

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5094494号
(P5094494)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.		F I			
H O 1 G	4/12	(2006.01)	H O 1 G	4/12	3 5 8
H O 1 G	4/30	(2006.01)	H O 1 G	4/30	3 0 1 E
C O 4 B	35/468	(2006.01)	C O 4 B	35/46	D

請求項の数 4 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2008-80835 (P2008-80835)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成20年3月26日(2008.3.26)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開2009-238885 (P2009-238885A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成21年10月15日(2009.10.15)	(72) 発明者	新宮 雄二
審査請求日	平成22年10月15日(2010.10.15)		鹿児島県霧島市国分山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内
		審査官	田中 晃洋

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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタン酸バリウムを主成分とする誘電体磁器からなる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具備する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体磁器は、前記チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、マグネシウムをMgO換算で0.2~1モル、マンガンをMnO換算で0.2~0.5モル、ホルミウム、イットリウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムの群から選ばれる1種の第1希土類元素(RE)およびサマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウムおよびジスプロシウムの群から選ばれる1種の第2希土類元素(RE)をRE₂O₃換算した合計で0.7~3モル含有するとともに、主結晶相として、前記チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムの濃度が0.2原子%以下の第1結晶粒子からなる第1の結晶群と、前記チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムの濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子からなる第2の結晶群とを有し、前記第1結晶粒子および前記第2結晶粒子の平均粒径が0.18~0.3μmであり、前記第1結晶粒子の平均粒径が前記第2結晶粒子の平均粒径より0.05μm以上小さく、かつ前記誘電体磁器の研磨面における3μm×3μmの領域内に見られる前記第1結晶粒子の個数をa、第2結晶粒子9bの個数をbとしたときに、b/(a+b)が0.5~0.8であることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】

前記第1結晶粒子の平均粒径が前記第2結晶粒子の平均粒径より0.1 μm以上小さい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】

前記第1結晶粒子および前記第2結晶粒子の平均粒径が0.22~0.27 μmであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】

前記チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、前記マグネシウムをMgO換算で0.5~1モル、前記マンガンをMnO換算で0.2~0.4モル、第1希土類元素(RE)として前記イットリウムをY₂O₃換算で0.6~0.8モル、および第2希土類元素(RE)として前記テルビウムをTb₂O₃換算で0.2~0.5モル含有す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。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層セラミックコンデンサに関し、特に、誘電体層がCa濃度の異なるチタン酸バリウムにより構成された小型で高容量の積層セラミックコンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

積層セラミックコンデンサは、誘電体層と内部電極層とを交互に積層して構成されたコンデンサ本体の内部電極層が露出した端面に外部電極を形成して構成されており、近年、小型化、高容量化の要求に対して誘電体層および内部電極層の薄層化と多積層化が図られている。

20

【0003】

ところで、積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層となる誘電体磁器として、従来より、チタン酸バリウムを主成分とする誘電率材料が用いられているが、近年に至り、チタン酸バリウム粉末とチタン酸バリウムにカルシウムを固溶させた粉末を混合して用いて、これらの誘電体材料を共存させた複合系の誘電体材料が開発され、積層セラミックコンデンサに応用されている(例えば、特許文献1参照)。

【0004】

上述したチタン酸バリウム粉末やチタン酸バリウムにカルシウムを固溶させた粉末を用いて作製される誘電体磁器には、マグネシウム、希土類元素およびマンガンの各酸化物が添加剤として用いられ、焼成時に、これらの添加剤を、チタン酸バリウム粉末やチタン酸バリウムにカルシウムを固溶させたチタン酸バリウムカルシウム粉末のそれぞれの表面付近に固溶させて比誘電率や比誘電率の温度特性などの向上が図られている。

30

【特許文献1】特開2001-156450号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のような結晶粒子により構成された誘電体磁器を誘電体層とする積層セラミックコンデンサは、比誘電率の向上とともに、比誘電率の温度特性としてX5R(25を基準にしたときの比誘電率の温度変化率が-55~85において±15%以内)を満足するものの、誘電体層の厚みを、例えば2 μm程度まで薄層化すると、高温負荷試験での寿命特性が大きく低下するとともに、積層セラミックコンデンサに直流電圧を印加したときの静電容量の低下が大きい(DCバイアス特性が大きい)という問題があった。

40

【0006】

従って、本発明は、高誘電率で、比誘電率の温度変化率が小さく、高温負荷試験での寿命特性が高く、かつDCバイアス特性の小さい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。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明の積層セラミックコンデンサは、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体磁器からなる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具備する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体磁器は、前記チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、マグネシウムをMgO換算で0.2~1モル、マンガンをMnO換算で0.2~0.5モル、ホルミウム、イットリウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムの群から選ばれる1種の第1希土類元素(RE)およびサマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウムおよびジスプロシウムの群から選ばれる1種の第2希土類元素(RE)をRE₂O₃換算した合計で0.7~3モル含有するとともに、主結晶相として、前記チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムの濃度が0.2原子%以下の第1結晶粒子からなる第1の結晶群と、前記チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムの濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子からなる第2の結晶群とを有し、前記第1結晶粒子および前記第2結晶粒子の平均粒径が0.18~0.3μmであり、前記第1結晶粒子の平均粒径が前記第2結晶粒子の平均粒径より0.05μm以上小さく、かつ前記誘電体磁器の研磨面における3μm×3μmの領域内に見られる前記第1結晶粒子の個数をa、第2結晶粒子9bの個数をbとしたときに、b/(a+b)が0.5~0.8であることを特徴とする。

10

【0008】

また、前記第1結晶粒子の平均粒径が前記第2結晶粒子の平均粒径より0.1μm以上小さいことが望ましい。

20

【0009】

さらに、前記第1結晶粒子および前記第2結晶粒子の平均粒径が0.22~0.27μmであることが望ましい。

【0010】

またさらに、前記チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、前記マグネシウムをMgO換算で0.5~1モル、前記マンガンをMnO換算で0.2~0.4モル、第1希土類元素(RE)として前記イットリウムをY₂O₃換算で0.6~0.8モル、および第2希土類元素(RE)として前記テルビウムをTb₂O₃換算で0.2~0.5モル含有することが望ましい。

【0011】

なお、第1希土類元素および第2希土類元素は共にREとして表しているが、これは周期表における希土類元素の英文表記(Rare earth)に基づくものである。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高誘電率で、比誘電率の温度変化率が小さく、高温負荷試験での寿命特性が高く、かつDCバイアス特性の小さい積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の積層セラミックコンデンサについて、図1および図2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実施形態を示す概略断面図であり、図2は、図1の積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層の拡大図であり、結晶粒子および粒界相を示す模式図である。

40

【0014】

この積層セラミックコンデンサは、誘電体磁器からなる誘電体層5と内部電極層7とが交互に積層されたコンデンサ本体1と、前記内部電極層7の一端がそれぞれ露出するコンデンサ本体1の両端部に形成された外部電極3とから構成されている。

【0015】

誘電体磁器からなる誘電体層5は、結晶粒子9と粒界相11とから構成されており、その厚みは2μm以下、特に、1μm以下が望ましく、これにより積層セラミックコンデン

50

さを小型化、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 $0.4 \mu\text{m}$ 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できる。

【0016】

内部電極層 7 を構成する導体成分としては、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、後述する誘電体磁器からなる誘電体層 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。また、外部電極 3 を構成する導体成分としては、例えば、Cu もしくは Cu と Ni の合金を用いることができ、これらの導体成分を含むペーストをコンデンサ本体 1 の端面に塗布したあと、焼き付けを行なうことにより形成されている。

10

【0017】

なお、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、本発明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。

【0018】

ところで、誘電体層 5 を構成する誘電体磁器は、チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウム、マグネシウムおよびマンガンと、ホルミウム、イットリウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムの群から選ばれる 1 種の第 1 希土類元素 (RE) およびサマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウムおよびジスプロシウムの群から選ばれる 1 種の第 2 希土類元素 (RE) とを含む焼結体からなり、チタン酸バリウムを構成するチタン 100 モルに対して、マグネシウムを MgO 換算で $0.2 \sim 1$ モル、前記マンガン MnO 換算で $0.2 \sim 0.5$ モル、第 1 希土類元素 (RE) および第 2 希土類元素 (RE) を RE_2O_3 換算した合計で $0.7 \sim 3$ モル含有する。

20

【0019】

また、この誘電体磁器は、チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムの濃度が 0.2 原子% 以下の結晶粒子からなる第 1 の結晶群を構成する第 1 結晶粒子 9 a と、チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムの濃度が 0.4 原子% 以上の結晶粒子からなる第 2 の結晶群を構成する第 2 結晶粒子 9 b とからなる結晶粒子 9 を主結晶相として備えている。

【0020】

さらに、第 1 の結晶群を構成する第 1 結晶粒子 9 a および第 2 の結晶群を構成する第 2 結晶粒子 9 b の平均粒径が $0.18 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、かつ第 1 の結晶群を構成する第 1 結晶粒子 9 a の平均粒径が第 2 の結晶群を構成する第 2 結晶粒子 9 b の平均粒径より $0.05 \mu\text{m}$ 以上小さい。

30

【0021】

またさらに、この誘電体磁器の研磨面における $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ の領域内に見られる前記第 1 結晶粒子の個数を a、第 2 結晶粒子 9 b の個数を b としたときに、 $b / (a + b)$ が $0.5 \sim 0.8$ である。

【0022】

このような誘電体磁器は、室温 (25°C) における比誘電率が 3500 以上、比誘電率の温度特性が $X5R$ (25°C を基準にしたときの比誘電率の温度変化率が $-55 \sim 85^\circ\text{C}$ において $\pm 15\%$) を満足し、さらに、DC バイアス特性 (DC 無印可に対して、 $2\text{V} / \mu\text{m}$ の直流を印加した場合の容量変化率) を 30% 以下に小さくすることができる。そのため、この誘電体磁器からなる誘電体層 5 を備える本発明の積層セラミックコンデンサは、DC バイアスが印加される実使用においても静電容量の低下が小さく、容量安定性に優れた誘電特性を有する。

40

【0023】

ここで、誘電体層 5 を構成する誘電体磁器に含まれるマグネシウムの含有量が、チタン酸バリウムを構成するチタン 100 モルに対して、MgO 換算で 0.2 モルよりも少ないと、 25°C に対して 85°C における比誘電率の温度変化率が $X5R$ を満足しなくなるとともに、高温負荷試験での寿命特性も大きく低下する。一方、マグネシウムの含有量がチタ

50

ン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、MgO換算で1モルよりも多くなると比誘電率が3500よりも低くなる。

【0024】

また、誘電体層5となる誘電体磁器に含まれるマンガンの含有量がチタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、MnO換算で0.2モルよりも少ないと、高温負荷寿命が大きく損なわれる。一方、マンガンの含有量がチタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、MnO換算で0.5モルよりも多いと、この場合も誘電体磁器の比誘電率が3500よりも低くなる。

【0025】

さらに、チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、第1希土類元素(RE)および第2希土類元素(RE)の含有量がRE₂O₃換算した合計で0.7モルよりも少ないと、比誘電率の温度変化率が大きくなり、X5Rを満足できなくなるとともに、高温負荷試験での寿命特性が大きく低下する。一方、チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、第1希土類元素(RE)および第2希土類元素(RE)の含有量がRE₂O₃換算した合計で3モルよりも多いと、比誘電率が3500よりも低くなる。

【0026】

このため、チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、マグネシウムをMgO換算で0.2~1モル、マンガンはMnO換算で0.2~0.5モル、第1希土類元素(RE)および第2希土類元素(RE)をRE₂O₃換算した合計で0.7~3モル含有する。また、第1希土類元素の含有量は、第2希土類元素の含有量よりも多いことが望ましい。

【0027】

なお、本発明の積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層5では、所望の誘電特性を維持できる範囲であれば焼結性を高めるための助剤としてガラス成分を含有させても良い。

【0028】

本発明では、かかる積層セラミックコンデンサの誘電体層5を構成する誘電体磁器は、カルシウムの濃度が0.2原子%以下の結晶粒子9aからなる第1の結晶群と、チタン酸バリウムを主成分とし、カルシウムの濃度が0.4原子%以上の結晶粒子9bからなる第2の結晶群とを有するものである。

【0029】

そして、第1の結晶群を構成する第1結晶粒子9aと第2結晶粒子9bとの割合は、誘電体磁器の研磨面における3μm×3μmの領域内に見られる前記第1結晶粒子の個数をa、第2結晶粒子9bの個数をbとしたときに、b/(a+b)が0.5~0.8である。この場合、b/(a+b)が0.5よりも小さいと、誘電体磁器の比誘電率が3500よりも低くなり、b/(a+b)が0.8よりも大きいと、DCバイアス特性が30%よりも大きくなる。そのため、b/(a+b)は0.5~0.8の範囲が良く、特に、0.6~0.8が望ましい。

【0030】

ここで、第2結晶粒子のカルシウムの濃度は、0.5~2.5原子%が好ましい。カルシウムの濃度がこの範囲であるとチタン酸バリウムに対するCaの固溶を十分なものにでき、また、固溶せずに粒界等に残存するCa化合物を低減することができるために、比誘電率のAC電圧依存性が大きくなることから高誘電率化を図ることが可能になる。なお、第1結晶粒子9aはカルシウムの濃度がゼロのものを含む。

【0031】

結晶粒子9中のカルシウムの濃度については、積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層5の断面を研磨した研磨面に存在する約30個の結晶粒子9に対して、元素分析機器を付設した透過型電子顕微鏡を用いて元素分析を行う。このとき電子線のスポットサイズは5nmとし、分析する箇所は結晶粒子9の粒界付近から中心へ向けて引いた直線上のうち粒界からほぼ等間隔に4~5点とし、これら分析した値の平均値を求める。この場合

10

20

30

40

50

、結晶粒子9の各測定点から検出されるBa、Ti、Ca、Mg、第1、第2希土類元素およびMnの全量を100%としたときのCaの割合をカルシウムの濃度として求める。

【0032】

測定する結晶粒子9は、その写真上で結晶粒子9が20～50個入る円を描き、円内および円周にかかった結晶粒子9を選択し、各結晶粒子9の輪郭から画像処理に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、求めた結晶粒子9の直径が、前述した方法で求められる平均粒径の±50%の範囲にある結晶粒子9とする。

【0033】

なお、結晶粒子9の中心は、当該結晶粒子9の内接円の中心であり、また、結晶粒子9の粒界付近とは、当該結晶粒子9の粒界から5nm内側までの領域のことである。そして、結晶粒子9の内接円は、透過電子顕微鏡にて映し出されている画像をコンピュータに取り込んで、その画面上で結晶粒子9に対して内接円を描き、結晶粒子9の中心を決定する。さらに、第1結晶粒子9aおよび第2結晶粒子9bにおける個数比($b/a + b$)はカルシウムの濃度を特定した結晶粒子9の群から求める。

10

【0034】

また、第1の結晶群を構成する第1結晶粒子9aおよび第2の結晶群を構成する第2結晶粒子9bの平均粒径が0.18～0.3μmであり、特に、誘電体磁器を構成する結晶粒子9の平均粒径を0.22～0.27μmであることが望ましい。

【0035】

本発明ではさらに、第1の結晶群を構成する結晶粒子9aの平均粒径が第2の結晶群を構成する結晶粒子9bの平均粒径よりも小さく、その差が0.05μm以上、特に、0.1μm以上であることが望ましい。

20

【0036】

誘電体層5を構成する結晶粒子9の平均粒径は、焼成後のコンデンサ本体1からな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9が20～50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9の輪郭を画像処理し、各粒子の面積を求め、同じ面積を持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】

そして、本発明の積層セラミックコンデンサにおいて、第1の結晶群を構成する結晶粒子9aおよび第2の結晶群を構成する結晶粒子9bの平均粒径を0.22～0.27μmとすると、室温(25)における比誘電率を3570以上、比誘電率の温度特性がX5R(25を基準にしたときの比誘電率の温度変化率が-55～85において±15%)を満足し、DCバイアス特性において、DC無印加に対して、2V/μmの直流を印加した場合の容量変化率が29%以下であり、さらに、高温負荷試験(温度:85、電圧:定格電圧の1.5倍、試験時間:1000時間)において不良の無い高信頼性の積層セラミックコンデンサを得ることができる。

30

【0038】

また、第1の結晶群を構成する第1結晶粒子9aの平均粒径と第2の結晶群を構成する第2結晶粒子9bとの差を0.1μm以上とすると、室温(25)における比誘電率を3560以上、比誘電率の温度特性がX5R(25を基準にしたときの比誘電率の温度変化率が-55～85において±15%)を満足し、高温負荷試験(温度:85、電圧:定格電圧の1.5倍、試験時間:1000時間)における寿命特性を維持した状態で、DCバイアス特性において、DC無印可に対して、2V/μmの直流を印加した場合の容量変化率が28%以下にできる。

40

【0039】

また、誘電体磁器の組成を、チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、マグネシウムをMgO換算で0.5～1モル、マンガンをMnO換算で0.2～0.4モル、第1希土類元素(RE)としてイットリウムをY₂O₃換算で0.6～0.8モル、および第2希土類元素(RE)としてテルビウムをTb₂O₃換算で0.2～0.5モル

50

含有するものとする、比誘電率の温度特性が $X5R(25)$ を基準にしたときの比誘電率の温度変化率が $-55 \sim 85$ において $\pm 15\%$ 以内)を満足し、かつ高温負荷試験(温度: 85 、電圧:定格電圧の 1.5 倍、試験時間: 1000 時間)において不良の発生が無く、DCバイアス特性において、DC無印可に対して、 $2V/\mu m$ の直流を印加した場合の容量変化率が 30% 以下に維持した状態で、室温(25)における比誘電率を 3710 以上に高めることができる。

【0040】

さらに、第1の結晶群を構成する結晶粒子9aおよび第2の結晶群を構成する結晶粒子9bの平均粒径を $0.23 \sim 0.27 \mu m$ とし、かつ $b/(a+b)$ を $0.6 \sim 0.8$ とすると、比誘電率の温度特性が $X5R(25)$ を基準にしたときの比誘電率の温度変化率が $-55 \sim 85$ において $\pm 15\%$ を満足し、かつ高温負荷試験(温度: 85 、電圧:定格電圧の 1.5 倍、試験時間: 1000 時間)における寿命特性を維持した状態で、室温(25)における比誘電率を 3800 以上、かつDCバイアス特性において、DC無印可に対して、 $2V/\mu m$ の直流を印加した場合の容量変化率を 28% 以下に低減できる。

10

【0041】

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。

【0042】

まず、誘電体粉末をポリビニルブチラー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ーを調製し、次いで、セラミックスラリーをドクターブレード法やダイコータ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 $1 \sim 3 \mu m$ が好ましい。

20

【0043】

本発明の積層セラミックコンデンサの製法で用いる誘電体粉末は、チタン酸バリウム粉末として $BaTiO_3$ で表されるBT粉末と、Baの一部がCaで置換されたチタン酸バリウムカルシウムとして $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉末($x = 0.01 \sim 0.2$:BC_T粉末)で表されるBC_T粉末との混合粉末を用いる。

【0044】

特に、これらBT粉末およびBC_T粉末は、その構成成分であるBaおよびCaの合計含有量をAモル、Tiの含有量をBモルとしたときに、モル比 A/B が 1.003 以上であることが望ましく、これにより第1、第2結晶粒子9a、9bの粒成長を抑制でき、このため高絶縁性となり高温負荷寿命を向上でき、DCバイアス特性を向上できる。

30

【0045】

また、BT粉末およびBC_T粉末の平均粒径は $0.1 \sim 0.2 \mu m$ であることが望ましい。これにより誘電体層5の薄層化を容易にし、BT粉末およびBC_T粉末として、後述する焼成条件により高誘電率かつDCバイアス特性に適した結晶粒子9a、9bとすることが可能になる。

【0046】

次に、BT粉末またはBC_T粉末あるいはこれらの混合粉末に、誘電体磁器の耐還元性を向上させるとともに誘電特性を高めるための添加剤として、BT粉末またはBC_T粉末の合計量を 100 モルとしたときに、MgO粉末 $0.2 \sim 1$ モル、MnOとして、MnCO₃粉末を $0.2 \sim 0.5$ モル、Ho₂O₃粉末、Y₂O₃粉末、Er₂O₃粉末、Tm₂O₃粉末、Yb₂O₃粉末およびLu₂O₃粉末から選ばれる1種の第1希土類元素(RE)およびSm₂O₃粉末、Eu₂O₃粉末、Gd₂O₃粉末、Tb₂O₃およびDy₂O₃粉末から選ばれる1種の第2希土類元素(RE)の粉末を合計で $0.7 \sim 3$ モル添加する。

40

【0047】

なお、本発明では、所望の誘電特性を維持できる範囲であれば、マグネシウム、第1希土類元素、第2希土類元素およびマンガン等の成分の他に、焼結性を高めるための助剤と

50

してガラス成分を含有させても良く、この場合、焼結助剤の添加量はBC T粉末とBT粉末の混合物である誘電体粉末100質量部に対して0.5~2質量部であること好ましい。これにより誘電体磁器の焼結性をより高めることができる。その組成は、 $Li_2O = 1 \sim 15$ モル%、 $SiO_2 = 40 \sim 60$ モル%、 $BaO = 15 \sim 35$ モル%、および $CaO = 5 \sim 25$ モル%が好ましい。また、焼結助剤として用いるガラス粉末の平均粒径は誘電体粉末に添加したときの分散性を高めるという理由から $0.1 \sim 0.3 \mu m$ の範囲が好適である。

【0048】

次に、得られたセラミックグリーンシートの主面上に矩形状の内部電極パターンを印刷して形成する。内部電極パターンとなる導体ペーストは、Niもしくはこれらの合金粉末を主成分金属とし、これに共材としての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。また、セラミックグリーンシート上の内部電極パターンによる段差を解消するために、内部電極パターンの周囲にセラミックパターンを内部電極パターンと実質的に同一厚みで形成することが好ましい。この場合、セラミックパターンを構成するセラミック成分は、同時焼成での焼成収縮を同じにするという点でセラミックグリーンシートに用いた誘電体粉末を用いることが好ましい。

【0049】

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、上下層が同じ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。

【0050】

なお、本発明の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他に、セラミックグリーンシートを一旦下層側の機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。

【0051】

次に、仮積層体を上記仮積層時の温度圧力よりも高温、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。

【0052】

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。

【0053】

次に、コンデンサ本体成形体を、所定の雰囲気下、温度条件で焼成してコンデンサ本体1を形成する。場合によっては、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。

【0054】

次に、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、昇温速度を $1000 \sim 1600 / h$ とし、最高温度を $1040 \sim 1200$ 、保持時間を $0.1 \sim 4$ 時間とし、水素-窒素の雰囲気中に行うことが望ましく、特に、昇温速度を $1200 \sim 1500 / h$ とし、最高温度が $1050 \sim 1150$ がより望ましい。この後、 $900 \sim 1100$ の温度範囲で再酸化処理を行うことによってコンデンサ本体1を得る。焼成をこのような条件で行うことにより、誘電体層5を構成する結晶粒子9の平均粒径を $0.18 \sim 0.3 \mu m$ の範囲とし、第1の結晶群を構成する結晶粒子9aの平均粒径が第2の結晶群を構成する結晶粒子9bの平均粒径よりも小さい結晶粒子9a、9bを有するとともに、 $b / (a + b)$ が $0.5 \sim 0.8$ である誘電体磁器を誘電体層5として有するコン

10

20

30

40

50

デンサ本体 1 を得ることができる。

【 0 0 5 5 】

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を行い外部電極 3 を形成する。また、場合によっては、この外部電極 3 の表面に実装性を高めるためにメッキ膜を形成する。こうして本発明の積層セラミックコンデンサを得られる。

【実施例】

【 0 0 5 6 】

まず、原料粉末として、B T 粉末、B C T 粉末（組成は $(Ba_{1-x}Ca_x)TiO_3$ 、 $X = 0.05$ ）、MgO 粉末、MnCO₃ 粉末、Ho₂O₃ 粉末、Y₂O₃ 粉末、Er₂O₃ 粉末、Tm₂O₃ 粉末、Yb₂O₃ 粉末、Lu₂O₃ 粉末、Sm₂O₃ 粉末、Eu₂O₃ 粉末、Gd₂O₃ 粉末、Tb₂O₃ および Dy₂O₃ 粉末を準備した。これらの各種粉末を表 1、2 に示す割合で混合した。ただし、MgO 粉末、MnCO₃ 粉末、Ho₂O₃ 粉末、Y₂O₃ 粉末、Er₂O₃ 粉末、Tm₂O₃ 粉末、Yb₂O₃ 粉末、Lu₂O₃ 粉末、Sm₂O₃ 粉末、Eu₂O₃ 粉末、Gd₂O₃ 粉末、Tb₂O₃ および Dy₂O₃ 粉末の割合は B T 粉末および B C T 粉末の合計量を 100 モルとしたときの割合である。B T 粉末および B C T 粉末は、いずれも Ba および Ca の合計含有量を A モル、Ti の含有量を B モルとしたときに、モル比 A / B が 1.005 のものを用いた。これらの原料粉末はいずれも純度が 99.9% であり、MgO 粉末、MnCO₃ 粉末、Ho₂O₃ 粉末、Y₂O₃ 粉末、Er₂O₃ 粉末、Tm₂O₃ 粉末、Yb₂O₃ 粉末、Lu₂O₃ 粉末、Sm₂O₃ 粉末、Eu₂O₃ 粉末、Gd₂O₃ 粉末、Tb₂O₃ および Dy₂O₃ 粉末は平均粒径が 0.1 μm のものを用いた。また、焼結助剤として SiO₂ = 55、BaO = 20、CaO = 15、Li₂O = 10（モル%）組成のガラス粉末を用いた。ガラス粉末の添加量は B T 粉末および B C T 粉末の合計 100 質量部に対して 1 質量部とした。

【 0 0 5 7 】

次に、これらの原料粉末を直径 1 mm のジルコニアボールを用いて、溶媒としてトルエンとアルコールとからなる混合溶媒を添加し湿式混合した。

【 0 0 5 8 】

次に、湿式混合した粉末を、ポリビニルブチラール樹脂と、トルエンおよびアルコールの混合溶媒中に投入し、直径 1 mm 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 2 μm のセラミックグリーンシートを作製した。

【 0 0 5 9 】

次に、このセラミックグリーンシートの上面に Ni を主成分とする導体ペーストを矩形状の内部電極パターンとなるように複数形成した。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 0.3 μm の Ni 粉末 100 質量部に対して B T 粉末を添加したものをを用いた。

【 0 0 6 0 】

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 200 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 10^7 Pa、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。

【 0 0 6 1 】

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、1040 ~ 1200 で焼成してコンデンサ本体を作製した。この焼成では、ローラーハースキルンを用いて、昇温速度を 1000 ~ 2000 / h とした条件の場合と、従来のトンネル焼成炉を用いて、昇温速度を 300 / h とした条件の焼成を行った。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 0.95 × 0.48 × 0.48 mm³、誘電体層の厚みは 1.5 μm

、内部電極層の1層の有効面積は 0.3 mm^2 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。

【0062】

次に、コンデンサ本体をパレル研磨した後、コンデンサ本体の両端部に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、電解パレル機を用いて、この外部電極の表面に、順にNiメッキ及びSnメッキを行い、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0063】

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。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。また、比誘電率の温度特性は静電容量を温度-55~85の範囲で測定した。比誘電率の温度特性はXR(-55~85の範囲において、25を基準にしたときに $\pm 15\%$ 以内)を満足する場合を、満足しない場合をxとした。高温負荷試験は、温度85、印加電圧6V、1000時間の条件で行った。高温負荷試験での試料数は各試料20個とし、1000時間までショートの無いものを良品とした。

10

【0064】

DCバイアス特性の測定は、作製した積層セラミックコンデンサに3Vの直流電圧を印加して、静電容量を測定し、直流電圧無印加時の静電容量をc1、3V印加時の静電容量をc2としたときに、 $(c1 - c2) / c1 \times 100(\%)$ から求めた。

20

【0065】

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30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、各粒子の面積を求め、同じ面積を持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。

【0066】

また、結晶粒子中のカルシウムの濃度については、積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層5の断面を研磨した研磨面に存在する約30個の結晶粒子に対して、元素分析機器を付設した透過型電子顕微鏡を用いて元素分析を行った。このとき電子線のスポットサイズは3nmとし、分析する箇所は結晶粒子の粒界付近から中心へ向けて引いた直線上のうち粒界からほぼ等間隔に4~5点とし、これら分析した値の平均値を求めた。この場合、結晶粒子の各測定点から検出されるBa、Ti、Ca、Mg、第1、第2希土類元素およびMnの全量を100%としたときのCaの割合をCa濃度として求めた。

30

【0067】

このカルシウムの濃度を求めるための結晶粒子は、その写真上で結晶粒子が20~50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、各結晶粒子の輪郭から画像処理に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、求めた結晶粒子の直径が、前述した方法で求められる平均粒径の $\pm 50\%$ の範囲にある結晶粒子とした。なお、結晶粒子の中心は、当該結晶粒子の内接円の中心であり、また、結晶粒子の粒界付近とは、当該結晶粒子の粒界から5nm内側までの領域のことである。そして、結晶粒子の内接円は、透過電子顕微鏡にて映し出されている画像をコンピュータに取り込んで、その画面上で結晶粒子に対して内接円を描き、結晶粒子の中心を決定した。

40

【0068】

次に、カルシウムの濃度を評価した結晶粒子から、第1結晶粒子および第2結晶粒子における個数比($b / a + b$)を求めた。

【0069】

また、得られた焼結体である試料の組成分析はICP(Inductively Co

50

upled Plasma) 分析もしくは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熔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。

【0070】

調合組成および焼成条件を表1～4に、焼結体中の各元素の酸化物換算での組成を表5～8に、および焼成後の第1, 第2結晶粒子およびこれらを合わせた平均粒径、第1, 第2結晶粒子の比率($b/a+b$)、特性(比誘電率、比誘電率(静電容量の温度特性から求められる)の温度特性、DCバイアス特性、高温負荷試験での寿命の結果を表9～12にそれぞれ示す。

【0071】

【表1】

試料No.	チタン酸バリウム粉末				MgO	MnCO ₃	希土類元素				焼成温度 °C	昇温速度 °C/h	
	BT粉末	平均粒径	BCT粉末	平均粒径			第1希土類元素の種類	添加量	第2希土類元素の種類	添加量			合計添加量
	モル%	μm	モル%	μm			—	モル	—	モル			モル
* 1	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	4.0	Tb	1.5	5.5	1130	1300
* 2	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	2.4	Tb	1.3	3.7	1130	1300
* 3	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	3.5	Tb	1	4.5	1130	1300
4	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	2.0	Tb	1	3.0	1130	1300
5	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	1.5	Tb	0.5	2.0	1130	1300
6	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	1.0	Tb	0.7	1.7	1130	1300
7	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.8	Tb	0.5	1.3	1130	1300
8	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
9	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.6	Tb	0.2	0.8	1130	1300
10	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.6	Tb	0.1	0.7	1130	1300
11	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.7	1.4	1130	1300
* 12	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.6	Tb	0.08	0.68	1130	1300
* 13	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.5	Tb	0.1	0.6	1130	1300
* 14	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.5	Tb	0.08	0.6	1130	1300
* 15	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.3	Tb	0.05	0.4	1130	1300
16	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Ho	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
17	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Er	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
18	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Tm	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
19	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Yb	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
20	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Lu	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0072】

10

20

30

40

【表 2】

試料No.	チタン酸バリウム粉末				MgO	MnCO ₃	希土類元素					焼成温度 °C	昇温速度 °C/h
	BT粉末	平均粒径	BCT粉末	平均粒径			第1希土類元素の種類	添加量	第2希土類元素の種類	添加量	合計添加量		
	モル%	μm	モル%	μm			—	モル	—	モル	モル		
21	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Sm	0.3	1.0	1130	1300
22	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Eu	0.3	1.0	1130	1300
23	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Gd	0.3	1.0	1130	1300
24	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Dy	0.3	1.0	1130	1300
25	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Ho	0.7	Sm	0.3	1.0	1130	1300
26	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Ho	0.7	Eu	0.3	1.0	1130	1300
27	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Ho	0.7	Gd	0.3	1.0	1130	1300
28	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Ho	0.7	Dy	0.3	1.0	1130	1300
29	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Er	0.7	Sm	0.3	1.0	1130	1300
30	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Er	0.7	Eu	0.3	1.0	1130	1300
31	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Er	0.7	Gd	0.3	1.0	1130	1300
32	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Er	0.7	Dy	0.3	1.0	1130	1300
* 33	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	300
* 34	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1120	300
35	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1100
36	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1200
37	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1400
38	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1600
* 39	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1110	2000
* 40	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1160	1300

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 7 3 】

10

20

30

【表3】

試料No.	チタン酸バリウム粉末				MgO	MnCO ₃	希土類元素				焼成温度 °C	昇温速度 °C/h	
	BT粉末	平均粒径	BCT粉末	平均粒径			第1希土類元素の種類	添加量	第2希土類元素の種類	添加量			合計添加量
	モル%	μm	モル%	μm			—	モル	—	モル			モル
41	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Tm	0.7	Sm	0.3	#REF!	1130	1300
42	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Tm	0.7	Eu	0.3	#REF!	1130	1300
43	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Tm	0.7	Gd	0.3	1.0	1130	1300
44	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Tm	0.7	Dy	0.3	1.0	1130	1300
45	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Yb	0.7	Sm	0.3	1.0	1130	1300
46	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Yb	0.7	Eu	0.3	1.0	1130	1300
47	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Yb	0.7	Gd	0.3	1.0	1130	1300
48	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Yb	0.7	Dy	0.3	1.0	1130	1300
49	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Lu	0.7	Sm	0.3	1.0	1130	1300
50	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Lu	0.7	Eu	0.3	1.0	1130	1300
51	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Lu	0.7	Gd	0.3	1.0	1130	1300
52	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Lu	0.7	Dy	0.3	1.0	1130	1300
* 53	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	1.0	—	—	1.0	1130	1300
* 54	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Ho	1.0	—	—	1.0	1130	1300
* 55	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Er	1.0	—	—	1.0	1130	1300
* 56	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Tb	1.0	—	—	1.0	1130	1300
* 57	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Sm	1.0	—	—	1.0	1130	1300
* 58	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Eu	1.0	—	—	1.0	1130	1300

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0074】

10

20

30

【表4】

試料No.	チタン酸バリウム粉末				MgO	MnCO ₃	希土類元素					焼成温度 °C	昇温速度 °C/h
	BT粉末	平均粒径	BCT粉末	平均粒径			第1希土類元素の種類	添加量	第2希土類元素の種類	添加量	合計添加量		
	モル%	μm	モル%	μm			—	モル	—	モル	モル		
* 59	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Nd	0.3	1.0	1130	1300
* 60	50	0.12	50	0.15	0.5	0.3	Sm	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
* 61	100	0.12	0	—	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
* 62	0	—	100	0.15	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
* 63	30	0.1	70	0.2	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
64	40	0.1	60	0.2	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
65	60	0.1	40	0.2	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
66	65	0.1	35	0.2	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
* 67	70	0.1	30	0.2	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
* 68	50	0.1	50	0.2	0	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
69	50	0.1	50	0.2	0.2	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
70	50	0.1	50	0.2	1	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
* 71	50	0.1	50	0.2	1.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
* 72	50	0.1	50	0.2	0.5	0	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
73	50	0.1	50	0.2	0.5	0.2	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
74	50	0.1	50	0.2	0.5	0.4	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
75	50	0.1	50	0.2	0.5	0.5	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300
* 76	50	0.1	50	0.2	0.5	0.8	Y	0.7	Tb	0.3	1.0	1130	1300

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0075】

10

20

30

【表5】

試料No.	MgO	MnO	希土類元素				
			第1希土類元素の種類	含有量	第2希土類元素の種類	含有量	合計含有量
			—	モル	—	モル	モル
* 1	0.5	0.3	Y	4.0	Tb	1.5	5.5
* 2	0.5	0.3	Y	2.4	Tb	1.3	3.7
* 3	0.5	0.3	Y	3.5	Tb	1	4.5
4	0.5	0.3	Y	2.0	Tb	1	3.0
5	0.5	0.3	Y	1.5	Tb	0.5	2.0
6	0.5	0.3	Y	1.0	Tb	0.7	1.7
7	0.5	0.3	Y	0.8	Tb	0.5	1.3
8	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
9	0.5	0.3	Y	0.6	Tb	0.2	0.8
10	0.5	0.3	Y	0.6	Tb	0.1	0.7
11	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.7	1.4
* 12	0.5	0.3	Y	0.6	Tb	0.08	0.68
* 13	0.5	0.3	Y	0.5	Tb	0.1	0.6
* 14	0.5	0.3	Y	0.5	Tb	0.08	0.6
* 15	0.5	0.3	Y	0.3	Tb	0.05	0.4
16	0.5	0.3	Ho	0.7	Tb	0.3	1.0
17	0.5	0.3	Er	0.7	Tb	0.3	1.0
18	0.5	0.3	Tm	0.7	Tb	0.3	1.0
19	0.5	0.3	Yb	0.7	Tb	0.3	1.0
20	0.5	0.3	Lu	0.7	Tb	0.3	1.0

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0076】

10

20

30

【表6】

試料No.	MgO	MnO	希土類元素				
			第1希土類元素の種類	含有量	第2希土類元素の種類	含有量	合計含有量
			—	モル	—	モル	モル
21	0.5	0.3	Y	0.7	Sm	0.3	1.0
22	0.5	0.3	Y	0.7	Eu	0.3	1.0
23	0.5	0.3	Y	0.7	Gd	0.3	1.0
24	0.5	0.3	Y	0.7	Dy	0.3	1.0
25	0.5	0.3	Ho	0.7	Sm	0.3	1.0
26	0.5	0.3	Ho	0.7	Eu	0.3	1.0
27	0.5	0.3	Ho	0.7	Gd	0.3	1.0
28	0.5	0.3	Ho	0.7	Dy	0.3	1.0
29	0.5	0.3	Er	0.7	Sm	0.3	1.0
30	0.5	0.3	Er	0.7	Eu	0.3	1.0
31	0.5	0.3	Er	0.7	Gd	0.3	1.0
32	0.5	0.3	Er	0.7	Dy	0.3	1.0
* 33	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 34	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
35	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
36	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
37	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
38	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 39	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 40	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 7 7 】

10

20

30

【表7】

試料No.	MgO	MnO	希土類元素				
			第1希土類 元素の種類	含有量	第2希土類 元素の種類	含有量	合計 含有量
			—	モル	—	モル	モル
41	0.5	0.3	Tm	0.7	Sm	0.3	1.0
42	0.5	0.3	Tm	0.7	Eu	0.3	1.0
43	0.5	0.3	Tm	0.7	Gd	0.3	1.0
44	0.5	0.3	Tm	0.7	Dy	0.3	1.0
45	0.5	0.3	Yb	0.7	Sm	0.3	1.0
46	0.5	0.3	Yb	0.7	Eu	0.3	1.0
47	0.5	0.3	Yb	0.7	Gd	0.3	1.0
48	0.5	0.3	Yb	0.7	Dy	0.3	1.0
49	0.5	0.3	Lu	0.7	Sm	0.3	1.0
50	0.5	0.3	Lu	0.7	Eu	0.3	1.0
51	0.5	0.3	Lu	0.7	Gd	0.3	1.0
52	0.5	0.3	Lu	0.7	Dy	0.3	1.0
* 53	0.5	0.3	Y	1.0	—	—	1.0
* 54	0.5	0.3	Ho	1.0	—	—	1.0
* 55	0.5	0.3	Er	1.0	—	—	1.0
* 56	0.5	0.3	Tb	1.0	—	—	1.0
* 57	0.5	0.3	Sm	1.0	—	—	1.0
* 58	0.5	0.3	Eu	1.0	—	—	1.0

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0078】

10

20

30

【表 8】

試料No.	MgO	MnO	希土類元素				
			第1希土類 元素の種類	含有量	第2希土類 元素の種類	含有量	合計 含有量
			—	モル	—	モル	モル
* 59	0.5	0.3	Y	0.7	Nd	0.3	1.0
* 60	0.5	0.3	Sm	0.7	Tb	0.3	1.0
* 61	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 62	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 63	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
64	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
65	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
66	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 67	0.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 68	0	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
69	0.2	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
70	1	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 71	1.5	0.3	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 72	0.5	0	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
73	0.5	0.2	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
74	0.5	0.4	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
75	0.5	0.5	Y	0.7	Tb	0.3	1.0
* 76	0.5	0.8	Y	0.7	Tb	0.3	1.0

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 7 9 】

10

20

30

【表9】

試料No.	第1結晶粒子の平均粒径	第2結晶粒子の平均粒径	平均粒径の差(#1)	$b/(a+b)$ (#2)	結晶粒子の平均結晶粒径(#3)	比誘電率	静電容量の温度特性X5R	DCバイアス特性(#4)	高温負荷試験1000時間(#5)
	μm	μm	μm	—	μm				
* 1	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3190	○	29	○
* 2	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3460	○	29	○
* 3	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3470	○	29	○
4	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3600	○	28	○
5	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3690	○	28	○
6	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3720	○	28	○
7	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3890	○	28	○
8	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3940	○	28	○
9	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	4030	○	28	○
10	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	4090	○	28	○
11	0.15	0.24	0.09	0.75	0.22	3780	○	30	○
* 12	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	4140	×	29	×
* 13	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3980	×	29	×
* 14	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3940	×	29	×
* 15	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	4160	×	29	×
16	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3700	○	28	○
17	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3670	○	28	○
18	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3650	○	28	○
19	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3620	○	28	○
20	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3690	○	28	○

* : 本発明の範囲外の試料を示す。

#1 : (第2の結晶群の結晶粒子の平均粒径)-(第1の結晶群の結晶粒子の平均粒径)

#2 : $b/(a+b)$: aは第1結晶粒子の個数、bは第2結晶粒子の個数

#3 : 第1結晶粒子および第2結晶粒子のトータルの平均粒径

#4 : $\{(DC3V印加時の静電容量 - DC無印加時の静電容量) / (DC無印加時の静電容量)\} \times 100$

#5 : ○: 85℃、6Vの高温負荷条件で1000時間を満足する試料、×: 85℃、6Vの高温負荷条件で1000時間を満足しない試料

【0080】

10

20

30

【表 10】

試料No.	第1結晶粒子 の平均粒径	第2結晶粒子 の平均粒径	平均粒径 の差(#1)	$b/(a+b)$ (#2)	結晶粒子の平 均結晶粒径 (#3)	比誘電率	静電容量の 温度特性 X5R	DCバイア ス特性(#4)	高温負荷試験 1000時間 (#5)
	μm	μm	μm	—	μm	—	—	%	—
21	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3730	○	28	○
22	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3710	○	28	○
23	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3700	○	28	○
24	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3690	○	28	○
25	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3740	○	28	○
26	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3720	○	28	○
27	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3710	○	28	○
28	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3710	○	28	○
29	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3720	○	28	○
30	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3700	○	28	○
31	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3680	○	28	○
32	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3670	○	28	○
* 33	0.28	0.32	0.04	0.75	0.31	4290	○	49	×
* 34	0.25	0.29	0.04	0.75	0.28	3640	○	45	×
35	0.26	0.31	0.05	0.75	0.30	4080	○	30	○
36	0.19	0.3	0.11	0.75	0.27	4060	○	28	○
37	0.14	0.25	0.11	0.75	0.22	3710	○	27	○
38	0.1	0.2	0.1	0.75	0.18	3530	○	26	○
* 39	0.1	0.15	0.05	0.75	0.14	3320	○	27	○
* 40	0.24	0.33	0.09	0.75	0.31	4140	○	34	○

* : 本発明の範囲外の試料を示す。

#1 : (第2の結晶群の結晶粒子の平均粒径) - (第1の結晶群の結晶粒子の平均粒径)

#2 : $b/(a+b)$: aは第1結晶粒子の個数、bは第2結晶粒子の個数

#3 : 第1結晶粒子および第2結晶粒子のトータルの平均粒径

#4 : $\{(\text{DC}3\text{V印加時の静電容量} - \text{DC無印加時の静電容量}) / (\text{DC無印加時の静電容量})\} \times 100$

#5 : ○: 85℃、6Vの高温負荷条件で1000時間を満足する試料、×: 85℃、6Vの高温負荷条件で1000時間を満足しない試料

10

20

【 0 0 8 1 】

30

【表 1 1】

試料No.	第1結晶粒子 の平均粒径	第2結晶粒子 の平均粒径	平均粒径 の差(#1)	$b/(a+b)$ (#2)	結晶粒子の平 均結晶粒径 (#3)	比誘電率	静電容量の 温度特性 X5R	DCバイアス 特性(#4)	高温負荷試験 1000時間 (#5)
	μm	μm	μm	—	μm				
41	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3700	○	28	○
42	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3680	○	28	○
43	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3660	○	28	○
44	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3650	○	28	○
45	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3670	○	28	○
46	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3660	○	28	○
47	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3640	○	28	○
48	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3640	○	28	○
49	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3660	○	28	○
50	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3660	○	28	○
51	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3640	○	28	○
52	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3630	○	28	○
* 53	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3520	○	28	×
* 54	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3600	○	28	×
* 55	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3710	○	28	×
* 56	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3710	○	28	×
* 57	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3710	○	28	×
* 58	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3710	○	28	×

* : 本発明の範囲外の試料を示す。

#1 : (第2の結晶群の結晶粒子の平均粒径) - (第1の結晶群の結晶粒子の平均粒径)

#2 : $b/(a+b)$: aは第1結晶粒子の個数、bは第2結晶粒子の個数

#3 : 第1結晶粒子および第2結晶粒子のトータルの平均粒径

#4 : $\{(\text{DC3V印加時の静電容量} - \text{DC無印加時の静電容量}) / (\text{DC無印加時の静電容量})\} \times 100$

#5 : ○: 85°C、6Vの高温負荷条件で1000時間を満足する試料、×: 85°C、6Vの高温負荷条件で1000時間を満足しない試料

【 0 0 8 2 】

10

20

30

【表 1 2】

試料No.	第1結晶粒子の平均粒径	第2結晶粒子の平均粒径	平均粒径の差(#1)	$b/(a+b)$ (#2)	結晶粒子の平均結晶粒径(#3)	比誘電率	静電容量の温度特性 X5R	DCバイアス特性(#4)	高温負荷試験 1000時間(#5)
	μm	μm	μm	—	μm	—	—	%	—
* 59	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3560	×	28	×
* 60	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3540	×	28	×
* 61	0.18	—	—	0	0.18	3020	○	23	○
* 62	—	0.29	—	1	0.29	4830	○	52	○
* 63	0.16	0.28	0.12	0.85	0.26	3790	○	40	○
64	0.16	0.26	0.1	0.8	0.24	3840	○	28	○
65	0.15	0.25	0.1	0.6	0.23	3800	○	28	○
66	0.15	0.25	0.1	0.5	0.23	3720	○	28	○
* 67	0.15	0.23	0.08	0.4	0.18	3480	○	29	○
* 68	0.17	0.26	0.09	0.75	0.24	3780	×	29	×
69	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3740	○	28	○
70	0.15	0.24	0.09	0.75	0.22	3570	○	29	○
* 71	0.14	0.23	0.09	0.75	0.21	3230	○	29	○
* 72	0.17	0.26	0.09	0.75	0.24	3980	○	29	×
73	0.16	0.26	0.1	0.75	0.24	3900	○	28	○
74	0.15	0.25	0.1	0.75	0.23	3870	○	28	○
75	0.15	0.24	0.09	0.75	0.22	3610	○	29	○
* 76	0.14	0.23	0.09	0.75	0.21	3240	○	29	○

* : 本発明の範囲外の試料を示す。

#1 : (第2の結晶群の結晶粒子の平均粒径) - (第1の結晶群の結晶粒子の平均粒径)

#2 : $b/(a+b)$: aは第1結晶粒子の個数、bは第2結晶粒子の個数

#3 : 第1結晶粒子および第2結晶粒子のトータルの平均粒径

#4 : [(DC3V印加時の静電容量 - DC無印加時の静電容量) / (DC無印加時の静電容量)] × 100

#5 : ○: 85℃、6Vの高温負荷条件で1000時間を満足する試料、×: 85℃、6Vの高温負荷条件で1000時間を満足しない試料

【0083】

表1～12の結果から明らかなように、本発明の試料No. 4～11, 16～32, 35～38, 41～52, 64～66, 69, 70および73～75では、室温(25℃)における比誘電率を3500以上、比誘電率の温度特性がX5R(25℃を基準にしたときの比誘電率の温度変化率が-55～85℃において±15%)を満足し、3Vの直流を印加するDCバイアス測定において、直流電圧無印加の静電容量値を基準としたとき、3V印可での静電容量値の低下率が30%以下であり、さらに、高温負荷試験(温度: 85℃、電圧: 定格電圧の1.5倍、試験時間: 1000時間)において不良の無い高信頼性の積層セラミックコンデンサを得ることができた。

【0084】

また、誘電体磁器を構成する結晶粒子の平均粒径を0.22～0.27 μm とした試料No. 4～10, 16～32, 36, 37, 41～52, 64～66, 69, 70および73～75では、比誘電率の温度特性および高温負荷試験での寿命特性を満足しつつ、室温(25℃)における比誘電率を3570以上、かつDCバイアス特性の測定における静電容量値の低下率を29%以下に抑えることができた。

【0085】

また、第1の結晶群を構成する結晶粒子の平均粒径と第2の結晶群を構成する結晶粒子との差を0.1 μm 以上とした試料No. 4～10, 16～32, 36, 37, 38, 41～52, 64～66, 69, 73および74では、室温(25℃)における比誘電率を3600以上、比誘電率の温度特性および高温負荷試験(温度: 85℃、電圧: 定格電圧の1.5倍、試験時間: 1000時間)における寿命特性を満足しつつ、DCバイアス特

10

20

30

40

50

性の測定における容量変化率を28%以下に抑えることができた。

【0086】

また、誘電体磁器の組成を、チタン酸バリウムを構成するチタン100モルに対して、マグネシウムをMgO換算で0.5~1モル、マンガンをMnO換算で0.2~0.4モル、第1希土類元素(RE)としてイットリウムをY₂O₃換算で0.6~0.8モル、および第2希土類元素(RE)としてテルビウムをTb₂O₃換算で0.2~0.5モル含有させ、さらに、第1の結晶群を構成する結晶粒子および第2の結晶群を構成する結晶粒子の平均粒径を0.23~0.27μmとし、かつb/(a+b)を0.6~0.8とした試料No.7~9, 36, 64, 65, 73および74では、比誘電率の温度特性および高温負荷試験(温度:85、電圧:定格電圧の1.5倍、試験時間:1000時間)における寿命特性を満足しつつ、室温(25)における比誘電率を3800以上、かつDCバイアス特性における容量変化率を28%以下に抑えることができた。

10

【0087】

これに対して、本発明の範囲外の試料No.1~3, 12~15, 33, 34, 39, 40, 53~63, 67, 68, 71, 72および76では、室温(25)における比誘電率を3500以上、比誘電率の温度特性がX5R(25を基準にしたときの比誘電率の温度変化率が-55~85において±15%以内)を満足すること、3Vの直流を印加するDCバイアス測定において、直流電圧無印加の静電容量値を基準としたとき、3V印可での静電容量値の低下率が30%以下および高温負荷試験(温度:85、電圧:定格電圧の1.5倍、試験時間:1000時間)にて不良無し、のいずれかの特性を満足

20

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】本発明の積層セラミックコンデンサの例を示す概略断面図である。

【図2】図1の例の積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層の拡大図であり、結晶粒子および粒界相を示す模式図である。

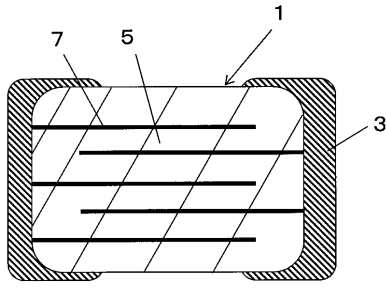
【符号の説明】

【0089】

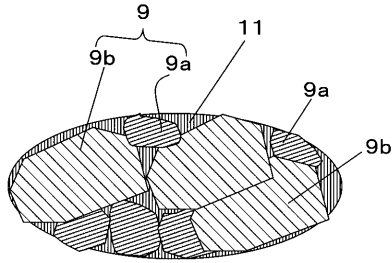
- 1 コンデンサ本体
- 3 外部電極
- 5 誘電体層
- 7 内部電極層
- 9 結晶粒子
- 9 a 第1結晶粒子
- 9 b 第2結晶粒子
- 1 1 粒界相

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-258661(JP,A)
特開2002-293618(JP,A)
特開2006-179773(JP,A)
特開2008-109120(JP,A)
国際公開第2006/103954(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 4/12
H01G 4/30
C04B 35/468