

(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2005-104770

(P2005-104770A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C04B 35/46	C04B 35/46 D	4F100
B32B 18/00	B32B 18/00 Z	4G031
H01B 3/12	H01B 3/12 303	5E001
H01G 4/12	H01G 4/12 358	5G303
	H01G 4/12 361	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-340577 (P2003-340577)
 (22) 出願日 平成15年9月30日 (2003. 9. 30)

(71) 出願人 000003067
 TDK株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
 (74) 代理人 100097180
 弁理士 前田 均
 (74) 代理人 100099900
 弁理士 西出 眞吾
 (74) 代理人 100111419
 弁理士 大倉 宏一郎
 (74) 代理人 100117927
 弁理士 佐藤 美樹
 (72) 発明者 伊東 和重
 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

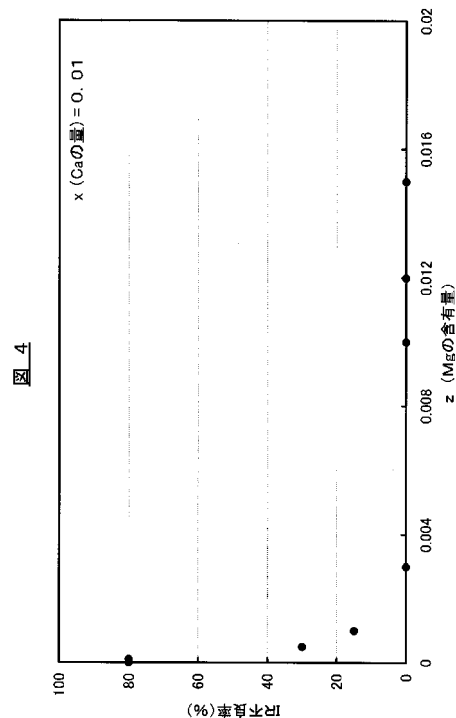
(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物および電子部品

(57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサを薄層化した場合においても、IR不良率を低く抑えることができ、かつ高い比誘電率を有する誘電体磁器組成物を提供すること。

【解決手段】 主成分が組成式 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}_A \{ \text{Ti}_{(1-y-z)} \text{Zr}_y \text{Mg}_z \} \text{B} \text{O}_2$ で表され、副成分として、Mnの酸化物と、Yの酸化物と、Vの酸化物と、Siの酸化物とを含有する誘電体磁器組成物。組成式において、A, Bが、0.995 A / B 1.020、xが、0.0001 x 0.07、好ましくは0.001 x < 0.05、yが、0.1 y 0.3、zが、0.0005 z 0.01、好ましくは0.003 z 0.01である。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}_A \{ \text{Ti}_{(1-y-z)} \text{Zr}_y \text{Mg}_z \}_B \text{O}_2$
 (ただし、 A, B, x, y, z が、 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$ 、 $0.0001 \leq x \leq 0.07$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.01$)

で表される主成分と、

副成分として、主成分 100 モルに対して、Mn の酸化物を MnO 換算で 0.03 ~ 1.7 モルと、Y の酸化物を Y_2O_3 換算で 0.05 ~ 0.5 モルと、V の酸化物を V_2O_5 換算で 0.007 ~ 0.4 モルと、Si の酸化物を SiO_2 換算で 0 ~ 0.5 モルとを含有することを特徴とする誘電体磁器組成物。

10

【請求項 2】

副成分として、さらに、W の酸化物を、主成分 100 モルに対して、 WO_3 換算で 0.005 ~ 0.3 モル含有する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】

請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有する電子部品。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層と、内部電極層とが交互に積層してあるコンデンサ素子本体を有する積層セラミックコンデンサ。

【請求項 5】

前記内部電極層に含まれる導電材が Ni または Ni 合金である請求項 4 に記載の積層セラミックコンデンサ。

20

【請求項 6】

前記誘電体層の積層数が、50 以上である請求項 4 または 5 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 7】

前記誘電体層の厚みが、 $4.5 \mu\text{m}$ 以下である請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 8】

前記誘電体層を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径 (R) と、前記誘電体層の厚み (d) との比 (R/d) が、 $0.5 < R/d < 3$ であることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、たとえば積層セラミックコンデンサの誘電体層などとして用いられる誘電体磁器組成物と、その誘電体磁器組成物を誘電体層として用いる電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

積層型セラミックコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、電気機器および電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型且つ高性能化に伴い、積層セラミックコンデンサに対する更なる小型化、大容量化、低価格化、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

40

【0003】

積層型セラミックコンデンサは、通常、内部電極のペーストと誘電体のスラリー（ペースト）とを、シート法や印刷法等により積層し、焼成して製造される。かかる内部電極には、一般に、Pd や Pd 合金が用いられてきたが、Pd は高価であるため、比較的安価な Ni や Ni 合金が使用されつつある。

【0004】

50

ところで、内部電極をNiやNi合金で形成する場合は、大気中で焼成を行うと電極が酸化してしまうという問題がある。このため、一般に、脱バインダ後は、中性または還元性雰囲気下で焼成する必要がある。

【0005】

しかし、NiやNi合金製の内部電極を有する積層セラミックコンデンサは、大気中で焼成して製造されるPd製の内部電極を有する積層セラミックコンデンサに比べ、絶縁抵抗の寿命性能が短く、信頼性が低いという問題があった。

【0006】

NiやNi合金製の内部電極を有する積層セラミックコンデンサにおいて、絶縁抵抗の寿命性能を向上させることができる誘電体磁器組成物として、特許文献1、特許文献2で開示されているようなものが知られている。

10

【0007】

特許文献1によると、ある特定の組成を有する誘電体酸化物を含有し、Y、Gd、Tb、Dy、Zr、V、Mo、Zn、Cd、Tl、SnおよびPの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物から選ばれる一種以上を、特定量添加した誘電体誘電体磁器組成物を使用することにより、絶縁抵抗の寿命性能を向上させることができる。

【0008】

また、特許文献2によると、ある特定の組成を有する誘電体酸化物を含有し、Mnの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物と、Yの酸化物および/または焼成により酸化物になる化合物とを、特定量添加した誘電体誘電体磁器組成物を使用することにより、さらなる絶縁抵抗の寿命性能を向上させることができる。

20

【0009】

また、上記特許文献1または特許文献2に開示されている誘電体磁器組成物においては、主成分である $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x-y)} \text{Ca}_x \text{Sr}_y \} \text{O} \}_A \{ \text{Ti}_{(1-z)} \text{Zr}_z \}_B \text{O}_2$ に、副成分としてMg酸化物を添加できる旨が記載されている。しかしながら、これらの文献では、積層セラミックコンデンサを薄層化(たとえば4.5 μm 以下)した場合に、初期絶縁抵抗不良率つまり、IR不良率を低くするためのMg量とCa量との組成範囲に関しては何ら開示されていない。また、特許文献1記載の誘電体磁器組成物は、Caの含有量が多いため比誘電率が低くなってしまいう問題も抱えている。

【0010】

30

【特許文献1】特開平3-133116号公報

【特許文献2】特許第2787746号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、積層セラミックコンデンサの誘電体層として使用し、積層セラミックコンデンサを薄層化した場合においても、IR不良率を低く抑えることができ、かつ高い比誘電率を有する誘電体磁器組成物を提供することである。また、本発明は、このような誘電体磁器組成物を用いて製造され、信頼性が高められた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。特に本発明は、薄層化、小型化対応の積層セラミックコンデンサ等の電子部品を提供することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の発明者等は、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る誘電体磁器組成物において、積層セラミックコンデンサの誘電体層として使用し、積層セラミックコンデンサを薄層化しても、IR不良率を低く抑えることができ、かつ高い比誘電率を有する誘電体磁器組成物について鋭意検討した結果、主成分と副成分からなる誘電体磁器組成物において、Mg原子を含有し、組成式 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}_A \{ \text{Ti}_{(1-y-z)} \text{Zr}_y \text{Mg}_z \}_B \text{O}_2$ で表される誘電体材料を主成分とし、該主成分の組成比を限定することで、本発明の目的を達成できることを見出し、本発明を完

50

成させるに至った。

【0013】

すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

組成式 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}_A \{ \text{Ti}_{(1-y-z)} \text{Zr}_y \text{Mg}_z \}_B \text{O}_2$
 (ただし、A, B, x, y, zが、 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$ 、 $0.0001 \leq x \leq 0.07$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.01$)

で表される主成分と、

副成分として、主成分100モルに対して、Mnの酸化物をMnO換算で0.03~1.7モルと、Yの酸化物をY₂O₃換算で0.05~0.5モルと、Vの酸化物をV₂O₅換算で0.007~0.4モルと、Siの酸化物をSiO₂換算で0~0.5モルとを含有することを特徴とする。

10

【0014】

本発明に係る誘電体磁器組成物は、好ましくは副成分として、さらに、Wの酸化物を、主成分100モルに対して、WO₃換算で0.005~0.3モル含有する。

【0015】

本発明に係る電子部品は、上記のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有する。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。

【0016】

本発明に係る積層セラミックコンデンサは、上記のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層と、内部電極層とが交互に積層してあるコンデンサ素子本体を有する。

20

【0017】

本発明に係る積層セラミックコンデンサにおいて、好ましくは、前記内部電極層に含まれる導電材がNiまたはNi合金である。

【0018】

本発明に係る積層セラミックコンデンサにおいて、好ましくは、前記誘電体層の積層数が、50以上である。

【0019】

本発明に係る積層セラミックコンデンサにおいて、好ましくは、前記誘電体層の厚みが、4.5μm以下である。

30

【0020】

本発明に係る積層セラミックコンデンサにおいて、好ましくは、前記誘電体層を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径(R)と、前記誘電体層の厚み(d)との比(R/d)が、 $0.5 < R/d < 3$ である。

【0021】

本発明に係る積層セラミックコンデンサにおいて、好ましくは、前記内部電極層が前記誘電体層を被覆する面積の被覆率が、60~100%である。

【発明の効果】

40

【0022】

本発明によれば、積層セラミックコンデンサの誘電体層を薄層化、多層化した場合においても、IR不良率を低く抑えることができ、高い比誘電率を有する誘電体磁器組成物を提供することができる。また、本発明によれば、薄層化しても、IR不良率が低く、比誘電率の高い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ができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

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は主成分におけるCaの含有量と比誘電率との関係を示すグラフ、

50

図 3 は主成分における Mg の含有量と比誘電率との関係を示すグラフ、
 図 4 は主成分における Mg の含有量と I R 不良率との関係を示すグラフである。

【 0 0 2 4 】

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 1 0 を有する。このコンデンサ素子本体 1 0 の両端部には、素子本体 1 0 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 1 0 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 5 】

内部電極層 3 は、各端面がコンデンサ素子本体 1 0 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 1 0 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

【 0 0 2 6 】

誘電体層 2 は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。
 本発明の誘電体磁器組成物は、 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}_A \{ \text{Ti}_{(1-y-z)} \text{Zr}_y \text{Mg}_z \}_B \text{O}_2$ で表される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、Mn の酸化物と、Y の酸化物と、V の酸化物と、Si の酸化物とを含む副成分とを有する。この際、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。

20

【 0 0 2 7 】

上記式中、x は、0.0001 以上 0.07 以下、好ましくは 0.0001 以上 0.05 未満である。

【 0 0 2 8 】

また、y は、0.1 以上 0.3 以下、好ましくは 0.15 以上 0.20 以下である。

【 0 0 2 9 】

また、z は、0.0005 以上 0.01 以下、好ましくは 0.003 以上 0.01 以下である。

【 0 0 3 0 】

また、A/B は、0.995 以上 1.020 以下、好ましくは 1.000 以上 1.015 以下である。

30

【 0 0 3 1 】

この組成において、x は Ca の比率を表し、z は Mg の比率を表すが、本発明の誘電体磁器組成物の特徴点は、主成分中に Mg 原子を含有し、さらに上記式において x と z の値、つまり Ca の比率と Mg の比率を上記所定の範囲内とする点である。すなわち、主成分中に Mg 原子を含有し、Ca の比率と Mg の比率を上記所定の範囲内とすることにより、セラミックコンデンサを薄層化した場合においても、I R 不良率を低くすることができ、かつ比誘電率を高くすることが可能となる。

【 0 0 3 2 】

Ca は、主に焼結安定性を向上させるとともに、絶縁抵抗値を向上させる元素として作用するものである。Ca の比率を表す x が 0.0001 未満となると焼成時において、誘電体層の異常粒成長が生じ易くなる傾向にあり、x が 0.07 を超えると、比誘電率が低くなる傾向にある。従って、x の値は、0.0001 \leq x \leq 0.07 の範囲が望ましく、比誘電率の向上という観点より、好ましくは 0.0001 \leq x $<$ 0.05 である。

40

【 0 0 3 3 】

Mg は、I R 不良率を低減させる元素として作用するものである。Mg の比率を表す z が 0.0005 未満となると I R 不良率が高くなる傾向にあり、z が 0.01 を超えると比誘電率が低くなる傾向にある。従って、z の値は、0.0005 \leq z \leq 0.01 の範囲が望ましい。

【 0 0 3 4 】

50

前記組成式において、 y は Zr の比率を表し、この Zr は、主にキュリー点を低温側に移動させるシフターとして作用するものである。 y が0.1未満となると誘電損失が高くなる傾向にあり、また、 y が0.3を超えると比誘電率が低くなる傾向にある。従って、 y の値は0.1 y 0.3の範囲が望ましい。

【0035】

前記組成式において、 A/B が0.995未満になると、焼成時に誘電体層の異常粒成長が生じ易くなると共に、絶縁抵抗値が低下する傾向にあり、 A/B が1.020を超えると焼結性が低下する傾向にあり、緻密な焼結体が得にくくなる。従って、 A/B は0.995 A/B 1.020の範囲が好ましい。

【0036】

前記 Mn の酸化物は、焼結を促進する効果と、 IR を高くする効果と、 IR 寿命を向上させる効果とがあり、主成分100モルに対して、 MnO 換算で0.03~1.70モル、好ましくは、0.3~1.4モルである。 Mn の酸化物の含有量が少な過ぎると、添加した効果が得にくくなる傾向にあり、多過ぎると、比誘電率が低下する傾向にある。

【0037】

前記 Y の酸化物は、主として、 IR 寿命を向上させる効果を示し、主成分100モルに対して、 Y_2O_3 換算で0.05~0.5モル、好ましくは、0.085~0.48モルである。 Y の酸化物の含有量が少な過ぎると、このような効果が不十分となり、 IR 寿命が悪化してしまう傾向にあり、多過ぎると、焼結性が悪化する傾向にある。

【0038】

前記 V の酸化物は、 IR 寿命を向上させる効果があり、主成分100モルに対して、 V_2O_5 換算で0.007~0.4モル、好ましくは、0.01~0.27モルである。 V の酸化物の含有量が少な過ぎると、これらの効果が不十分となる傾向にあり、多過ぎると、 IR が著しく低下する傾向にある。

【0039】

前記 Si の酸化物は、焼結助剤として作用し、主成分100モルに対して、 SiO_2 換算で、0~0.5モル、好ましくは、0~0.4モルである。 Si の酸化物の含有量が多過ぎると、比誘電率が低下する傾向にある。

【0040】

また、副成分として、 W の酸化物をさらに含むことが好ましい。 W の酸化物は、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化する効果と、 IR 寿命を向上させる効果とがあり、主成分100モルに対して、 WO_3 換算で、好ましくは0.005~0.3、さらに好ましくは0.01~0.20モルである。 W の酸化物の含有量が少な過ぎると、添加した効果が得にくくなる傾向にあり、多過ぎると、 IR が著しく低下する傾向にある。

【0041】

なお、本明細書では、主成分および各副成分を構成する各酸化物を化学量論組成で表しているが、各酸化物の酸化状態は、化学量論組成から外れるものであってもよい。ただし、各副成分の上記比率は、各副成分を構成する酸化物に含有される金属量から上記化学量論組成の酸化物に換算して求める。

【0042】

誘電体層2の厚さは、特に限定されないが、一層あたり6.0 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは4.5 μm 以下、特に好ましくは、3.5 μm 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 μm 程度である。

【0043】

誘電体層2の積層数は、特に限定されないが、20以上であることが好ましく、より好ましくは50以上、特に好ましくは、100以上である。積層数の上限は、特に限定されないが、たとえば2000程度である。

【0044】

本実施形態では、誘電体層2の厚みを、4.5 μm 以下に薄くした場合でも、 IR 不良率が低く、かつ高い比誘電率を有する積層セラミックコンデンサを得ることができる。

10

20

30

40

50

【0045】

誘電体層2に含まれる誘電体粒子の平均結晶粒径は、特に限定されないが、好ましくは、平均結晶粒径を R 、誘電体層2の厚みを d としたとき、平均結晶粒径 R と誘電体層の厚み d との比(R/d)が、好ましくは $0.5 < R/d < 3$ 、さらに好ましくは $0.5 < R/d < 1.5$ である。

【0046】

平均結晶粒径 R と誘電体層の厚み d との比(R/d)が 0.5 以下となると比誘電率が低下する傾向にあり、 3 以上となると IR 不良率が高くなる傾向にある。

【0047】

本実施形態のように、平均結晶粒径 R と誘電体層の厚み d との比(R/d)を $0.5 < R/d < 3$ とすることにより、電極間の誘電体粒子の数が1粒子または2粒子である部分の割合を増加することができ、積層セラミックコンデンサの体積当たりの静電容量を大きくすることが可能となる。なお、電極間の誘電体粒子の数とは、1本の内部電極から、その内部電極と対峙する内部電極に垂直に引いた直線が通る粒子の数を意味する。

10

【0048】

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、 $0.1 \sim 3 \mu m$ 、特に $0.2 \sim 2.0 \mu m$ 程度であることが好ましい。

20

【0049】

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、 $10 \sim 50 \mu m$ 程度であることが好ましい。

【0050】

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、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。

30

【0051】

まず、誘電体層用ペーストに含まれる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整する。

【0052】

誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物粉末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。

【0053】

誘電体磁器組成物粉末としては、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、例えば、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。誘電体磁器組成物粉末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、誘電体磁器組成物粉末の粒径は、通常、平均粒径 $0.1 \sim 1 \mu m$ 程度である。

40

【0054】

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、

50

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、例えば、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。

【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、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。

【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。

【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。

【0062】

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0.5～24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_2 と H_2 との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

【0063】

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、 $10^{-9} \sim 10^{-4}$ 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。

【0064】

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1200～1300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。

【0065】

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

10

20

30

40

50

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_2 と H_2 との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

【0066】

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。

【0067】

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。

10

【0068】

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、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。

20

【0069】

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_2 ガス等を用いることが好ましい。

【0070】

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_2 ガスや混合ガス等を加湿するには、例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。

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。

30

【0071】

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。

【0072】

本発明によれば、主成分中にMg原子を含有し、さらに、主成分中のCaの比率とMgの比率を所定の範囲内とすることにより、セラミックコンデンサを薄層化した場合においても、IR不良率を低くすることができ、かつ比誘電率を高くすることができる。なお、誘電体磁器組成物を上記構成とすることにより、IR不良率が低下する原因の詳細については、判明していないが、主成分中にMg原子を添加することにより、誘電体磁器組成物の耐還元性が向上することが要因の一つとなっていると考えられる。

40

【0073】

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。

50

【0074】

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、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

【実施例】

【0075】

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。

【0076】

10

実施例 1

主成分として、 $\{Ba_{(1-x)}Ca_x\}O\}_A\{Ti_{(1-y-z)}Zr_yMg_z\}_B O_2$ で示される組成の誘電体酸化物を、組成比を示す記号 x, z が、表 1 および 2 に示す値になるように、ゾルゲル合成により作製した。また、その他の記号 A, B, y については、 $A/B = 0.989 \sim 1.004$ 、 $y = 0.16$ とした。なお、本発明の範囲内である実施例の試料については、 $A/B = 0.995 \sim 1.004$ とした。

【0077】

また、副成分として、主成分 100 モルに対して、 $MnO : 0.4$ モルと、 $Y_2O_3 : 0.3$ モルと、 $V_2O_5 : 0.04$ モルと、 $WO_3 : 0.08$ モルと、 $SiO_2 : 0.8$ モルとを、ボールミルで 20 時間湿式粉碎し、900 および 4 時間の条件で、大気雰囲気中で仮焼きし、その後、解砕のためにボールミルで 20 時間湿式粉碎し、副成分の添加物とした。

20

そして、主成分と副成分とを、ボールミルで 19 時間、湿式粉碎し、乾燥して、表 1 および 2 に示す試料番号 1 ~ 32 の誘電体材料を得た。

【0078】

これら試料番号 1 ~ 32 の誘電体材料の各々を用いて、誘電体原料 100 重量部と、アクリル樹脂 5.0 重量部と、フタル酸ベンジルブチル 2.5 重量部と、ミネラルスピリット 6.5 重量部と、アセトン 4.0 重量部と、トリクロロエタン 20.5 重量部と塩化メチレン 41.5 重量部とをボールミルで混合し、ペースト化して誘電体層用ペーストを得た。

30

【0079】

次に、 Ni 粒子 44.6 重量部と、テルピネオール 52 重量部と、エチルセルロース 3 重量部と、ベンゾトリアゾール 0.4 重量部とを、3 本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極層用ペーストを得た。

【0080】

これらのペーストを用い、以下のようにして、図 1 に示される積層型セラミックチップコンデンサ 1 を製造した。

【0081】

得られた誘電体層用ペーストを用いて PET フィルム上にグリーンシートを形成した。この上に内部電極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。

40

【0082】

得られた誘電体層用ペーストを用いて PET フィルム上にグリーンシートを形成した。この上に内部電極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。

【0083】

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。脱バインダ処理条件は、昇温速度

50

：30 / 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。焼成条件は、昇温速度：200 / 時間、温度保持時間：2時間、冷却速度：300 / 時間、雰囲気ガス：加湿した $N_2 + H_2$ 混合ガス（酸素分圧： 10^{-2} Pa）とした。なお、焼成時の保持温度は、表1および2に示した。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、冷却速度：300 / 時間、雰囲気ガス：加湿した N_2 ガス（酸素分圧： 10^{-1} Pa）とした。なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を5～75としたウェッターを用いた。

【0084】

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1～32を得た。

10

【0085】

得られたコンデンサ試料のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4とし、1層あたりの誘電体層の厚み（層間厚み）は3.0μmであり、内部電極層の厚さは1.2μmであった。また、各試料の誘電体層における平均結晶粒径を調べたところ、2.5μmであった。平均結晶粒径（R）と、前記誘電体層の厚み（d）との比（R/d）は0.83であった。

【0086】

なお、誘電体層の厚さの測定方法としては、まず、得られたコンデンサ試料を内部電極に垂直な面で切断し、その切断面についてのSEM写真を撮影した。次に、SEM写真上で、内部電極と垂直な線を引き、該内部電極と対峙する隣の内部電極との距離を測定した。これを20回行い、その測定値の平均を求め、これを誘電体層の厚みとした。

20

【0087】

また、誘電体粒子の平均結晶粒径の測定方法としては、上記にて撮影したSEM写真から、コード法により誘電体粒子の形状を球と仮定して算出した。SEMの視野は23μm×30μmであり、1サンプルにつき80個の粒子について、それぞれの粒径を算出し、これの平均値を平均結晶粒径とした。

得られた各コンデンサ試料について下記に示す方法により、比誘電率およびIR不良率の測定を行った。

【0088】

比誘電率（ ϵ_r ）

コンデンサの試料に対し、基準温度20において、デジタルLCRメータ（YHP社製4274A）にて、周波数120Hz，入力信号レベル（測定電圧）1.0Vrms / μmの条件下で、静電容量Cおよび誘電損失tanδ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。

30

【0089】

比誘電率 ϵ_r は、小型で高誘電率のコンデンサを作成するために重要な特性である。本実施例では、比誘電率 ϵ_r の値は、コンデンサの試料数n=10個を用いて測定した値の平均値として算出した。比誘電率は、大きいほど好ましい。結果を表1および2に示す。

【0090】

IR不良率

絶縁抵抗計（アドバンテスト社製R8340A）を用いて、20においてDC20Vを、コンデンサ試料に60秒間印加した後の絶縁抵抗IRを測定した。測定した結果、絶縁抵抗IRが 1.0×10^{10} 以下となった試料を不良品とし、不良品の発生割合を%で示した。この値が小さいほど、IR不良率が低く、良品が多いこととなる。結果を表1および2に示す。

40

【0091】

【表 1】

表 1

試料番号		x(Caの量)	z(Mgの量)	比誘電率	IR不良率	判定	焼成温度
1	比較例	0.01	0	20020	80	×	1240
2	比較例	0.08	0	14000	80	×	1240
3	比較例	0.005	0.0001	21324	異常粒成長	×	1240
4	比較例	0.01	0.0001	19345	80	×	1240
5	実施例	0.0001	0.0005	19567	35	○	1240
6	実施例	0.005	0.0005	19234	30	○	1240
7	実施例	0.01	0.0005	18245	30	○	1240
8	実施例	0.05	0.0005	17651	30	○	1240
9	比較例	0	0.001	19865	異常粒成長	×	1240
10	実施例	0.0001	0.001	19002	15	○	1240
11	実施例	0.005	0.001	18700	15	○	1240
12	実施例	0.01	0.001	17029	15	○	1240
13	実施例	0.05	0.001	15671	15	○	1240
14	実施例	0.06	0.001	13233	15	○	1240
15	比較例	0	0.003	17890	異常粒成長	×	1260
16	実施例	0.0001	0.003	19007	0	○	1240
17	実施例	0.005	0.003	17533	0	○	1240
18	実施例	0.01	0.003	16090	0	○	1240
19	実施例	0.05	0.003	13245	0	○	1240
20	実施例	0.06	0.003	11903	0	○	1240
21	実施例	0.07	0.003	10090	0	○	1240
22	比較例	0.08	0.003	8900	0	×	1240
23	比較例	0	0.01	15671	異常粒成長	×	1300
24	実施例	0.0001	0.01	13430	0	○	1260
25	実施例	0.005	0.01	12200	0	○	1260
26	実施例	0.01	0.01	11231	0	○	1260
27	実施例	0.05	0.01	10590	0	○	1260
28	実施例	0.06	0.01	10050	0	○	1260
29	比較例	0.2	0.01	2231	-	×	1260
30	比較例	0.005	0.012	9879	0	×	1280
31	比較例	0.01	0.012	9007	0	×	1260
32	比較例	0.05	0.012	9598	0	×	1280
33	比較例	0.01	0.015	8500	0	×	1300

ただし、

$[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x]\text{O}]_A(\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z)_B\text{O}_2$ (A/B=0.989~1.004, y=0.16) 100molに対して、
MnO 0.4mol、Y₂O₃ 0.3mol、V₂O₅ 0.04mol、WO₃ 0.08mol、SiO₂ 0.8mol

表中の「-」=算出不可

【 0 0 9 2 】

【表 2】

表 2

試料番号		x(Caの量)	z(Mgの量)	比誘電率	IR不良率	判定	焼成温度
1	比較例	0.01	0	20020	80	×	1240
4	比較例	0.01	0.0001	19345	80	×	1240
7	実施例	0.01	0.0005	18245	30	○	1240
12	実施例	0.01	0.001	17029	15	○	1240
18	実施例	0.01	0.003	16090	0	○	1240
26	実施例	0.01	0.01	11231	0	○	1260
31	比較例	0.01	0.012	9007	0	×	1260
33	比較例	0.01	0.015	8500	0	×	1300

ただし、

$\{Ba_{(1-x)}Ca_x\}O\}_A(Ti_{(1-y-z)}Zr_yMg_z)_B O_2$ (A/B=0.989~1.004, y=0.16) 100molに対して、
MnO 0.4mol、Y₂O₃ 0.3mol、V₂O₅ 0.04mol、WO₃ 0.08mol、SiO₂ 0.8mol

【0093】

評価 1

表 1 に、主成分を表す組成式 $\{Ba_{(1-x)}Ca_x\}O\}_A\{Ti_{(1-y-z)}Zr_yMg_z\}_B O_2$ (A/B=0.989~1.004, y=0.16) において、x の値、すなわち Ca の量と、z の値、すなわち Mg の量を変化させた試料 1~33 の組成比、焼成温度、比誘電率および IR 不良率を示した。なお、各試料について、比誘電率が 10000 以上で、かつ IR 不良率が 50% 未満となった試料を、それ以外を × とし、あわせて表 1 に示した。

【0094】

また、図 2 に、z の値が 0.003 である試料 15~22 について、x の値と比誘電率との関係を示した。

【0095】

z の値をそれぞれ 0.0005, 0.001, 0.003, 0.01 とした実施例および比較例の試料 5~29 については、x の値を 0.0001~0.007 の範囲内としたいずれの場合においても、IR 不良率が 0~35%、比誘電率が 10000 以上となり、良好な結果となった。また、図 2 より、Mg の量を表す z の値を一定とした場合には、Ca の量を表す x の値を増やしていくと、比誘電率が低下していくという関係があることがわかる。

【0096】

一方、x の値を 0 とした比較例の試料 9, 15, 23 においては、焼成時に誘電体層の異常粒成長がみられ、x の値を 0.08, 0.2 とした試料 22, 29 は、比誘電率が 10000 未満となった。

【0097】

この結果より、z の値が、0.0005 z 0.01 のとき、x の値は、0.0001 x 0.07、好ましくは 0.0001 x < 0.05 である場合に、IR 不良率を低く抑えることができ、かつ高い比誘電率を有することが確認できた。

【0098】

z の値を 0 または 0.0001 とした比較例の試料 1~4 は、x の値をいずれの値としたときも、IR 不良率が 80% と高くなったり、焼成時に誘電体層の異常粒成長がみられた。この結果より z の値は、0.0005 以上であることが望ましいということが確認できた。

【0099】

z の値を 0.012 または 0.015 とした比較例の試料 30~33 は、x の値をいずれの値としたときも、比誘電率が 10000 未満となった。この結果より z の値は、0.

10

20

30

40

50

0.1以下であることが望ましいということが確認できた。

【0100】

評価2

表2に、Caの量を表すxの値を一定値0.001とした試料の組成比、焼成温度、比誘電率およびIR不良率を示した。また、図3, 4に、同様にxの値を一定値0.001とした試料について、zの値と比誘電率との関係(図3)およびzの値とIR不良率との関係(図4)を示した。

【0101】

Caの量を表すxの値を一定とした場合には、Mgの量を表すzの値を増していくと、図3に示すように、比誘電率が低下していくが、一方、IR不良率については、図4に示すように、改善されることが確認できた。また、表2に示すように、zの値を0.0005~0.01とした実施例の試料は、比誘電率、IR不良率とも良好な結果となったが、zの値を0または、0.0001とした比較例の試料1, 4は、IR不良率が80%と高くなってしまい、zの値を0.012または、0.015とした比較例31, 33の試料は、比誘電率が10000以下となった。この結果より、zの値は、0.0005 z 0.01であり、好ましくは0.003 z 0.01である場合に、IR不良率を低く抑えることができ、かつ高い比誘電率を有することが確認できた。

【0102】

実施例2

副成分として、Wの酸化物であるWO₃を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に、表3に示す試料番号34~41のコンデンサ試料を作製し、同様に、比誘電率およびIR不良率を測定した。

【0103】

【表3】

表3

試料番号		x(Caの量)	z(Mgの量)	比誘電率	IR不良率	判定	焼成温度
34	比較例	0	0.003	17950	異常粒成長	×	1260
35	比較例	0.0001	0.003	19113	0	○	1240
36	実施例	0.005	0.003	17654	0	○	1240
37	実施例	0.01	0.003	16293	0	○	1240
38	実施例	0.05	0.003	13378	0	○	1240
39	実施例	0.06	0.003	12005	0	○	1240
40	比較例	0.07	0.003	10145	0	○	1240
41	比較例	0.08	0.003	9003	0	×	1240

ただし、

$(\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x)\text{O}\}_A(\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z)\text{B}\text{O}_2$ (A/B=0.989~1.004、y=0.16) 100molに対して、
MnO 0.4mol、Y₂O₃ 0.3mol、V₂O₅ 0.04mol、SiO₂ 0.8mol

【0104】

評価3

表3に、実施例2にて作製したコンデンサ試料34~41の組成比、焼成温度、比誘電率およびIR不良率を示した。また、同様に各試料について、比誘電率が10000以上で、かつIR不良率が50%未満となった試料を、それ以外を×とし、あわせて表3に示した。なお、実施例2の各試料においては、zの値、すなわちMgの量を一定とし、xの値、すなわちCaの量を変化させた。

【0105】

表3より、副成分としてWの酸化物を含有しない実施例の試料35~40は、xの値を0.0001~0.007の範囲内としたいずれの場合においても、IR不良率が0%、比誘電率が10000以上となり、良好な結果となった。

【0106】

一方、xの値を0とした比較例の試料34においては、焼成時に誘電体層の異常粒成長がみられ、xの値を0.08とした試料41は、比誘電率が10000未満となった。

【0107】

この結果より、Wの酸化物を含有しない場合においても、誘電体層を薄層化した場合において、IR不良率を低く抑え、比誘電率を向上するという本発明の目的を達成することが可能であるということが確認できた。

【0108】

【表4】

表4

x(Caの量)	z(Mgの量)	WO ₃ 0.08mol		WO ₃ なし	
		試料番号	比誘電率	試料番号	比誘電率
0.0001	0.003	16	19007	35	19113
0.005	0.003	17	17533	36	17654
0.01	0.003	18	16090	37	16293
0.05	0.003	19	13245	38	13378
0.06	0.003	20	11903	39	12005
0.07	0.003	21	10090	40	10145

10

20

【0109】

評価4

表4に、Wの酸化物を含有する試料16～21、Wの酸化物を含有しない試料35～40のxおよびzの値と、比誘電率を示した。

【0110】

表4より、Wの酸化物を含有する場合も含有しない場合も、比誘電率については、ほぼ同様の結果となった。しかし、Wの酸化物を含有する試料16～21は、IR寿命（高温負荷寿命）は、12時間であったが、Wの酸化物を含有しない試料35～40は、IR寿命が10時間となり、Wの酸化物を含有しない場合は、IR寿命が短くなるという結果となった。

30

【0111】

なお、IR寿命（高温負荷寿命）は、誘電体層を薄層化する際に、特に重要となるものであり、IR寿命（高温負荷寿命）の測定方法としては、コンデンサ試料に対し、180で20V/μmの直流電圧の印加状態に保持することにより行った。本実施例では、直流電圧の印加開始から抵抗値が一桁落ちるまでの時間を寿命と定義し、これを10個のコンデンサ試料に対して行い、その平均値を寿命時間とした。

【0112】

この結果より、Wの酸化物を含有しない場合においても、本発明の目的を達成することが可能であるが、IR寿命（高温負荷寿命）を向上させ、さらに信頼性の高い積層セラミックコンデンサを得るためには、副成分としてWの酸化物を含有することが好ましいということが確認できた。

40

【0113】

本実施例で示したように、誘電体層を4.5μm以下、特に3.0μm以下と薄層化した場合においても、主成分中にMg原子を含有し、Caの比率とMgの比率を上記所定の範囲内とすることにより、IR不良率が低く、比誘電率の高い積層セラミックコンデンサが得られることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 1 1 4 】

【 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 は主成分における Ca の含有量と比誘電率との関係を示すグラフである。

【 図 3 】 図 3 は主成分における Mg の含有量と比誘電率との関係を示すグラフである。

【 図 4 】 図 4 は主成分における Mg の含有量と I R 不良率との関係を示すグラフである。

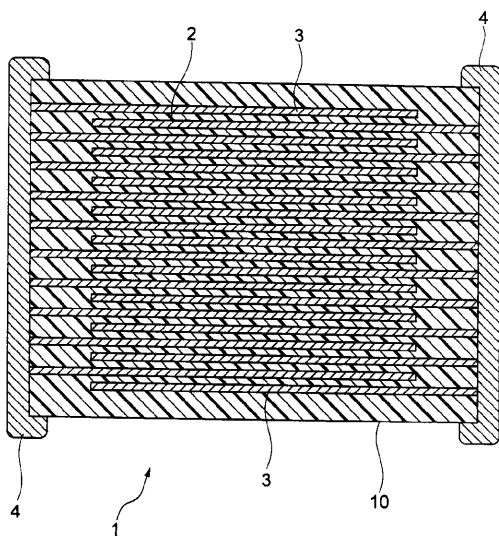
【 符号の説明 】

【 0 1 1 5 】

- 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

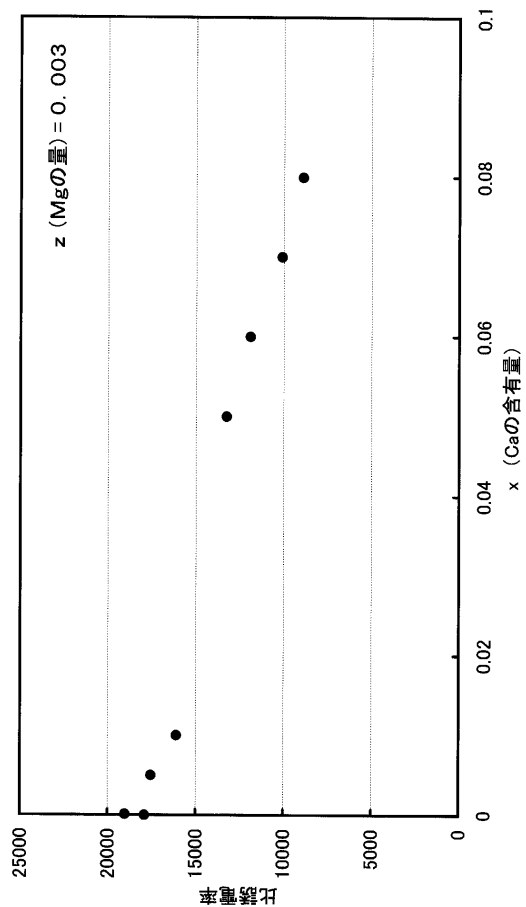
【 図 1 】

図 1

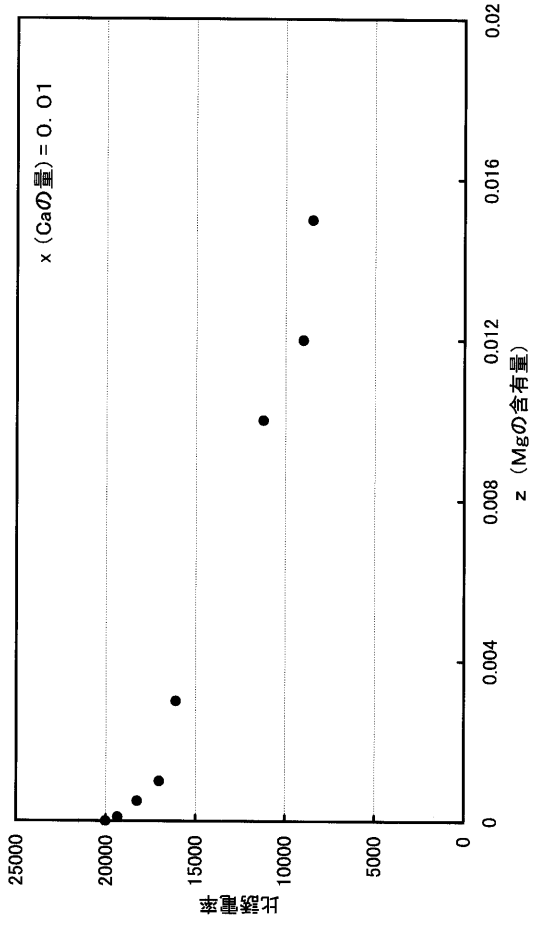


【 図 2 】

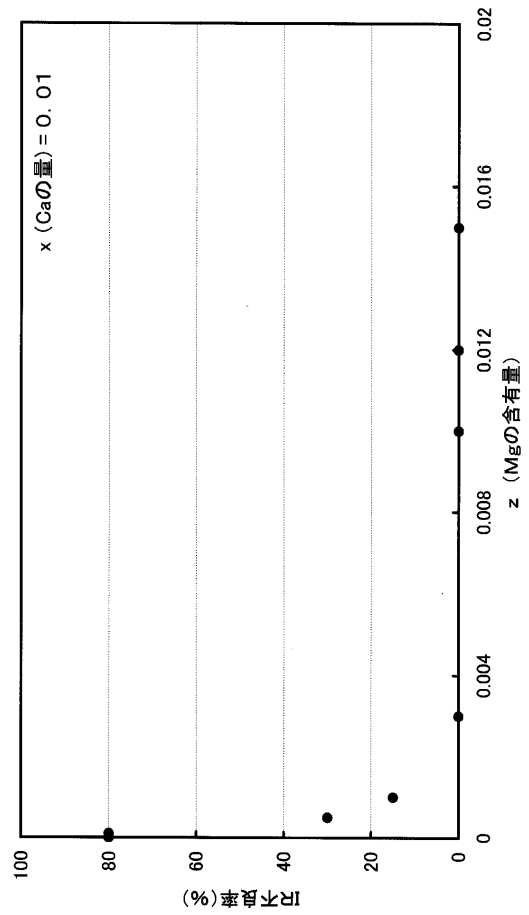
図 2



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 由利 俊一
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 中野 幸恵
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 宮内 真理
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 日比 貴子
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 岩永 大介
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 細野 雅和
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) 4F100 AA18A AA18C AA18E AA20A AA20C AA20E AA21A AA21C AA21E AA27A
AA27C AA27E AB16B AB16D AB31B AB31D AD00A AD00C AD00E AR00B
AR00D BA05 BA08 BA10A BA10E DE01A DE01C DE01E EJ48 GB41
JG01B JG01D JG05A JG05C JG05E YY00A YY00C YY00E
4G031 AA03 AA04 AA06 AA08 AA11 AA12 AA13 AA18 AA19 AA30
BA09 CA04 CA08 GA02 GA03 GA10 GA11 GA17
5E001 AB03 AC09 AD00 AE00 AE02 AE03 AE04
5G303 AA01 AB01 AB06 AB14 BA12 CA01 CB03 CB06 CB17 CB18
CB30 CB35 CB36 CB37 CB39 CB40