

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6655706号
(P6655706)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 G	4/12 (2006.01)	HO 1 G	4/12 1 8 0
HO 1 G	4/30 (2006.01)	HO 1 G	4/30 5 1 5
HO 1 B	3/12 (2006.01)	HO 1 G	4/30 2 0 1 L
CO 4 B	35/47 (2006.01)	HO 1 B	3/12 3 0 4
CO 4 B	35/475 (2006.01)	HO 1 B	3/12 3 1 8 G

請求項の数 15 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-501899 (P2018-501899)	(73) 特許権者	300002160
(86) (22) 出願日	平成28年6月16日 (2016. 6. 16)		ティーディーケイ・エレクトロニクス・アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2018-529221 (P2018-529221A)		TDK ELECTRONICS AG
(43) 公表日	平成30年10月4日 (2018. 10. 4)		ドイツ国 81671 ミュンヘン ローゼンハイマー シュトラッセ 141イー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/063836		Rosenheimer Strasse
(87) 国際公開番号	W02017/012788		141e, 81671 Muenchen, Germany
(87) 国際公開日	平成29年1月26日 (2017. 1. 26)	(74) 代理人	110001494
審査請求日	平成30年3月14日 (2018. 3. 14)		前田・鈴木国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2015-143407 (P2015-143407)	(72) 発明者	井村 友哉
(32) 優先日	平成27年7月17日 (2015. 7. 17)		東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体組成物、誘電体素子、電子部品および積層電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも Bi、Na、Sr および Ti を含有するペロブスカイト型の結晶構造を含む誘電体組成物であって、

前記誘電体組成物全体の平均 Bi 濃度に対して、Bi 濃度が 1.2 倍以上である高 Bi 相を含み、

前記誘電体組成物の切断面において、前記切断面全体に対する前記高 Bi 相の面積割合をとした場合に、0.001 0.150 であることを特徴とする誘電体組成物。

【請求項 2】

前記誘電体組成物における Sr に対する Bi のモル比率をとした場合に、0.125 2.000 である請求項 1 に記載の誘電体組成物。 10

【請求項 3】

La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Ba、Ca、Mg、および Zn の中から選ばれる少なくとも 1 種以上を含む請求項 1 または 2 に記載の誘電体組成物。

【請求項 4】

前記誘電体組成物における Ti の含有量を 100 モル部として、前記 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Ba、Ca、Mg、および Zn の中から選ばれる少なくとも 1 種以上の含有量が 1 モル部以上、15 モル部以下である請求項 3 に記載の誘電体組成物。

【請求項 5】

L i を含み、

前記誘電体組成物における T i の含有量を 1 0 0 モル部として、前記 L i の含有量が 0 . 1 モル部以上、5 モル部以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の誘電体組成物を備える誘電体素子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の誘電体組成物からなる誘電体層を備える電子部品。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の誘電体組成物からなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層されてなる積層部分を有する積層電子部品。 10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の誘電体組成物を含む単板型コンデンサ。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の誘電体組成物を含む誘電体層と内部電極層が交互に積層された構成のコンデンサ素子本体と、

前記コンデンサ素子本体の両端部に形成され、交互に配置された前記内部電極層の露出端面に接続されてコンデンサ回路を構成する一対の外部電極と、を有する積層セラミックコンデンサ。

【請求項 11】

前記内部電極層の導電材は C u または C u 合金を含む請求項 10 に記載の積層セラミックコンデンサ。 20

【請求項 12】

前記内部電極層の導電材として卑金属が用いられる請求項 10 または 11 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 13】

前記外部電極は C u または C u 合金を含む請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 14】

誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを用いたシート法または印刷法によりグリーンチップを作製する工程と、 30

前記グリーンチップに脱バインダ処理を施す工程と、

前記グリーンチップを焼成して誘電体組成物である誘電体層と内部電極層を有するコンデンサ素子本体を得る工程と、

前記コンデンサ素子本体に外部電極を印刷または転写し、焼成する工程と、を含み、

前記誘電体層用ペーストは誘電体出発原料と有機ビヒクルの混合物を含む有機塗料であり、または、前記誘電体層用ペーストは誘電体出発原料および水系ビヒクルの混合物を含む水系塗料であり、

前記焼成された誘電体組成物が、少なくとも B i 、 N a 、 S r および T i を含むペロブスカイト型の結晶構造を有し、 40

前記誘電体組成物全体の平均 B i 濃度に対して、B i 濃度が 1 . 2 倍以上である高 B i 相を含み、

前記誘電体組成物の切断面において、前記切断面全体に対する前記高 B i 相の面積割合をとした場合に、0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 5 0 であるように前記誘電体出発原料が選択され、

前記誘電体出発原料の平均粒径は 0 . 1 ~ 3 μ m であり、

前記誘電体出発原料は 7 5 0 ~ 8 5 0 で仮焼きされる積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 15】

C u または C u 合金などの卑金属の単体または卑金属を含む合金が前記内部電極層の導 50

電材として用いられる請求項 1 4 に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペロブスカイト型の結晶構造を含み、定格電圧が高い中高圧用途に好適な誘電体組成物およびこれを用いた誘電体素子、電子部品および積層電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子回路の高密度化に伴う誘電体素子の小型化と高信頼性に対する要求は高く、積層セラミックコンデンサ等の電子部品の小型・大容量化・高信頼性化が急速に進むとともに、その用途も拡大している。それに伴い、様々な特性が要求されるようになっている。このような誘電体組成物としては、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$) を主成分としたものが一般的に良く使用されている。

10

【0003】

例えば、自動車用の DC - DC コンバータ、AC - DC インバータ等のスナバコンデンサや平滑コンデンサは、数百ボルトの高い DC バイアスが印加される箇所で使用されることが多い。

【0004】

そのため、従来の $BaTiO_3$ を主成分とした誘電体組成物からなる誘電体層を有する電子部品は高い DC バイアスが印加された場合に比誘電率が低下するという問題がある。この問題は、 $BaTiO_3$ が強誘電体であることに起因するため、DC バイアスが高くなればなるほど、比誘電率は低下する傾向がある。そのため、例えば、 $BaTiO_3$ を主成分とした誘電体組成物からなる誘電体層を有する電子部品を高い DC バイアスが印加される用途で使用する場合には、当該電子部品の使用方法を工夫する必要がある。例えば、あらかじめ比誘電率の低下分を見込んで、当該電子部品を複数個並列に接続して、必要な静電容量または比誘電率を確保して使用するという方法が知られている。

20

【0005】

また、従来の $BaTiO_3$ を主成分とした誘電体組成物は、数ボルト以下の低い DC バイアス下で使用する場合には、誘電体層に印加される電界強度が小さいため、絶縁破壊しない程度に誘電体層の厚みを薄く設計できる。したがって、誘電体層の絶縁破壊に起因するショート不良等が問題となる場合はほとんど無い。しかし、数百ボルト以上の高い DC バイアス下で使用する場合には、誘電体組成物そのものに起因するショート不良や絶縁抵抗の低下などが問題となる。したがって、誘電体層を構成する誘電体組成物に対して非常に高い信頼性が要求される。

30

【0006】

従来、ジルコン酸バリウムなどの常誘電体を添加して信頼性を向上させた誘電体組成物が開発されてきた。しかしながら、近年、さらに高い信頼性が望まれている。

【0007】

特許文献 1 には、コアシェル構造を有する誘電体セラミック粒子において、コアとシェルとの面積比を特定の範囲とすることで、温度特性、比誘電率および高温負荷寿命を改善した積層セラミックコンデンサが開示されている。

40

【0008】

しかしながら、特許文献 1 に開示された積層セラミックコンデンサでは、高温負荷寿命の向上が不十分であり、さらなる改善が求められていた。

【0009】

また、下記の特許文献 2 では、強誘電体である $BaTiO_3$ の B サイトの一部が Zr で置換されたペロブスカイト型チタン酸バリウム系結晶粒子 (BTZ 型系結晶粒子) と、同じくペロブスカイト型のチタン酸ビスマスナトリウム系結晶粒子 (BNST 型結晶粒子) と、が共存する誘電体磁器が開示されている。前記誘電体磁器では、Mg、Mn、および、少なくとも一つ以上の希土類元素が、前記 BTZ 型結晶粒子と前記 BNST 型結晶粒子

50

との間の粒界相に存在する。さらに、前記誘電体磁器は、前記 B T Z 型結晶粒子および前記 B N S T 型結晶粒子のいずれも、平均粒径が $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のコアシェル構造を有する。

【0010】

しかしながら、特許文献 2 に開示された誘電体磁器および積層セラミックコンデンサでは、DC バイアスに対する比誘電率の減少が大きく、自動車用の DC - DC コンバータ、AC - DC インバータ等のスナバコンデンサや平滑コンデンサ等の高電圧下で使用するためには比誘電率が十分とは言えない。したがって、DC バイアス印加時におけるさらなる比誘電率の向上が求められていた。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0011】

【特許文献 1】特開 2000 - 223351 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 22891 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、定格電圧が高い電源回路において好適に用いられ、DC バイアス印加時の比誘電率および高温負荷寿命が優れている誘電体組成物およびこれを用いた誘電体素子、電子部品および積層電子部品を提供すること

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の目的を達成するため、本発明の誘電体組成物は、少なくとも Bi、Na、Sr および Ti を含有するペロブスカイト型の結晶構造を含む誘電体組成物であって、前記誘電体組成物全体の平均 Bi 濃度に対して、Bi 濃度が 1.2 倍以上である高 Bi 相を含むことを特徴とする。

【0014】

当該構成を有する誘電体組成物は DC バイアス印加時の比誘電率および高温負荷寿命が優れている。

30

【0015】

また、前記誘電体組成物の切断面において、前記切断面全体に対する前記高 Bi 相の面積割合を α とした場合に、 $0 < \alpha < 0.150$ であることが好ましい。

【0016】

$0 < \alpha < 0.150$ とすることにより、高温負荷寿命をさらに高めることができる。

【0017】

また、前記誘電体組成物における Sr に対する Bi のモル比率を β とした場合に、 $0.125 < \beta < 2.000$ であることが好ましい。

【0018】

$0.125 < \beta < 2.000$ を満たすことにより、DC バイアス印加時の比誘電率をさらに向上させることができる。

40

【0019】

また、前記誘電体組成物は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Ba、Ca、Mg、および Zn の中から選ばれる少なくとも 1 種以上を含むことが好ましい。

【0020】

La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Ba、Ca、Mg、および Zn の中から選ばれる少なくとも 1 種以上を含むことにより、DC バイアス特性をさらに向上させることができる。

50

【0021】

また、前記誘電体組成物におけるTiの含有量を100モル部として、前記La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Ba、Ca、Mg、およびZnの中から選ばれる少なくとも1種以上の含有量が1モル部以上、15モル部以下であることが好ましい。

【0022】

La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Ba、Ca、Mg、およびZnの中から選ばれる少なくとも1種以上の含有量を1モル部以上、15モル部以下とすることにより、DCバイアス特性をさらに向上させることができる。

【0023】

さらに、前記誘電体組成物はLiを含み、前記誘電体組成物におけるTiの含有量を100モル部として、前記Liの含有量が0.1モル部以上、5モル部以下であることが好ましい。

【0024】

Liの含有量を0.1モル部以上、5モル部以下とすることにより、DCバイアス印加時の比誘電率と高温負荷寿命とを同時に向上させることができる。

【0025】

本発明に係る誘電体素子は、上記誘電体組成物を備える。

【0026】

本発明に係る電子部品は、上記誘電体組成物からなる誘電体層を備える。

【0027】

本発明に係る積層電子部品は、上記誘電体組成物からなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層されてなる積層部分を有する。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】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】本発明の一実施形態に係る誘電体組成物の断面の例である。

【図3】本発明の一実施形態に係る誘電体組成物の断面の例である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサについて、図面を参照しつつ説明する。なお、本発明に係る誘電体組成物は誘電体素子にも用いることができ、単板型コンデンサなどの積層セラミックコンデンサ以外の電子部品にも用いることができる。

【0030】

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の模式図である。

【0031】

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200は、誘電体層7と、内部電極層6A、6Bと、が交互に積層された構成のコンデンサ素子本体5を有する。内部電極層6A、6Bは、各端面がコンデンサ素子本体5の対向する2端面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11A、11Bは、コンデンサ素子本体5の両端面に形成され、交互に配置された内部電極層6A、6Bの露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0032】

コンデンサ素子本体5の形状は、通常、直方体状であるが特に制限されない。また、コンデンサ素子本体5の寸法にも特に制限はない。通常は、概ね、(長辺)×(短辺)×(高さ)=(0.6mm~7.0mm)×(0.3mm~6.4mm)×(0.3mm~2.5mm)である。

【0033】

内部電極層6A、6Bは、誘電体層7と交互に設けられ、各端面がコンデンサ素子本体

10

20

30

40

50

5の対向する2つの端部の表面に交互に露出するように積層されている。また、一对の外部電極11A, 11Bは、コンデンサ素子本体5の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層6A, 6Bの露出端面に接続されて、積層セラミックコンデンサ200を構成している。

【0034】

また、内部電極層6A, 6Bは、実質的に電極として作用する貴金属または卑金属の導電材から構成される。前記貴金属または卑金属の導電材は、具体的には、Ag、Ag合金、Cu、Cu合金のいずれかから構成されることが好ましい。前記Ag合金または前記Cu合金に含まれるAg、Cu以外の金属には特に制限はないが、Ni、Mn、Cr、Co、Al、Wから選択される1種または2種以上の金属が好ましい。また、Ag合金を用いる場合には、前記Ag合金を100重量%とする場合にAgの含有量が95重量%以上であることが好ましい。Cu合金を用いる場合には、前記Cu合金を100重量%とする場合にCuの含有量が95重量%以上であることが好ましい。

10

【0035】

前記導電材中には、P、C、Nb、Fe、Cl、B、Li、Na、K、F、S等の各種微量成分が合計0.1重量%以下含有されていてもよい。

【0036】

内部電極層6A, 6Bの積層数や厚さ等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。内部電極層6A, 6Bの厚さは、0.1 μ m~4.0 μ m程度が好ましく、0.2 μ m~3.0 μ mがより好ましい。

20

【0037】

外部電極11A, 11Bは、コンデンサ素子本体5の内部で交互に配置された内部電極層6A, 6Bと各々導通し、コンデンサ素子本体5の両端部に一对形成されている。外部電極11A, 11Bを構成する金属に特に制限はない。Ni、Pd、Ag、Au、Cu、Pt、Rh、Ru、Ir等から選択される1種類の金属を単独で用いてもよく、2種類以上の金属の合金を用いてもよい。通常は、Cu、Cu合金、Ni、Ni合金、Ag、Ag-Pd合金、In-Ga合金等が外部電極11A, 11Bとして使用される。

【0038】

外部電極11A, 11Bの厚さは用途等に応じて適宜決定されればよい。外部電極11A, 11Bの厚さは、10~200 μ m程度であることが好ましい。

30

【0039】

誘電体層7は、本実施形態に係る誘電体組成物からなる。誘電体層7の1層あたりの厚さは、任意に設定することができ、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。誘電体層7の1層あたりの厚さには特に制限はない。例えば1~100 μ mである。なお、誘電体層7の1層あたりの厚さは、通常は30 μ m以下であり、小型化の観点からは、10 μ m以下とすることが好ましい。また、誘電体層7の積層数には特に制限はない。目的や用途に応じて適宜決定すればよい。

【0040】

ここで、本実施形態に係る誘電体層7に含まれる誘電体組成物は、少なくともBi、Na、SrおよびTiを含有するペロブスカイト型の結晶構造を含む誘電体組成物である。

40

【0041】

前記ペロブスカイト型の結晶構造を含む誘電体組成物とは、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型化合物を主相とする多結晶体である。AサイトはBi、Na、Srから選ばれる少なくとも1種を含み、Bサイトは少なくともTiを含む。

【0042】

Aサイト全体を100原子%とする場合に、Aサイトに占めるBi、Na、Srの割合は合計80原子%以上であることが好ましい。また、Bサイト全体を100原子%とする場合に、Bサイトに占めるTiの割合は80原子%以上であることが好ましい。

【0043】

前述の通り、本実施形態に係る誘電体層7は誘電体組成物を含む。図2、図3に示すよ

50

うに、前記誘電体組成物は高Bi相8を含まない焼結体粒子20、高Bi相8を含む焼結体粒子30および粒界10からなる。なお、本実施形態に係る誘電体層7に含まれる誘電体組成物は焼結後の誘電体組成物である。以後、高Bi相を含まない焼結体粒子20、高Bi相を含む焼結体粒子30を総称して焼結体粒子20、30と呼ぶことがある。

【0044】

ここで、前記誘電体組成物は、前記誘電体組成物全体の平均Bi濃度に対して、Bi濃度が1.2倍以上である高Bi相8を含む。

【0045】

また、前記誘電体組成物は、焼結体粒子20、30および粒界10の他に、ポア（気孔）部（図示せず）を含んでもよい。前記ポア部には、酸素がほとんど存在しない。前記ポア部の断面積には特に制限はないが、前記誘電体組成物全体に対して面積割合で5%以下であることが好ましい。

【0046】

高Bi相8は、前記誘電体組成物にどのような態様で含まれていても良い。例えば、図2に示すように、高Bi相8が焼結体粒子に含まれていてもよい。図3に示すように、高Bi相8が粒界10に含まれていてもよい。もちろん、高Bi相8が焼結体粒子および粒界10の両方に含まれていてもよい。

【0047】

高Bi相8におけるBi濃度の上限は特にないが、前記平均Bi濃度の2.0倍以下であることが好ましい。

【0048】

本実施形態に係る誘電体組成物は、高Bi相8を有することで、DCバイアス印加時の比誘電率を好ましい範囲内に維持するとともに、高温負荷寿命が向上する。

【0049】

一方、高Bi相8が存在しない誘電体組成物は、高Bi相8が存在する誘電体組成物と比較して、高温負荷寿命が低下し、信頼性が低下する。

【0050】

以下、高Bi相8の判別方法、高Bi相8の有無の判定方法、および高Bi相8が占める面積割合の算出方法の一例について説明する。

【0051】

まず、走査透過型電子顕微鏡（STEM）により、内部電極層6A、6Bが交差する位置で切り出した誘電体層7の層断面に観察視野を設定する。

【0052】

観察視野の面積に特に制限は無いが、EDS分析の精度および分析効率の観点から、焼結体粒子20、30が20～50個程度、含まれる面積であることが好ましい。観察視野は、具体的には、5 μ m \times 5 μ m程度とすることが好ましい。また、観察視野の倍率は1万～5万倍とすることが好ましい。

【0053】

次に、エネルギー分散型X線分光法（EDS）により前記観察視野全体において組成マッピング分析を行い、Bi元素のX線スペクトルを測定する。得られたX線スペクトルから、前記観察視野全体に含まれるBi元素の平均濃度（平均Bi濃度）を算出する。次に、Bi元素の濃度が前記平均Bi濃度の1.2倍以上である領域（高Bi相8）と1.2倍未満である領域とが区別できるように、Bi元素についてのマッピング画像に対して、画像処理を行う。

【0054】

そして、画像処理後のマッピング画像から、視野全体に対して高Bi相8が占める面積割合を算出する。具体的には、前記マッピング画像において高Bi相をすべて選択し、選択した領域が占めるピクセルの個数をカウントすることで視野全体に対する面積割合を算出する。

【0055】

10

20

30

40

50

本願では、前記観察視野全体のうち、どこかに高Bi相8が存在する場合には、誘電体組成物全体の平均Bi濃度に対して、Bi濃度が1.2倍以上である高Bi相を含むとする。逆に、前記観察視野全体のどこにも高Bi相8が存在しない場合には、誘電体組成物全体の平均Bi濃度に対して、Bi濃度が1.2倍以上である高Bi相を含まないとする。

【0056】

なお、断面積が1ピクセルに相当する断面積に満たないほど小さいためにマッピング画像に現れない高Bi相8は存在しないものとみなす。

【0057】

以上、高Bi相8の判別方法および高Bi相8が占める面積割合の算出方法の一例について説明したが、高Bi相8の判別方法および高Bi相8が占める面積割合の算出方法には特に制限はない。例えば、STEMの代わりにTEM（透過型電子顕微鏡）を用いてもよい場合がある。

10

【0058】

なお、前記誘電体組成物の組成や作製方法、焼成条件などによって、高Bi相8の生成の有無および前記面積割合を適宜制御することができる。例えば、粒径の大きな原料粉末を含ませたり、比較的低温で焼成したりする事により、高Bi相8の生成を促すことができる。また、後述する第2副成分であるLiを添加する事により、特に粒界10への高Bi相8の生成を促すことができる。

【0059】

前記面積割合は、 $0 < \text{面積割合} < 0.150$ であることが好ましい。 $0 < \text{面積割合} < 0.150$ を満たす場合には、高温負荷寿命がさらに向上する。さらに好ましくは $0.001 < \text{面積割合} < 0.150$ である。

20

【0060】

また、本実施形態の誘電体組成物は、Sr含有量に対するBi含有量のモル比率が $0.125 < \text{モル比率} < 2.00$ を満たすことが好ましい。上記の範囲内であると、DCバイアス印加時の比誘電率がさらに向上する。

【0061】

また、本実施形態の誘電体組成物は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Ba、Ca、Mg、およびZnの中から選ばれた少なくとも1つ（以下、第1副成分と呼ぶ場合がある）を含んでいても良い。第1副成分を含有することにより、DCバイアス特性がさらに向上する。

30

【0062】

前記誘電体組成物におけるTiの含有量を100モル部として、第1副成分の含有量は1モル部以上、15モル部以下であることが好ましい。第1副成分の含有量が上記の範囲内であると、DCバイアス特性がさらに向上する。第1副成分の含有量は、さらに好ましくは1モル部以上、10モル部以下である。

【0063】

また、本実施形態の誘電体組成物は、Li（以下、第2副成分と呼ぶ場合がある）を含んでいても良い。前記誘電体組成物におけるTiの含有量を100モル部として、第2副成分の含有量は $0.1 \text{モル部以上、} 5 \text{モル部以下}$ であることが好ましい。第2副成分の含有量が上記の範囲内であると、高温負荷寿命がさらに向上する。第2副成分の含有量は、さらに好ましくは1モル部以上、5モル部以下である。

40

【0064】

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特に限定はない。例えば、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、前記グリーンチップを焼成した後、外部電極を印刷又は転写して焼成することにより製造される。以下、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具体的に説明する。

【0065】

50

誘電体層用ペーストの種類に特に限定はない。例えば、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、誘電体原料と水系ビヒクルとを混練した水系の塗料であってもよい。

【0066】

誘電体原料には、上記した誘電体組成物に含まれる金属、例えばBi、Na、Sr、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、Ba、Ca、Mg、ZnおよびLiからなる群から選択される金属の酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができる。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ができる。誘電体原料としては、通常、平均粒径0.1~3μm程度の粉末が用いられる。前記誘電体原料は、平均粒径0.1~1μmの粉末であることが好ましい。また、誘電体原料の平均粒径は、原料の混合時間を適宜変化させることにより調整することができる。

10

【0067】

誘電体層用ペーストを有機系の塗料とする場合には、バインダ等を有機溶剤に溶解させた有機ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。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、有機ビヒクルに用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法等、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

【0068】

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等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等を用いればよい。

【0069】

内部電極層用ペーストは、上記した各種金属または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または水系ビヒクルとを混練して調製する。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ることができる。

30

【0070】

上記した各ペーストの作製に有機ビヒクルを用いる場合、当該有機ビヒクルの含有量に特に制限はない。例えば、前記バインダは誘電体原料に対して1~5重量%程度、前記有機溶剤は10~50重量%程度とすることができる。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。これらの添加物の総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

【0071】

印刷法を用いる場合には、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の基板上に、前記誘電体層用ペーストおよび前記内部電極層用ペーストを交互に繰り返し印刷する。印刷後の各ペーストを所定形状に切断した後に、前記基板から剥離してグリーンチップとする。

40

【0072】

シート法を用いる場合には、前記誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、前記グリーンシートの上に前記内部電極層用ペーストを印刷する。その後、前記グリーンシートを剥離して積層、切断してグリーンチップとする。

【0073】

前記グリーンチップを焼成する前に、脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理の条件には特に制限はなく、通常の場合で行えばよい。

【0074】

前記内部電極層の導電材に、CuやCu合金等、卑金属の単体または卑金属を含む合金を用いる場合には、還元雰囲気において脱バインダ処理を施すことが好ましい。前記還元

50

雰囲気の種類にも特に限定はなく、例えば、加湿した N_2 ガスや加湿した N_2 と H_2 との混合ガス等を用いることができる。

【0075】

脱バインダ処理における昇温速度、保持温度、温度保持時間に特に制限はない。昇温速度は、好ましくは $0.1 \sim 100$ / 時間、より好ましくは $1 \sim 10$ / 時間である。保持温度は、好ましくは $200 \sim 500$ 、より好ましくは $300 \sim 450$ である。温度保持時間は、好ましくは $1 \sim 48$ 時間、より好ましくは $2 \sim 24$ 時間である。脱バインダ処理によりバインダ成分等の有機成分を 300 ppm程度まで除去することが好ましく、 200 ppm程度まで除去することがより好ましい。

【0076】

前記グリーンチップを焼成してコンデンサ素子本体を得る際の焼成雰囲気は、前記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すればよい。

【0077】

前記内部電極層用ペースト中の導電材としてCuやCu合金等、卑金属の単体または卑金属を含む合金を用いる場合には、焼成雰囲気中の酸素分圧を $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧を 10^{-8} 気圧以上とすることにより、誘電体組成物に含まれるペロブスカイト型の結晶構造の分解および高温負荷寿命の低下を抑制することができる。また、酸素分圧を 10^{-6} 気圧以下とすることにより、内部電極層の酸化を抑制することができる。

【0078】

また、焼成時の保持温度は、 $900 \sim 1400$ 、好ましくは $900 \sim 1200$ 、より好ましくは $1000 \sim 1100$ である。保持温度を 900 以上とすることにより、焼成による緻密化を十分に進行させやすくなる。また、保持温度を 1200 以下とすることにより、内部電極層の異常焼結および内部電極層を構成する各種材料の拡散を抑制しやすくなる。内部電極層の異常焼結を抑制することで、内部電極の途切れを防止しやすくなる。内部電極層を構成する各種材料の拡散を抑制することで、高温負荷寿命の低下を防止しやすくなる。

【0079】

上記温度範囲内において、焼成時の保持温度を適宜設定することにより、結晶粒径を適切に制御しやすくなる。また、焼成雰囲気には特に制限はない。焼成雰囲気を還元性雰囲気とすることが、内部電極層の酸化を抑制する上で好ましい。雰囲気ガスにも特に制限はない。雰囲気ガスとしては、例えば 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。また、焼成時間には特に制限はない。

【0080】

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造において、前記焼成後にアニール（再酸化）を行うことができる。アニールは通常の条件で行えばよい。アニール雰囲気にも特に限定はないが、誘電体層が酸化し、内部電極層が酸化しない雰囲気とすることが好ましい。例えば、加湿した N_2 ガスや加湿した N_2 と H_2 との混合ガス等を用いることができる。

【0081】

上記した脱バインダ処理、焼成及びアニールにおいて、 N_2 ガスや N_2 と H_2 との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 $20 \sim 90$ 程度が好ましい。

【0082】

脱バインダ処理、焼成及びアニールの各工程は、連続して行ってもよく、それぞれ独立して行ってもよい。各工程を連続して行う場合には、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成時の保持温度まで昇温して焼成を行うことが好ましい。一方、各工程をそれぞれ独立して行う場合、焼成に関しては、脱バインダ処理時の保持温度まで N_2 ガス雰囲気下で昇温した後に、雰囲気を焼成時の雰囲気に変更し、雰囲気の変更後に焼成時の保持温度まで昇温を続けることが好ましい。焼成後においては、脱バインダ処理時

10

20

30

40

50

の保持温度まで冷却した後、再び N_2 ガス雰囲気に変更してさらに冷却を続けることが好ましい。なお、上記の N_2 ガスについては加湿してもしなくてもよい。

【0083】

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等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、外部電極を形成する。外部電極用ペーストの焼成は、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時間程度実施することが好ましい。そして、必要に応じて、外部電極表面に被覆層を形成する。被覆層の形成はめっき等により行う。

【0084】

以上、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ及びその製造方法について説明してきたが、本発明はこう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なる態様で実施し得ることは勿論である。

10

【0085】

本発明に係る誘電体素子、電子部品および積層電子部品は、比較的の高い定格電圧が印加される箇所に好適に用いられる。例えば、DC-DCコンバータ、AC-DCインバータ等の定格電圧が高い電源回路において好適に用いられる。

【0086】

また、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用途に特に限定はない。例えば、高いDCバイアス印加時に高い比誘電率を必要とする回路保護用のスナバコンデンサや、交流を直流に変換するAC-DCインバータ用の平滑コンデンサなどに用いることができる。

20

【0087】

また、本実施形態に係る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などに実装される。そして、前記プリント基板は前記各種電子機器、例えばデジタルテレビやモデム等に使用される。

【0088】

さらに、本発明に係る誘電体組成物は鉛を含有していない。したがって、本発明に係る誘電体組成物、誘電体素子、電子部品および積層電子部品は環境面においても優れている。

【実施例】

30

【0089】

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、本発明において、誘電体組成物、誘電体素子、電子部品および積層電子部品に印加される直流電界をDC（直流）バイアスと呼ぶ。また、DCバイアスの印加前後での比誘電率の変化率をDCバイアス特性と呼ぶ。前記比誘電率の変化率の絶対値が小さいほどDCバイアス特性が優れている。

【0090】

まず、誘電体層を作製するための出発原料として、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)、炭酸バリウム($BaCO_3$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、酸化亜鉛(ZnO)、水酸化ランタン($La(OH)_3$)、酸化ネオジウム(Nd_2O_3)、酸化サマリウム(Sm_2O_3)、酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)、酸化チタン(TiO_2)の原料粉末を用意した。

40

【0091】

本焼成後の誘電体組成物が表1に示す構成を有する誘電体組成物となるように、上記粉末原料を秤量した。

【0092】

秤量した原料粉末をボールミルにより湿式混合した後、得られた混合物を空気中において750～850で2時間仮焼きして仮焼粉末を作製した。

【0093】

50

次に、第二副成分であるLiの原料粉末として Li_2CO_3 を準備した。焼成後の組成が表1に示す組成となるように原料粉末を秤量して、上記仮焼粉末と混合し、混合粉末を得た。

【0094】

そして、上記混合粉末に、有機溶剤および有機ビヒクルを加え、ボールミルにより湿式混合して誘電体層用ペーストを作製した。それとともに、導電材料の粉末として、Ag粉末、Ag-Pd合金粉末あるいはCu粉末を有機ビヒクルと混練し、Ag、Ag-Pd合金あるいはCuの内部電極層用ペーストを作製した。続いて、前記誘電体層用ペーストをシート成形法によりシート状に成形し、セラミックグリーンシートを得た。

【0095】

前記セラミックグリーンシート上に前記内部電極層用ペーストをスクリーン印刷により塗布し、内部電極層を印刷したセラミックグリーンシートを積層後、所定の形状に切断することにより積層体グリーンチップを作製した。各積層体グリーンチップに対して300～500で脱バインダを行い、有機成分を300ppm程度まで除去した。前記脱バインダ後、900～1400の大気または還元雰囲気にて焼成を行った。焼成時間は適宜変化させた。還元雰囲気にて焼成を行う場合の雰囲気ガスとしては、加湿した N_2 と H_2 との混合ガスを用いた。

【0096】

次いで、得られた積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨した後、外部電極としてIn-Gaを塗布し、図1に示す積層セラミックコンデンサの試料を得た。得られた積層セラミックコンデンサ試料のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、誘電体層の厚み20 μm 、内部電極層の厚み1.5 μm 、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4とした。

【0097】

なお、前記積層セラミック焼成体の誘電体層を溶剤により溶解し、ICP発光分光分析したところ、前記誘電体層の組成は表1に示した組成と同一の組成であることが確認された。

【0098】

また、前記積層セラミック焼結体から内部電極層が交差する断面を切り出し、当該断面における誘電体層の結晶構造をX線回折法により測定、解析した。その結果、前記積層セラミック焼結体の誘電体層は、ペロブスカイト型の結晶構造を持つ組成物からなることを確認した。

【0099】

得られた各積層セラミック焼結体について、高Bi相の面積割合およびBi元素平均濃度の測定を以下に示す方法で行った。次に、比誘電率、DCバイアス特性および高温負荷寿命を以下に示す方法により測定した。

【0100】

まず、得られた各積層セラミック焼結体から内部電極層が交差する断面を切り出し、切り出した断面をガリウムイオンビームにより薄片化し、断面観察用試料を作製した。

【0101】

高Bi相の面積割合

走査透過型電気顕微鏡(STEM)により内部電極層と交差する位置で切り出した誘電体層の断面を観察した。なお、観察視野は5 μm ×5 μm 、倍率は3万倍とした。エネルギー分散型X線分光法(EDS)により誘電体層の断面に設定した視野全体においてマッピング分析を行い、Bi元素のX線スペクトルを測定した。得られたX線スペクトルから、視野全体に含まれるBi元素の平均濃度を算出した。次に、Bi元素のマッピング画像について、Bi元素の濃度が前記平均濃度の1.2倍以上である相(高Bi相)と、1.2倍未満である相とを区別するように画像処理を行った。そして、画像処理後の画像から、視野全体に占める高Bi相が占める面積割合を算出した。前記画像処理後の画像において、前記高Bi相を占めるピクセルの個数をカウントし、視野全体の総ピクセル数で割

10

20

30

40

50

ることで視野全体に対する面積割合 を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

比誘電率 1

積層セラミックコンデンサ試料に対し、25 において、デジタルLCRメータ（Hewlett-Packard社，4284A）にて、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧）1Vrmsの信号を入力し、静電容量を測定した。そして、比誘電率 1（単位なし）を、測定された静電容量、対向電極面積および層間距離から算出した。本実施例では、10個の積層セラミックコンデンサ試料を用いて算出した平均値を比誘電率 1とした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

比誘電率 2

DCバイアス発生装置（GLASSMAN HIGH VOLTAGE社，WX10P90）をデジタルLCRメータ（Hewlett-Packard社，4284A）に接続して、積層セラミックコンデンサ試料に8V/μmのDCバイアスを印加しながら、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧）1Vrmsの条件から測定された静電容量、対向電極面積および層間距離から算出した（単位なし）。本実施例では、10個の積層セラミックコンデンサ試料を用いて算出した平均値を比誘電率 2とした。本実施例では比誘電率 2は800以上を良好とし、1000以上をさらに良好とした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

DCバイアス特性

比誘電率 1と比誘電率 2を用い、下の式（1）より算出した。優れたDCバイアス特性を有することは本発明の目的を達成する上で必須ではないが、DCバイアス特性の絶対値は小さい方が好ましい。本実施例では、DCバイアス特性が±30%以内である場合を良好とした。なお、DCバイアス特性が+30%を超えることは現実的ではない。したがって、実質的にはDCバイアス特性の良好範囲に上限はない。

DCバイアス特性（%）= $100 \times (2 - 1) / 1 \dots$ 式（1）

【 0 1 0 5 】

高温負荷寿命

積層セラミックコンデンサ試料に対し、150 にて、50V/μmの電界下で直流電圧の印加状態に保持し、高温負荷寿命を測定した。本実施例においては、直流電圧の印加開始から絶縁抵抗が一桁落ちるまでの時間を高温負荷寿命と定義した。また、この高温負荷寿命測定は、10個の積層セラミックコンデンサ試料について行い、平均値を算出した。本実施例では、前記平均値が20時間以上を良好とし、30時間以上をより良好とし、35時間以上をさらに良好とした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

10

20

30

【 表 1 】

試料番号	高Bi相		高Bi相の 面積割合 α	Srに対する Biのモル比率 β	第1副成分		第2副成分 Li (モル部)	比誘電率 ϵ_1	比誘電率 ϵ_2	DCハイラス特性 (%)	高温負荷 寿命 (hr)
	O:有 x:無	種類			量 (モル部)						
実施例1	O	-	0.179	2.833	-	-	-	1916	802	-58.1	23
実施例2	O	-	0.161	2.000	-	-	-	1848	1042	-43.6	22
実施例3	O	-	0.001	0.125	-	-	-	1547	1053	-31.9	31
実施例4	O	-	0.150	1.500	-	-	-	2100	1400	-33.3	30
実施例5	O	-	0.052	1.167	-	-	-	2485	1318	-47.0	32
実施例6	O	La	0.054	1.167	1	-	-	2035	1455	-28.5	33
実施例7	O	La	0.076	1.167	15	-	-	1907	1795	-5.9	34
実施例8	O	La	0.031	0.500	15	-	-	1233	1009	-18.2	30
実施例9	O	La	0.040	0.500	15	0.1	-	1200	1005	-16.3	37
実施例10	O	La	0.085	0.500	15	5.0	-	1160	1002	-13.6	42
実施例11	O	Sm	0.065	2.000	5	-	-	1729	1552	-10.2	32
実施例12	O	Nd	0.063	2.000	5	-	-	1717	1541	-10.3	33
実施例13	O	Gd	0.072	2.000	5	-	-	1735	1511	-12.9	31
実施例14	O	Mg	0.033	0.711	5	-	-	2374	1827	-23.0	34
実施例15	O	Zn	0.030	0.711	5	-	-	2118	1748	-17.5	34
実施例16	O	Ba	0.044	0.625	10	-	-	1912	1745	-8.7	31
実施例17	O	Ca	0.042	0.625	10	-	-	1880	1608	-14.5	33
比較例1	x	La	-	2.000	5	-	-	1783	1794	0.6	16
比較例2	x	-	-	2.833	-	-	-	1944	856	-56.0	15

表1

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

表 1 より、高 B i 相が存在する実施例 1 ~ 17 の積層セラミックコンデンサは、8 V / μm の DC バイアス印加時の比誘電率 ϵ_2 が 800 以上、かつ、高温負荷寿命が 20 時間以上であった。

【0108】

また、高 B i 相の面積比率 ϕ が $0 < \phi < 0.150$ である実施例 3 ~ 17 の積層セラミックコンデンサは、高温負荷寿命が 30 時間以上と、より良好な高温負荷寿命を示した。

【0109】

一方、高 B i 相が存在しない比較例 1 および 2 の積層セラミックコンデンサは、高温負荷寿命が 20 時間未満であった。

【0110】

また、S_r に対する B_i のモル比 ϕ が $0.125 < \phi < 2.000$ である実施例 2 ~ 17 の積層セラミックコンデンサは、8 V / μm の DC バイアス印加時の比誘電率 ϵ_2 が 1000 以上と、さらに良好であった。

【0111】

第 1 副成分を 1 モル部以上、1.5 モル部以下含む実施例 6 ~ 17 の積層セラミックコンデンサは、DC バイアス特性が $\pm 30\%$ 以内となった。すなわち、第 1 副成分を含む積層セラミックコンデンサ試料は DC バイアス印加時の比誘電率 ϵ_2 、高温負荷寿命とともに DC バイアス特性も良好となった。

【0112】

また、第 2 副成分を 0.1 モル部以上、5 モル部以下含む実施例 10 および 11 の積層セラミックコンデンサは、高温負荷寿命が 35 時間以上と、さらに良好であった。

【符号の説明】

【0113】

5 ... コンデンサ素子本体

6 A , 6 B ... 内部電極層

7 ... 誘電体層

8 ... 高 B i 相

10 ... 粒界

11 A , 11 B ... 外部電極

20 ... 高 B i 相を含まない焼結体粒子

30 ... 高 B i 相を含む焼結体粒子

200 ... 積層セラミックコンデンサ

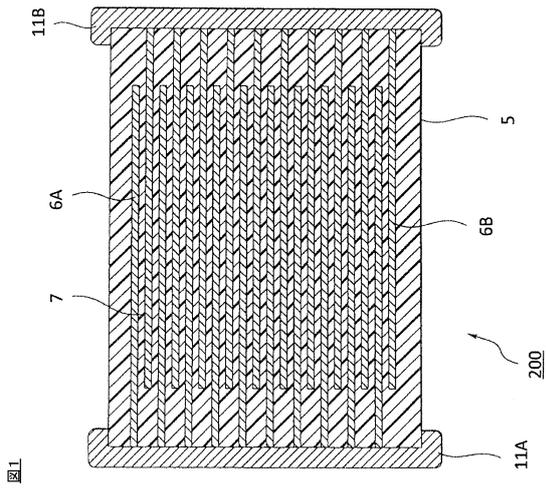
300 ... 誘電体組成物

10

20

30

【 図 1 】



【 図 2 】

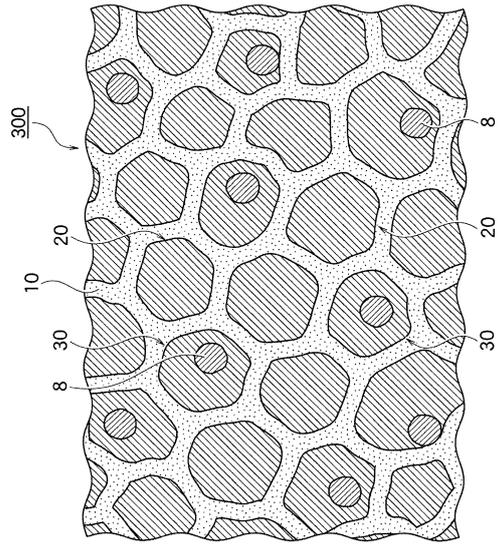


図 2

【 図 3 】

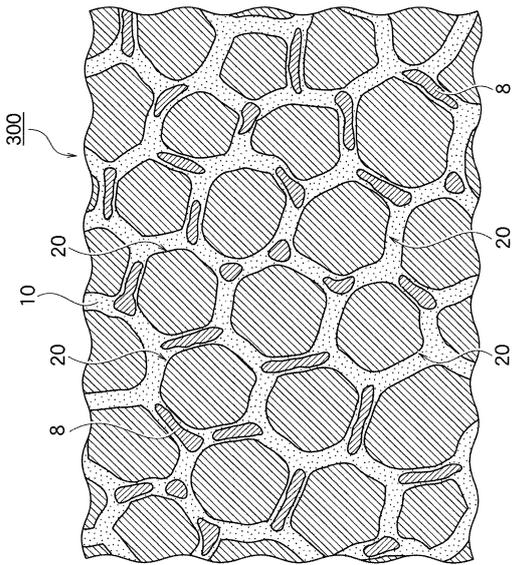


図 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 3/12 3 3 1
C 0 4 B 35/47
C 0 4 B 35/475

(72)発明者 田内 剛士
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 廣瀬 正和
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 寺田 朋広
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

審査官 柴垣 俊男

(56)参考文献 特開2005-022891(JP,A)
特開昭49-059297(JP,A)
特開2014-189465(JP,A)
米国特許第08076257(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 G 4 / 1 2
H 0 1 G 4 / 3 0
C 0 4 B 3 5 / 4 7
C 0 4 B 3 5 / 4 7 5
H 0 1 B 3 / 1 2