有量を100重量%とした場合に、前記誘電体磁器組成物に含有されるSi含有化合物のうち、50~100重量%を、前記  $M_4R_6O(SiO_4)_6$  の形態で、前記誘電体磁器組成物原料中に添加する。

## 【0014】

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)チップ型電子部品などが例示される。

50

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によれば、誘電体磁器組成物を製造する際に、誘電体磁器組成物に含有させる Si 含有化合物を、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物として添加し、これを主成分である  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物とともに、焼成するという構成を採用している。そのため、本は詰めによれば、得られる誘電体磁器組成物を、他の電気特性（たとえば、比誘電率、誘電損失および容量温度特性）を良好に保ちながら、破壊電圧および寿命特性に優れたものとすることができる。特に、本発明では、Si 含有化合物を、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物の形態で添加することにより、R 元素および Si 元素を、誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の表面付近に拡散させることができ、これにより誘電体粒子に拡散相を形成することができる。そして、この拡散相を形成することにより、破壊電圧および寿命特性の向上を図ることができるものである。

10

## 【0016】

一方、上述の特許文献 1（特開 2000-107200 号公報）では、Si 含有化合物を、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物の形態ではなく、 $SiO_2$  の形態で添加しているため、焼成後の誘電体磁器組成物中には、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  結晶相が偏析する構成となっている。しかしながら、このように、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  結晶相を偏析させてしまうと、特に R 元素が偏析相中に取り込まれてしまい、誘電体粒子中に拡散しないため、寿命特性に劣るものになってしまう。

20

## 【0017】

これに対して、本発明は、Si 含有化合物を、予め  $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物の形態とし、この複合酸化物の形態で添加する構成を採用することにより、上記特許文献 1 における偏析相の形成を防止し、R 元素および Si 元素を誘電体粒子表面に拡散させ、これにより、上記特性を達成するものである。

## 【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 (A) は本発明の実施例に係る誘電体粒子の  $Y_2O_3$  の分布状態を示すグラフ、図 2 (B) は本発明の実施例に係る誘電体粒子の  $SiO_2$  の分布状態を示すグラフである。

30

## 【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。

## 【0020】

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。

40

## 【0021】

誘電体層 2 は、本発明の製造方法により製造される誘電体磁器組成物を含有する。

本発明の製造方法により製造される誘電体磁器組成物は、一般式  $ABO_3$ （ただし、式中、A は、Ba、Ca、Sr および Mg から選択される 1 種以上の元素であり、B は、Ti、Zr および Hf から選択される 1 種以上の元素である。）で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物を含む主成分と、

副成分として、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物（ただし、M は、Ca

50

および Sr から選択される少なくとも 1 種であり、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 種である。) と、を含有する。

#### 【0022】

このような主成分を構成する誘電体酸化物としては、たとえば、 $BaTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaZrO_3$  などが挙げられ、これらは混合して用いることができる。また、上記のほか、A サイト元素を Ba 元素、B サイト元素を Ti 元素とし、Ba 元素の一部を置換した  $(Ba, Ca)TiO_3$ 、 $(Ba, Sr)TiO_3$ 、 $(Ba, Ca, Sr)TiO_3$ 、さらに、これらの A サイト元素を Mg で置換したものや、A サイト元素を Ca 元素および Sr 元素で構成した  $(Ca, Sr)TiO_3$  等も挙げられる。さらに、B サイト元素に関して、たとえば、上記の  $BaTiO_3$  の Ti 元素を、Zr 元素や Hf 元素で置換した  $Ba(Ti, Zr)O_3$  や、 $Ba(Ti, Hf)O_3$ 、 $Ba(Ti, Zr, Hf)O_3$  等が挙げられる。なお、上記組成式において、A サイトを構成する各元素、および B サイトを構成する各元素の比率は、それぞれ任意であり、A サイト元素と B サイト元素との比率、および酸素 (O) 量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。また、主成分としては、上記したものに限定されず、所望の性能に合わせて、A サイト元素および B サイト元素を任意に組み合わせることができる。

10

#### 【0023】

本実施形態では、上記した主成分のうち、特に  $BaTiO_3$  が好ましい。 $BaTiO_3$  を使用することにより、高い比誘電率を得ることができる。

20

#### 【0024】

副成分としての  $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物 (ただし、M は、Ca および Sr から選択される少なくとも 1 種であり、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 種である。) は、M の酸化物、R の酸化物、および Si の酸化物からなる複合酸化物である。本実施形態では、これらの酸化物を、予め複合酸化物である  $M_4R_6O(SiO_4)_6$  の形態で、主成分である  $ABO_3$  で表される誘電体酸化物とともに焼成するため、複合酸化物を構成する各元素、特に、R 元素および Si 元素を、主として上記主成分から構成される誘電体粒子の表面付近に拡散させることができ、これにより拡散相を形成することができる。そして、誘電体粒子に拡散相を形成することにより、破壊電圧および寿命特性の向上が可能となる。

30

#### 【0025】

$M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物における、M 元素は、Ca および Sr から選択される少なくとも 1 種であり、これらは同時に用いてもよい。本実施形態では、M 元素としては、Ca がより好ましい。

#### 【0026】

$M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物における、R 元素としては、上記した元素のいずれかであれば良いが、特性改善効果が大きいという観点より、Y、Ho、Dy、Gd、Yb および Tb から選択される少なくとも 1 種が好ましく、Y、Ho、Dy から選択される少なくとも 1 種がより好ましく、Y が特に好ましい。

40

#### 【0027】

$M_4R_6O(SiO_4)_6$  の含有量は、主成分 100 モルに対して、Si 元素換算で、好ましくは 0.1 ~ 10 モル、より好ましくは 0.2 ~ 5 モルである。 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  の含有量が低すぎると、破壊電圧および寿命特性の改善効果が得られなくなる傾向にあり、一方、多すぎても、破壊電圧および寿命特性の改善効果が得られなくなる傾向にある。なお、本発明において、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  で表される複合酸化物において、各元素の比率は、上記式の化学量論組成から若干偏倚するものであってもよい。

#### 【0028】

誘電体磁器組成物中には、副成分として、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$  に加えて、Mg の酸化物、Ba の酸化物が含有されていることが好ましく、さらにこれらに加えて、Y の酸

50

化物、Crの酸化物、Vの酸化物、Caの酸化物、Cuの酸化物およびCoの酸化物から選択される少なくとも1種が含有されていることがより好ましい。

【0029】

Mgの酸化物は、耐還元性を向上させる効果と、寿命特性を向上させる効果とがある。Mgの酸化物の含有量は、主成分100モルに対して、MgO換算で、好ましくは0.1~3モル、より好ましくは0.5~2モルである。Mgの酸化物の含有量が少なすぎると、耐還元性および寿命特性が劣る傾向にある。一方、多すぎると、焼結性が悪化し、比誘電率が低下する傾向にある。

【0030】

Baの酸化物は、容量温度特性を改善する効果を有する。Baの酸化物の含有量は、主成分100モルに対して、BaO換算で、好ましくは0.01~3モル、より好ましくは0.10~2モルである。Baの酸化物の含有量が少なすぎると、静電容量の温度変化率が大きくなってしまふ。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化すると共に、寿命特性が悪化する傾向にある。

10

【0031】

また、Rの酸化物、Crの酸化物、Vの酸化物、Caの酸化物、Cuの酸化物およびCoの酸化物の含有量は、主成分100モルに対して、次の通りとすることが好ましい。

すなわち、Rの酸化物(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種である。)の含有量が、R元素換算で、好ましくは0.02~5モルであり、より好ましくは0.1~2モルである。

20

Caの酸化物の含有量が、Ca元素換算で、好ましくは0.05~5モルであり、より好ましくは0.07~2モルである。

Crの酸化物の含有量が、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で、好ましくは0.01~1.0モルであり、より好ましくは0.05~0.5モルである。

Vの酸化物の含有量が、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で、好ましくは0.001~0.2モルであり、より好ましくは0.01~0.1モルである。

Cuの酸化物の含有量が、CuO換算で、好ましくは0.01~1.0モルであり、より好ましくは0.05~0.5モルである。

Coの酸化物の含有量が、CoO換算で、好ましくは0.01~1.0モルであり、より好ましくは0.05~0.5モルである。

30

【0032】

なお、副成分として、Rの酸化物(R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を含有させる場合には、上記M<sub>4</sub>R<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>で表される複合酸化物中のR元素換算の量と、Rの酸化物(R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のR元素換算の量と、を合計した量を上記範囲とすることが好ましい。また、M<sub>4</sub>R<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>で表される複合酸化物として、MがCaである化合物(すなわち、Ca<sub>4</sub>R<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>)を使用する場合にも、上記M<sub>4</sub>R<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>で表される複合酸化物中のCa元素換算の量と、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のCa元素換算の量と、を合計した量を上記範囲とすることが好ましい。

40

【0033】

また、上記M<sub>4</sub>R<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>以外の副成分は、少なくともその一部が、R元素やSi元素とともに、誘電体粒子の表面付近に拡散し、拡散相を形成するものであってもよい。

【0034】

誘電体磁器組成物中には、本発明の効果を損なわない範囲で、M<sub>4</sub>R<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>以外のSi含有化合物が含有されていても良い。

このようなSi含有化合物としては、たとえば、酸化物であるSiO<sub>2</sub>の他、複合酸化物であるBaSiO<sub>3</sub>、CaSiO<sub>3</sub>、(Ba, Ca)SiO<sub>3</sub>などが挙げられる。ただし、これらの含有量は、誘電体磁器組成物に含有されるSi含有化合物のSi元素換算での含有量を100重量%とした場合に、誘電体磁器組成物に含有されるSi含有化合物の

50

うち、Si元素換算での $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物の割合が、好ましくは50~100重量%の範囲、特に70~100重量%の範囲の範囲となるように添加することが好ましい。誘電体磁器組成物に含有されるSi含有化合物中における、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ の割合が低すぎると、すなわち、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ 以外のSi含有化合物の割合が高すぎると、破壊電圧および寿命特性の向上効果が得られなくなる傾向にある。

#### 【0035】

誘電体層2の厚さは、特に限定されないが、一層あたり10 $\mu$ m以下であることが好ましく、より好ましくは5 $\mu$ m以下、さらに好ましくは3 $\mu$ m以下である。厚さの下限は、特に限定されないが、たとえば0.5 $\mu$ m程度である。

10

#### 【0036】

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との合金が好ましく、合金中のNi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等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。内部電極層3の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.1~3 $\mu$ m、特に0.2~2.0 $\mu$ m程度であることが好ましい。

#### 【0037】

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されればよいが、通常、10~50 $\mu$ m程度であることが好ましい。

20

#### 【0038】

次いで、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。本実施形態に係る積層セラミックコンデンサは、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。

#### 【0039】

まず、誘電体ペーストに含まれる誘電体磁器組成物原料を準備し、これを塗料化して、誘電体ペーストを調製する。

30

誘電体ペーストは、誘電体磁器組成物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。

#### 【0040】

誘電体磁器組成物原料としては、上記した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。誘電体磁器組成物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、誘電体磁器組成物原料の粒径は、通常、平均粒径0.1~1 $\mu$ m程度である。

40

#### 【0041】

本実施形態においては、誘電体磁器組成物原料として、 $ABO_3$ で表される誘電体酸化物を含む主成分原料と、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物を含む副成分原料と、必要に応じて添加されるその他の副成分原料と、を混合したものをを用いる。

#### 【0042】

本実施形態では、Si含有化合物を、予め複合酸化物である $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物とし、これを主成分原料と混合して、誘電体磁器組成物原料とすることにより、この誘電体磁器組成物原料を焼成することにより得られる誘電体磁器組成物を、他の電気特性(たとえば、比誘電率、誘電損失および容量温度特性)を良好に保ちな

50

がら、破壊電圧および寿命特性に優れたものとすることができる。なお、この理由としては、Si含有化合物を、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物として添加することにより、焼成時に、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ を構成するR元素やSi元素が、主成分の表面付近に拡散し、これにより拡散相を形成されることに起因すると考えられる。すなわち、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物を用いることにより、R元素やSi元素を効果的に主成分中に固溶させることができる。

【0043】

$M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物の調製方法としては、特に限定されないが、Mの酸化物、Rの酸化物およびSiの酸化物を用い、これらを850～1300で仮焼する方法の他、ゾルゲル法やアルコキシド法などが挙げられる。

10

【0044】

また、誘電体層2を構成する誘電体磁器組成物に、主成分および $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物以外の化合物を含有させる場合には、主成分原料と、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物の原料と、を混合する際に、これらの原料に添加すれば良い。さらに、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物以外のSi含有化合物を使用する際には、Si元素換算での $M_4R_6O(SiO_4)_6$ で表される複合酸化物の割合が、好ましくは50～100重量%の範囲、特に70～100重量%の範囲の範囲となるように添加することが好ましい。

【0045】

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。また、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。

20

【0046】

また、誘電体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。

【0047】

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。

30

【0048】

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。

【0049】

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、例えば、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。

40

【0050】

印刷法を用いる場合、誘電体ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、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。また、シート法を用いる場合、誘電体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。

【0051】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、内部電極層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、脱バインダ雰囲気中の酸素分圧を $10^{-4.5} \sim 10^5$  Paとす

50

ることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、脱バインダ効果が低下する。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。

【0052】

また、それ以外の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、より好ましくは10～100 /時間、保持温度を好ましくは180～400、より好ましくは200～350、温度保持時間を好ましくは0.5～2.4時間、より好ましくは2～20時間とする。また、焼成雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とすることが好ましく、還元性雰囲気における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好ましい。

【0053】

グリーンチップ焼成時の雰囲気は、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、 $10^{-9}$ ～ $10^{-4}$  Pa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、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。

【0054】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400、より好ましくは1200～1350である。保持温度が前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。

【0055】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは200～300 /時間、温度保持時間を好ましくは0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは200～300 /時間とする。また、焼成雰囲気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好ましい。

【0056】

還元性雰囲気中で焼成した場合、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。

【0057】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-3}$  Pa以上、特に $10^{-2}$ ～10 Pa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が酸化する傾向にある。

【0058】

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。保持温度が前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、寿命特性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。

【0059】

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、冷却速度を好ましくは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。

【0060】

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

10

20

30

40

50

度が好ましい。

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。

【0061】

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印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿した $N_2$ と $H_2$ との混合ガス中で600～800にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。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。

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によ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。

10

【0062】

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。

【0063】

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、上記方法により製造される誘電体磁器組成物で構成された誘電体層を有するものであれば何でも良い。

20

【実施例】

【0064】

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。

【0065】

実施例1（試料番号1）

まず、出発原料として、主成分原料である $BaTiO_3$ 粉末（平均粒子径：0.2 $\mu m$ ）、副成分原料である $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、および $BaO$ を準備した。 $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ としては、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、および $SiO_2$ をボールミルにて、所定比率で混合し、1100、2時間で仮焼したものを使用した。

30

【0066】

また、 $BaTiO_3$ に対する、各副成分の比率は、以下の通りとした。

$Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ ：0.60モル（Si元素換算）

$Y_2O_3$ ：0.60モル（Y元素換算）

$MgO$ ：1.50モル

$Cr_2O_3$ ：0.20モル

$V_2O_5$ ：0.07モル

$BaO$ ：0.36モル

なお、 $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ の比率は、Si元素換算での比率であり、Y元素換算では0.60モル、Ca元素換算では0.40モルとなる。また、 $Y_2O_3$ の比率は、Y元素換算の比率であり、酸化物である $Y_2O_3$ 換算では、0.30モルとなる。一方、 $MgO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、および $BaO$ の比率は、各酸化物換算である。

40

【0067】

次に、主成分原料と各副成分原料とをボールミルにより16時湿式混合し、乾燥することによって誘電体磁器組成物原料とした。

【0068】

得られた誘電体磁器組成物原料100重量部と、アクリル樹脂6重量部と、トルエン6重量部と、メチルエチルケトン3.5重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、アセトン4重量部とをボールミルで混合し、ペースト化して誘電体ペーストを得た。

50

## 【0069】

上記とは別に、平均粒径 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ のNi粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）40重量部と、ブチルカルビトール10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得た。

## 【0070】

得られた誘電体ペーストを用いてPETフィルム上に、ドクターブレード法により、シート成形を行い、乾燥することにより、グリーンシートを形成した。このとき、グリーンシートの厚みは、 $2.5 \mu\text{m}$ とした。そして、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、PETフィルムからシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート（内部電極層用ペーストを印刷しないもの）とを積層、圧着して、グリーンチップを得た。

10

## 【0071】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、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。

脱バインダ処理は、昇温速度： $30$  / 時間、保持温度： $275$ 、保持時間： $8$  時間、雰囲気：空气中、で行った。

焼成は、昇温速度： $200$  / 時間、保持温度： $1180 \sim 1210$ 、保持時間： $2$  時間、酸素分圧： $5 \times 10^{-12}$  Pa、雰囲気： $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ガス、で行った。

アニールは、昇温速度： $200$  / 時間、保持温度： $900 \sim 1100$ 、保持時間： $2$  時間、酸素分圧： $1 \times 10^{-6}$  Pa、雰囲気：加湿した $\text{N}_2$  ガス、で行った。

20

なお、焼成および再酸化処理の際の雰囲気ガスの加湿には、水温を $35$ としたウェッターを用いた。

## 【0072】

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（表1, 2中の試料番号1）。得られたコンデンサのサイズは、 $3.2 \text{mm} \times 1.6 \text{mm} \times 0.6 \text{mm}$ であり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は100層、1層あたりの誘電体層の厚み（層間厚み）は $2.0 \mu\text{m}$ であり、内部電極層の厚さは $1.5 \mu\text{m}$ であった。

30

## 【0073】

得られたコンデンサ試料について、誘電体層を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径、比誘電率  $\epsilon_s$ 、誘電損失  $\tan \delta$ 、CR積、破壊電圧  $V_B$ 、容量温度特性TC、寿命特性、および寿命特性のばらつき（ $m$ 値）を評価した。

## 【0074】

誘電体粒子の平均結晶粒径

コンデンサ試料を研磨し、エッチングを施した後、走査型電子顕微鏡（SEM）にて研磨面の観察を行い、コード法によって、誘電体粒子の形状を球と仮定して、誘電体粒子の平均結晶粒径を測定した。結果を表2に示す。

40

## 【0075】

比誘電率  $\epsilon_s$ 

コンデンサの試料に対し、基準温度 $25$ において、デジタルLCRメータ（YHP社製4274A）にて、周波数 $1 \text{kHz}$ 、入力信号レベル（測定電圧） $1 \text{V rms}$ の条件下で、静電容量を測定した。そして、得られた静電容量から、比誘電率（単位なし）を算出した。結果を表2に示す。

## 【0076】

誘電損失  $\tan \delta$ 

コンデンサの試料に対し、基準温度 $25$ において、デジタルLCRメータ（YHP社製4274A）にて、周波数 $1 \text{kHz}$ 、入力信号レベル（測定電圧） $1 \text{V rms}$ の条件下で、誘電損失  $\tan \delta$  を測定した。結果を表2に示す。

50

## 【0077】

CR積

コンデンサ試料に対し、絶縁抵抗計（アドバンテスト社製R8340A）を用いて、20において5V/μmの直流電圧を、コンデンサ試料に1分間印加した後の絶縁抵抗IRを測定した。CR積は、上記にて測定した静電容量C（単位はμF）と、絶縁抵抗IR（単位はM）との積を求めることにより測定した。結果を表2に示す。

## 【0078】

破壊電圧V<sub>B</sub>

コンデンサ試料に対し、昇圧スピード50V/secで電圧を印加し、検出電流200mA時の電圧値を破壊電圧V<sub>B</sub>（単位はV）とした。結果を表2に示す。

10

## 【0079】

容量温度特性TC

コンデンサ試料に対し、デジタルLCRメータ（YHP社製4274A）にて、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧）1Vrmsの条件下で、静電容量を測定し、基準温度を25としたとき、-55～85の温度範囲内で、温度に対する静電容量変化率（C/C）を測定することにより、容量温度特性TCを評価した。本実施例においては、-55～85の温度範囲内で±15%以内（EIA規格のX5R特性）を満足するものを良好とした。結果を表2に示す。

## 【0080】

寿命特性、寿命特性のばらつき

コンデンサ試料に対し、160にて、25V/μm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、寿命特性を評価した。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。この寿命試験は、50個のコンデンササンプルについて行い、50個のコンデンササンプルの測定結果から、MTTF（ワイブル解析のμ値）を求めることにより、寿命特性を評価した。本実施例では、MTTF（ワイブル解析のμ値）が20時間以上を良好とした。

20

## 【0081】

また、上記寿命特性試験における、各コンデンササンプルの寿命時間のデータより、横軸を故障時間、縦軸を信頼性関数の自然対数としてグラフ化したワイブルプロットより、寿命特性のばらつきを示すm値を求めることにより、寿命特性のばらつきを評価した。m値が高いほど、寿命特性のばらつきが少ないことを示す。結果を表2に示す。

30

## 【0082】

実施例2（試料番号2～7）

Ca<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>のSi元素換算での添加量、およびSiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOの添加量（それぞれ、Si元素換算、Y元素換算、Ca元素換算）を、表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、コンデンサ試料を作製し、実施例1と同様に各評価を行った（表1, 2中の試料番号2～7）。得られた結果を、表2に示す。

## 【0083】

【表 1】

試料番号	$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ [mol]	$\text{SiO}_2$ [mol]	$\text{Y}_2\text{O}_3$ [mol]	$\text{CaO}$ [mol]	$\text{MgO}$ [mol]	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ [mol]	$\text{V}_2\text{O}_5$ [mol]	$\text{BaO}$ [mol]	$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ の含有割合 [重量%]
1 実施例	0.60	0	0.60	0	1.50	0.20	0.07	0.36	100
2 実施例	0.54	0.06	0.66	0.04	1.50	0.20	0.07	0.36	90
3 実施例	0.48	0.12	0.72	0.08	1.50	0.20	0.07	0.36	80
4 実施例	0.42	0.18	0.78	0.12	1.50	0.20	0.07	0.36	70
5 実施例	0.36	0.24	0.84	0.16	1.50	0.20	0.07	0.36	60
6 実施例	0.30	0.30	0.90	0.20	1.50	0.20	0.07	0.36	50
7 比較例	0	0.60	1.20	0.40	1.50	0.20	0.07	0.36	0

表 1

表 1 中、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  は、Si 元素換算での添加量、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、および  $\text{CaO}$  の添加量は、それぞれ、Si 元素換算、Y 元素換算、Ca 元素換算での添加量、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、および  $\text{BaO}$  の添加量は、各酸化物換算での添加量である。以下、表 6 においても同様。

また、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  の含有割合は、誘電体層を構成する Si 含有化合物の、Si 元素換算での含有量を 100 重量%とした場合における、含有割合である。たとえば、試料番号 2 においては、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  の Si 元素換算での含有量は 0.54 モルであり、 $\text{SiO}_2$  の Si 元素換算での含有量は 0.06 モルであるため、Si 含有化合物の Si 元素換算での合計の含有量が 0.60 モルとなる。そして、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  の Si 元素換算での含有割合は、90 重量%となる〔 $(0.54 \div 0.60) \times 100$  重量%〕。以下、表 2 ~ 10 においても同様。

【0084】

10

20

30

40

50

【表 2】

試料番号	$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ の割合 [重量%]	平均結晶 粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon_s$	$\tan \delta$ [%]	CR積 [ $\Omega\text{F}$ ]	$V_B$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	TC (85°C) [%]	TC (-55°C) [%]	MTTF $\mu$ [hr]	m値
1	100	0.25	3062	4.9	1510	226	-14.6	-2.5	53	4.5
2	90	0.25	3053	5.0	1510	222	-14.5	-2.7	46	4.1
3	80	0.25	3041	5.0	1509	220	-14.4	-2.8	35	3.9
4	70	0.25	3032	5.1	1512	218	-14.2	-2.8	32	3.8
5	60	0.25	3050	5.0	1503	215	-14.3	-3.0	27	3.4
6	50	0.25	3042	5.1	1505	213	-14.1	-3.6	25	2.8
7	0	0.25	3037	5.2	1495	187	-14.6	-4.3	12	1.3

表 2

## 【0085】

## 評価 1

表 2 に示すように、予め反応させ複合酸化物の形態とした  $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  を用いることにより、比誘電率、誘電損失、CR積および容量温度特性を良好に保ちながら、破壊電圧および寿命特性の向上が可能となる。さらには、寿命特性のばらつきを示す m 値を高くでき、高い信頼性を有するコンデンサ試料が得られることが確認できる。また、試料番号 2 ~ 6 の結果より、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  と、 $\text{SiO}_2$  とを、所定の割合で併用した場合にも同様の効果が得られることが確認できる。

## 【0086】

一方、Si 化合物を、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  の形態ではなく、 $\text{SiO}_2$  の形態で

10

20

30

40

50

添加した試料番号7においては、破壊電圧および寿命特性の向上効果が得られない結果となった。また、試料番号7においては、寿命特性のばらつきを示すm値も低くなる結果となった。

【0087】

実施例3 (試料番号11)

$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  および  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の代わりに、それぞれ、 $\text{Ca}_4\text{Ho}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$  を使用した以外は、実施例1の試料番号1と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例1と同様に各評価を行った。結果を表3に示す。

【0088】

実施例4 (試料番号12)

$\text{Y}_2\text{O}_3$  の代わりに、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$  を使用した以外は、実施例2の試料番号7と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例1と同様に各評価を行った。結果を表3に示す。

10

【0089】

実施例5 (試料番号21)

$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  および  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の代わりに、それぞれ、 $\text{Ca}_4\text{Dy}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  を使用した以外は、実施例1の試料番号1と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例1と同様に各評価を行った。結果を表4に示す。

【0090】

実施例6 (試料番号22)

$\text{Y}_2\text{O}_3$  の代わりに、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  を使用した以外は、実施例2の試料番号7と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例1と同様に各評価を行った。結果を表4に示す。

20

【0091】

【表 3】

試料番号	$\text{Ca}_4\text{H}_6\text{O}_6(\text{SiO}_4)_6$ の割合 [重量%]	平均結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon_s$	$\tan \delta$ [%]	CR積 [ $\Omega\text{F}$ ]	$V_B$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	TC (85°C) [%]	TC (-55°C) [%]	MTTF $\mu$ [hr]	m値
11	100	0.25	3072	5.2	1560	230	-14.8	-3.0	55	4.2
12	0	0.25	3041	5.4	1512	183	-14.2	-4.2	15	1.0

表 3

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

【表 4】

試料番号	$\text{Ca}_4\text{Dy}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ の割合 [重量%]	平均結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon_s$	$\tan \delta$ [%]	CR積 [ $\Omega\text{F}$ ]	$V_B$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	TC (85°C) [%]	TC (-55°C) [%]	MTTF $\mu$ [hr]	m値
21	100	0.25	3089	5.3	1610	215	-14.9	-2.7	48	5.2
22	0	0.25	3067	5.5	1545	179	-14.6	-4.5	9	1.2

表 4

## 【0093】

## 評価 2

表 3, 4 より、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  の代わりに、それぞれ  $\text{Ca}_4\text{Ho}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ 、 $\text{Ca}_4\text{Dy}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  を使用した場合にも同様の結果が得られることが確認できる。

## 【0094】

## 実施例 7 (試料番号 31 ~ 34)

$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  の代わりに、それぞれ  $\text{BaSiO}_3$  (試料番号 31)、 $\text{CaSiO}_3$  (試料番号 32)、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{SiO}_3$  (試料番号 33)、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (試料番号 34) を使用した以外は (いずれも、Si 元素換算で 0.6 モル)

10

20

30

40

50

、実施例 1 の試料番号 1 と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例 1 と同様に各評価を行った。結果を表 5 に示す。なお、実施例 7 の各試料においては、誘電体層中における、Y 含有化合物の Y 元素換算での含有量が、実施例 1 の試料番号 1 と同様となるように、 $Y_2O_3$  の添加量を適宜調整した。

【 0 0 9 5 】

【 表 5 】

試料番号	Si含有化合物の種類	平均結晶粒径 [ $\mu m$ ]	比誘電率 $\epsilon_s$	$\tan \delta$ [%]	CR積 [ $\Omega F$ ]	$V_B$ [V/ $\mu m$ ]	TC (85°C) [%]	TC (-55°C) [%]	MTTF $\mu$ [hr]	m値
31	BaSiO <sub>3</sub>	0.25	3038	5.2	1519	201	-14.2	-3.9	13	1.5
32	CaSiO <sub>3</sub>	0.25	3036	5.1	1509	196	-14.0	-4.0	10	1.7
33	(Ba <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> )SiO <sub>3</sub>	0.25	3041	5.0	1506	205	-14.1	-3.3	17	2.0
34	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	0.25	3059	4.9	1517	215	-14.5	-2.6	23	1.9

表 5

10

20

30

40

【 0 0 9 6 】

評価 3

表 5 より、 $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$  の代わりに、それぞれ、BaSiO<sub>3</sub>、CaS

50

$iO_3$ 、 $(Ba_{0.5}Ca_{0.5})SiO_3$ 、および $Y_2SiO_5$ を使用した場合には、破壊電圧および寿命特性の向上効果が得られない結果となった。また、試料番号34においては、寿命特性は向上しているものの、寿命特性のばらつきを示すm値が低くなる結果となり、信頼性に劣る結果となった。

【0097】

実施例8（試料番号41～47）

各副成分の添加量を表6に示すように変更した以外は、実施例1, 2と同様にして、コンデンサ試料を作製し、実施例1と同様に各評価を行った（表6, 7中の試料番号41～47）。得られた結果を、表7に示す。

【0098】

【表6】

試料番号	$Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ [mol]	$SiO_2$ [mol]	$Y_2O_3$ [mol]	$CaO$ [mol]	$MgO$ [mol]	$Cr_2O_3$ [mol]	$V_2O_5$ [mol]	$BaO$ [mol]	$Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ の含有割合 [重量%]
41 実施例	0.18	0	1.82	0	1.50	0.20	0.05	0.11	100
42 実施例	0.162	0.018	1.838	0.060	1.50	0.20	0.05	0.11	90
43 実施例	0.144	0.036	1.856	0.072	1.50	0.20	0.05	0.11	80
44 実施例	0.126	0.054	1.874	0.084	1.50	0.20	0.05	0.11	70
45 実施例	0.108	0.072	1.892	0.096	1.50	0.20	0.05	0.11	60
46 実施例	0.09	0.09	1.91	0.108	1.50	0.20	0.05	0.11	50
47 比較例	0	0.18	2.00	0.12	1.50	0.20	0.05	0.11	0

表 6

【0099】

【表 7】

試料番号	$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ の割合 [重量%]	平均結晶 粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon_s$	$\tan \delta$ [%]	CR積 [ $\Omega\text{F}$ ]	$V_B$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	TC (85°C) [%]	TC (-55°C) [%]	MTTF $\mu$ [hr]	m値
41	100	0.45	4056	5.4	1455	121	-14.5	-0.4	44	4.2
42	90	0.45	4044	5.3	1455	118	-14.4	-0.4	38	3.4
43	80	0.45	4029	5.3	1454	117	-14.3	-0.4	29	2.9
44	70	0.45	4017	5.4	1457	116	-14.1	-0.3	26	2.8
45	60	0.45	4041	5.3	1448	115	-14.2	-0.2	22	2.5
46	50	0.45	4030	5.4	1450	114	-14.0	-0.2	20	2.5
47	0	0.45	4018	5.3	1433	101	-14.2	-0.1	7	1.0

表 7

10

20

30

40

【0100】

評価 4

表 6, 7 より、誘電体層を構成する誘電体磁器組成物組成を変更した場合にも、同様の結果が得られることが確認できる。

【0101】

実施例 9 (試料番号 51)

$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  および  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の代わりに、それぞれ、 $\text{Ca}_4\text{Ho}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$  を使用した以外は、実施例 8 の試料番号 41 と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例 1 と同様に各評価を行った。結果を表 8 に示す。

50

## 【 0 1 0 2 】

実施例 1 0 ( 試料番号 5 2 )

$Y_2O_3$  の代わりに、 $Ho_2O_3$  を使用した以外は、実施例 8 の試料番号 4 7 と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例 1 と同様に各評価を行った。結果を表 8 に示す。

## 【 0 1 0 3 】

実施例 1 1 ( 試料番号 6 1 )

$Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$  および  $Y_2O_3$  の代わりに、それぞれ、 $Ca_4Dy_6O(SiO_4)_6$ 、 $Dy_2O_3$  を使用した以外は、実施例 8 の試料番号 4 1 と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例 1 と同様に各評価を行った。結果を表 9 に示す。

## 【 0 1 0 4 】

実施例 1 2 ( 試料番号 6 2 )

$Y_2O_3$  の代わりに、 $Dy_2O_3$  を使用した以外は、実施例 8 の試料番号 4 7 と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例 1 と同様に各評価を行った。結果を表 9 に示す。

## 【 0 1 0 5 】

【表 8】

試料 番号		$\text{Ca}_4\text{H}_{10}\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ の割合 [重量%]	平均結晶 粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon_s$	$\tan \delta$ [%]	CR積 [ $\Omega\text{F}$ ]	$V_B$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	TC (85°C) [%]	TC (-55°C) [%]	MTTF $\mu$ [hr]	m値
51	実施例	100	0.45	4057	5.2	1456	120	-14.3	0.3	48	3.9
52	比較例	0	0.45	4023	5.3	1423	102	-14	-0.7	5	1.1

表 8

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 9】

試料 番号		$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ の割合 [重量%]	平均結晶 粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon_s$	$\tan \delta$ [%]	CR積 [ $\Omega\text{F}$ ]	$V_B$ [V/ $\mu\text{m}$ ]	TC (85°C) [%]	TC (-55°C) [%]	MTTF $\mu$ [hr]	m値
61	実施例	100	0.45	4055	5.2	1521	125	-14	-0.3	39	4.3
62	比較例	0	0.45	4025	5.5	1446	99	-14.6	-0.5	7	1.2

表 9

10

20

30

40

【0107】

評価 5

表 8, 9 より、誘電体層を構成する誘電体磁器組成物組成を変更した場合においても、同様の結果が得られることが確認できる。

【0108】

実施例 13 (試料番号 71 ~ 74)

$\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$  の代わりに、それぞれ  $\text{BaSiO}_3$  (試料番号 71)、 $\text{CaSiO}_3$  (試料番号 72)、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{SiO}_3$  (試料番号 73)、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (試料番号 74) を使用した以外は (いずれも、Si 元素換算で 0.18 モル

50

)、実施例 8 の試料番号 4 1 と同様に、コンデンサ試料を作製し、実施例 1 と同様に各評価を行った。結果を表 1 0 に示す。なお、実施例 1 3 の各試料においては、誘電体層中における、Y 含有化合物の Y 元素換算での含有量が、実施例 8 の試料番号 4 1 と同様となるように、 $Y_2O_3$  の添加量を適宜調整した。

【 0 1 0 9 】

【 表 1 0 】

表 1 0

試料番号		Si含有化合物の種類	平均結晶粒径 [ $\mu m$ ]	比誘電率 $\epsilon_s$	$\tan \delta$ [%]	CR積 [ $\Omega F$ ]	$V_B$ [V/ $\mu m$ ]	TC (85°C) [%]	TC (-55°C) [%]	MTTF $\mu$ [hr]	m値
71	比較例	BaSiO <sub>3</sub>	0.45	4020	5.3	1456	106	-13.9	0.0	8	1.2
72	比較例	CaSiO <sub>3</sub>	0.45	4016	5.2	1424	103	-14.0	0.2	6	1.4
73	比較例	(Ba <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> )SiO <sub>3</sub>	0.45	4025	5.2	1430	110	-14.3	-0.3	10	1.7
74	比較例	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	0.45	4041	5.3	1443	116	-14.6	-0.2	19	1.9

【 0 1 1 0 】

評価 6

表 1 0 より、 $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$  の代わりに、それぞれ、BaSiO<sub>3</sub>、Ca 50

$\text{SiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{SiO}_3$ 、および $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ を使用した場合には、誘電体層を構成する誘電体磁器組成物組成を変更した場合においても、同様に、破壊電圧および寿命特性の向上効果が得られないことが確認できる。

【0111】

実施例14 (誘電体粒子中の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ の分布状態の測定)

実施例1で作製した試料番号1について、以下の方法により、誘電体粒子中における $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ の分布状態を測定した。

すなわち、まず、コンデンサ試料を、誘電体層2と垂直な方向で切断した。そして、この切断面について、透過型電子顕微鏡(TEM)により、粒界から粒内に向かって、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ の含有割合を測定した。得られた結果を図2(A)、図2(B)に示す。10  
 なお、図2(A)は、誘電体粒子中における $\text{Y}_2\text{O}_3$ の分布状態を示すグラフであり、図2(B)は、誘電体粒子中における $\text{SiO}_2$ の分布状態を示すグラフである。図2(A)、図2(B)より、本発明の実施例においては、誘電体粒子の表面付近に $\text{Y}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ が拡散した拡散相が形成されていることが確認できる。そして、この拡散相が形成されることにより、破壊電圧および寿命特性の向上が可能となり、さらには、寿命特性のばらつきを示すm値を高くでき、これにより高い信頼性を有するコンデンサ試料が得られると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0112】

【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。20

【図2】図2(A)は本発明の実施例に係る誘電体粒子の $\text{Y}_2\text{O}_3$ の分布状態を示すグラフ、図2(B)は本発明の実施例に係る誘電体粒子の $\text{SiO}_2$ の分布状態を示すグラフである。

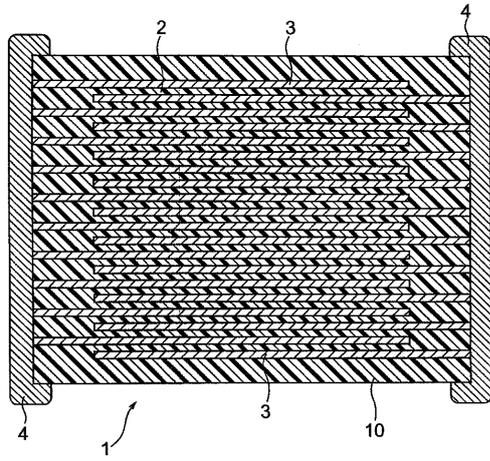
【符号の説明】

【0113】

- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 10 ... コンデンサ素子本体
- 2 ... 誘電体層
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極

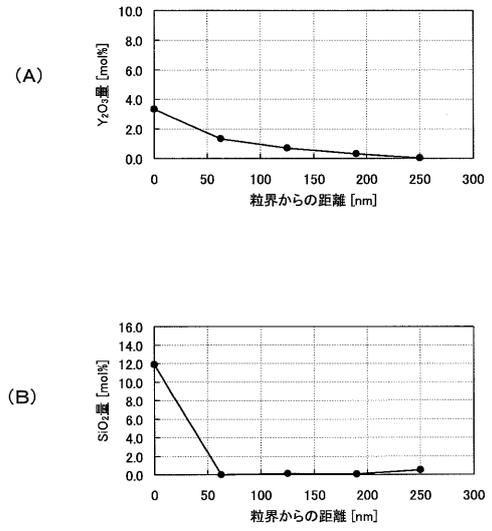
【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成19年10月26日 (2007.10.26)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 0 5

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】特開 2 0 0 4 - 1 0 7 2 0 0 号公報

---

フロントページの続き

(72)発明者 小田嶋 努

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 高石 哲男

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 原田 崇浩

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AA09 AA10 AA11 AA12

AA30 BA09 CA08 GA06 GA10 GA11 GA17

5E001 AB03 AE01 AE02 AE03 AE04 AJ02

5E082 AB03 FF05 FG26 LL01 MM24 PP03