

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4582973号  
(P4582973)

(45) 発行日 平成22年11月17日(2010.11.17)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int. Cl. F I  
**CO4B 35/46 (2006.01)** CO4B 35/46 D  
**HO1G 4/12 (2006.01)** HO1G 4/12 358  
 HO1G 4/12 364

請求項の数 4 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-260267 (P2001-260267)                  (22) 出願日 平成13年8月29日(2001.8.29)                  (65) 公開番号 特開2003-63863 (P2003-63863A)                  (43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)                  審査請求日 平成18年12月19日(2006.12.19)</p>	<p>(73) 特許権者 000006633                  京セラ株式会社                  京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地                  (72) 発明者 伊東 裕見子                  鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内                  (72) 発明者 神垣 耕世                  鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内                    審査官 藤代 佳</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器及び積層型電子部品並びに積層型電子部品の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Aサイトの一部がCaで置換されたペロブスカイト型チタン酸バリウム結晶粒子(BC T型結晶粒子)と、置換Caを含有していないペロブスカイト型チタン酸バリウム結晶粒子(BT型結晶粒子)と、粒界とを有する誘電体磁器であって、前記BT型結晶粒子の平均粒径が前記BC T型結晶粒子の平均粒径よりも小さく、前記BT型結晶粒子の全域にわたってMg及びMnが存在するとともに、前記BT型結晶粒子の表面に、アルカリ土類元素、希土類元素及びSiを含有する複合酸化物からなる被覆層を有し、かつ、前記BC T型結晶粒子が、シェル部にMg、Mnおよび希土類元素が存在するコアシェル構造を有することを特徴とする誘電体磁器。

【請求項2】

前記粒界にアルカリ土類元素およびSiを含有するガラス相が形成されていることを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器。

【請求項3】

請求項1または2に記載の誘電体磁器からなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層してなることを特徴とする積層型電子部品。

【請求項4】

(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末と、該(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末よりも平均粒径が小さく、表面が希土類元素、Mg及びMnの混合物で被覆された被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末と、少なくともアルカリ土類元素およびSiを含む添加物粉末を混合し、スラリーを調製する工程

と、該スラリーを用いて作製された誘電体シートと内部電極パターンとが交互に積層された積層成形体を作製する工程と、該積層成形体を1100～1250で焼成する工程とを具備することを特徴とする積層型電子部品の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体磁器及び積層型電子部品並びに積層型電子部品の製法に関するものであり、より詳細には、例えば誘電体層に印加される直流電圧が2V/μm以上であるような高電圧用の積層セラミックコンデンサ等の形成に特に有用な誘電体磁器、及び該磁器を用いて形成された積層型電子部品、並びにその製法に関する。

10

【0002】

【従来技術】

積層セラミックコンデンサ(MLC)の誘電体層の形成に使用される誘電体材料には、小型・高容量化の為に、高い比誘電率が要求されるのはもちろんのこと、誘電損失が小さく、誘電特性の温度に対する依存性(温度依存性)や直流電圧に対する依存性(DCバイアス依存性)が小さい等の種々の特性が要求される。

【0003】

また、誘電体層の薄層化に伴い、積層セラミックコンデンサに印加する電界の増大による信頼性低下を抑制するために、粒子径のより小さい誘電体材料が使用されるようになってきた。

20

【0004】

ペロブスカイト型(ABO<sub>3</sub>型)酸化物であるチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)は、コンデンサ等の電子部品に用いる誘電体材料として広く使用されており、特に小型・高容量で温度特性に優れた積層セラミックコンデンサ用の誘電体材料として、大きな比誘電率を示すサブミクロン粒径のBT焼結体が主流となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述した公知のBT系材料では、直流電圧印加による比誘電率の減少(DCバイアス依存性)が大きいという欠点がある。即ち、小型化の為に誘電体層の薄層化を推し進めると、誘電体層に印加される電界が増大する為、このようなBT系材料で形成された誘電体層から成るコンデンサでは、静電容量の減少が大きく、実効的静電容量が小さくなるという問題があった。

30

【0006】

また、BT結晶粒子の粒径をサブミクロンよりさらに小さくしていくと、DCバイアス依存性を改善できるが、粒子サイズの微小化に伴い比誘電率も減少してしまうため、小型・高容量・DCバイアス特性を同時に満足することはできなかった。

【0007】

例えば、特開平9-241075号公報には、平均粒径が0.1～0.3μmであり、温度特性の異なる2種類以上の微粒子結晶により構成された誘電体磁器が提案されており、この誘電体磁器は、平坦な温度特性(誘電特性の温度依存性が小さい)と、優れたDCバイアス特性を有していることが記載されている。即ち、微粒子化により誘電体磁器の誘電的活性を小さくすることにより、平坦な温度特性と優れたDCバイアス特性を得ている。

40

【0008】

しかしながら、0.1～0.3μmの様な粒子サイズでは、最大でも2100程度の比誘電率しか得られず、高容量化に限界があった。

【0009】

また、特開平2000-58378号公報には、BaTiO<sub>3</sub>のBaを一部Caで置換した(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>(以下、BCTと呼ぶことがある)を用い、コアシェル構造を形成することにより、平坦な温度特性と、優れたDCバイアス特性を実現できることが記載されている。

50

## 【0010】

しかしながら、 $BaTiO_3$ のBaの一部をCaで置換した場合には、Ca置換量が少量であっても、比誘電率が大きく減少することが知られている。即ち、BC T焼結粒子の粒径をサブミクロンオーダーとすることにより、温度特性やDCバイアス特性を向上させることはできても、比誘電率を2000よりも高めることは困難であった。

## 【0011】

また、BC Tは、比誘電率の温度特性を制御する上で必要不可欠であるMg、希土類元素と混合し、焼成すると、Caの拡散にともなって、粒成長が起こり易く、厳しい条件制御が必要であった。特に、サブミクロン以下の粒径を有する原料を用いた場合には、著しい粒成長を起こしてしまう。さらに、BC Tに含まれるCa量が多いほど原子拡散による粒成長が起こりやすく、BC TのCa置換量が数%以上の場合、微粒子焼結体を作製する事は容易ではなかった。さらに、粒成長を抑制するため低温で焼成した場合、Mg、希土類元素の粒内への拡散が不十分となり易く、温度特性が制御できないという問題があった。

10

## 【0012】

さらに、一般に磁器では厚みを薄くすることにより絶縁抵抗が低下し、特に直流電圧が2V/ $\mu$ m以上であるような高電圧を印加する積層セラミックコンデンサでは、絶縁破壊電圧が低下し、部品寿命が短くなるという問題があった。

## 【0013】

従って、本発明は、比誘電率が大きく、かつ比誘電率の温度特性、DCバイアス特性が良好で、薄層化しても絶縁破壊電圧を向上できる誘電体磁器、及び高電圧が印加されても静電容量の低下率が小さい積層型電子部品並びに積層型電子部品の製法を提供することにある。

20

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の誘電体磁器は、Aサイトの一部がCaで置換されたペロブスカイト型チタン酸バリウム結晶粒子(BC T型結晶粒子)と、置換Caを含有していないペロブスカイト型チタン酸バリウム結晶粒子(B T型結晶粒子)と、粒界とを有する誘電体磁器であって、前記B T型結晶粒子の平均粒径が前記BC T型結晶粒子の平均粒径よりも小さく、前記B T型結晶粒子の全域にわたってMgおよびMnが存在するとともに、前記B T型結晶粒子の表面に、アルカリ土類元素、希土類元素およびSiを含有する複合酸化物からなる被覆層を有し、かつ、前記BC T型結晶粒子が、シェル部にMg、Mnおよび希土類元素が存在するコアシェル構造を有することを特徴とする。

30

## 【0015】

一般に、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )は、逐次相転移に伴う原子の揺らぎに起因して4000を超す大きな比誘電率を示すが、逐次相転移の前駆現象である原子の揺らぎに起因した高比誘電率のため、DCバイアスの印加による比誘電率の減少が大きい。

## 【0016】

一方、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )に見られる3つの逐次相転移点の内、最も高温(125 程度)にある相転移温度は、Aサイトの一部がCaで置換されても殆ど変わることがないが、室温近傍とそれよりさらに低温の構造相転移点は、置換Ca量の増大に比例して低温にシフトする。即ち、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )が高誘電率を示す大きな要因は、室温近傍とさらに低温の構造相転移の前駆現象である原子の揺らぎの増大であるため、Aサイトの一部がCaで置換されたBC Tでは、室温近傍及びさらに低温での転移点が低温側にシフトしており、比誘電率は減少するものの、DCバイアス特性は大きく向上する。

40

## 【0017】

さらに、BC T型結晶粒子が、シェル部にMg、Mnおよび希土類元素が存在するコアシェル構造を有することにより、比誘電率の温度依存性、DCバイアス依存性の抑制を両立することができ、比誘電率の温度特性、DCバイアス特性を向上できる。ここで、コアシェル構造とは、BC T型結晶粒子のコア部(中心部)にはBa、CaおよびTiが、シ

50

エル部（外周部）にはBa、CaおよびTiと、他にMg、Mnおよび希土類元素等が固溶していることをいう。

【0018】

即ち、本発明の誘電体磁器では、高比誘電率を示し、温度特性に優れたBT型結晶粒子と、DCバイアス特性に優れ、コアシェル構造を有するBCT型結晶粒子との共存構造を実現する事により、チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) に比べDCバイアス特性に優れ、また、BCTに比べ高誘電率であり、且つ誘電特性の温度依存性が小さいという特性を示すものである。

【0019】

また、本発明の誘電体磁器中のBT型結晶粒子は、その全域にわたってMg、Mnが存在しており、少なくともBT型結晶粒子表面には、アルカリ土類元素、希土類元素およびSiを含有する複合酸化物からなる被覆層が形成されていることが重要である。前述したようにBT型結晶粒子は、高比誘電率を示す一方、DCバイアス依存性が大きい。Mg、Mnが結晶粒子の中央部まで固溶することでその強誘電性が抑制され、DCバイアス特性がさらに向上する。

【0020】

さらに、本発明では、絶縁抵抗を向上するためのアルカリ土類元素が、希土類元素やSiとともに複合酸化物の形態でBT型結晶粒子表面に存在し、この複合酸化物が比較的高い絶縁抵抗を有するため、誘電体磁器の電界強度を高め、誘電体磁器の絶縁破壊電圧を向上することができる。なお、ここで、被覆層中にはBa、Tiを含有していない。

【0021】

かくして本発明の誘電体磁器は、サブミクロンオーダーの平均粒径で、コアシェル構造を有するBCT型結晶粒子と、BT型結晶粒子が共存し、BT型結晶粒子の平均粒径がBCT型結晶粒子の平均粒径よりも小さく、少なくとも前記BT型結晶粒子はその中心部までMg、Mnが固溶しており、BT型結晶粒子表面に、アルカリ土類元素、希土類元素及びSiを含有する複合酸化物からなる被覆層が形成されており、この結果、高誘電率を有し、しかも、誘電特性の温度依存性やDCバイアス依存性も極めて小さく、絶縁抵抗、及び誘電体磁器の絶縁破壊電圧を高め、積層型セラミックコンデンサの誘電体層1層あたりの電界強度を向上することができるという極めて優れた特性を有している。

【0022】

さらに、本発明では、BCT型結晶粒子のシェル部にMg、Mnおよび希土類元素が存在するものであり、ここで、希土類元素としては、Y、Tb、Dy、Ho、ErおよびYbから成る群より選択された少なくとも1種であることが好ましく、BCT型結晶粒子は、Aサイトの2~22モル%がCaで置換されていることが好ましい。

【0023】

また、本発明ではBCT型結晶粒子、被覆層を有するBT型結晶粒子の結晶粒界には、アルカリ土類元素及びSiを含有するガラス相が形成されていることが望ましい。

【0024】

このガラス相は高絶縁性を有しており、添加成分が焼成時に液相を形成したもので、誘電体層の焼結を促進するとともに、その一部は $BaTiO_3$ 粉末を被覆している希土類元素と反応して、焼結体中のBT型結晶粒子表面に被覆層を形成している。

【0025】

また、本発明の誘電体磁器は、BCT型結晶粒子とBT型結晶粒子とを、BCT/BT=0.05乃至20のモル比で含有していることが好適である。更に、本発明の誘電体磁器は、Mnを、MnO換算で、0.25重量%以下の量で含有していることが望ましい。

【0026】

本発明によれば更に、上記記載の誘電体磁器からなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層してなる積層型電子部品が提供される。

【0027】

本発明の積層型電子部品の製法は、 $(Ba, Ca)TiO_3$ 粉末と、該 $(Ba, Ca)T$

10

20

30

40

50

$i O_3$ 粉末よりも平均粒径が小さく、表面が希土類元素、Mg及びMnの混合物で被覆された被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末と、少なくともアルカリ土類元素及びSiを含む添加物粉末を混合し、スラリーを調製する工程と、該スラリーを用いて作製された誘電体シートと内部電極パターンとが交互に積層された積層成形体を作製する工程と、該積層成形体を1100～1250で焼成する工程とを具備する製法である。

【0028】

この製法において、まず、(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末よりも平均粒径が小さいBaTiO<sub>3</sub>からなる粉末の表面に、少なくとも希土類元素、Mg及びMnの混合物を被覆し、この被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末と(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末に、少なくともアルカリ土類元素及びSiを含む添加物成分を添加混合し、焼成することにより、BT型結晶粒子中心部までMg、Mnが固溶し、かつその表面にほぼ均一に高絶縁性の複合酸化物からなる被覆層を形成することができるとともに、BC T型結晶粒子に対するMg、Mn、希土類元素の過剰な固溶や粒成長を抑制してコアシェル構造を形成せしめることができる。これにより、10μm以下に薄層化した誘電体層の1層あたりの電界強度を高め、絶縁破壊電圧を高めることができるとともに、高容量、温度特性、DCバイアス特性を向上できる。

【0029】

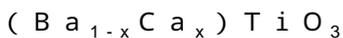
【発明の実施の形態】

(結晶粒子)

本発明の誘電体磁器は、BC T型結晶粒子とBT型結晶粒子とを含有するものであり、上述した様に、このような2種の結晶粒子が共存していることにより、優れた特性を示す。

【0030】

BC T型結晶粒子は、Aサイト(Baサイト)の一部がCaで置換されたペロブスカイト型チタン酸バリウムであり、理想的には、下記式：



で表されるが、本発明においては、Mg、Mn及び希土類元素が、通常、このBサイトに固溶している(Aサイトに固溶していることもある)。

【0031】

一方、BT型結晶粒子は、Ca非置換型のペロブスカイト型チタン酸バリウムであり、理想的には、下記式：



で表されるが、上記のBC T型結晶粒子と同様、このBT型結晶粒子においても、このBサイトに、通常、Mg、Mn及び希土類元素が固溶している。

【0032】

本発明において、上記BC T型結晶粒子におけるAサイト中のCa置換量xは、2～22モル%、特に4～15モル%であることが好ましい。Ca置換量がこの範囲内であれば、室温付近の相転移点が十分低温にシフトし、BT型結晶粒子との共存構造により、コンデンサとして使用する温度範囲において優れたDCバイアス特性を確保できるからである。

【0033】

例えば、Ca置換量xが上記範囲よりも少量の時は、その誘電特性は、BT型結晶粒子と大きな差異がなく、BC T型結晶粒子を用いる有効性が小さくなってしまう。一方、Ca置換量が上記範囲よりも多くなると、CaTiO<sub>3</sub>が析出し、誘電率の低下を生じるおそれがある。

【0034】

また、BC T型結晶粒子は0.3～0.8μm、BT型結晶粒子は0.2～0.5μmの平均粒径を有しており、特に比誘電率を高め、且つ比誘電率の温度依存性を抑制するためには、BC T型結晶粒子が0.4～0.7μm、BT型結晶粒子が0.3～0.4μmの平均粒径を有していることが好ましい。例えば、これら結晶粒子の平均粒径が上記した平均粒径よりも小さいと、これら結晶粒子の比誘電率は何れも低く、誘電体磁器の比誘電率を高めることが困難となってしまう。また、焼成に際して、両者の間で容易に固溶が生じ、共存構造の実現が困難となるからである。更に、これら結晶粒子の平均粒径が上記した

10

20

30

40

50

平均粒径よりも大きくなると、比誘電率の温度依存性、DCバイアス依存性が大きくなってしまう。

【0035】

また、コアシェル構造を有するBC<sub>2</sub>T型結晶粒子と中心部までMg、Mnの固溶が進んだBT型結晶粒子との共存を実現するため、BT型結晶粒子の平均粒径がBC<sub>2</sub>T型結晶粒子の平均粒径よりも小さくなっており、その平均粒径の差は0.05~0.2μmが好適である。

【0036】

そして、本発明の誘電体磁器では、BT型結晶粒子の表面には、アルカリ土類元素、希土類元素およびSiを含有する複合酸化物からなる被覆層が形成されている。被覆層を形成するアルカリ土類元素としては、Ca、Srがある。この被覆層は少なくともBT型結晶粒子の全周を取り囲むように、BT型結晶粒子の表面にほぼ均一に形成されている。また、BT型結晶粒子の表面の被覆層は、BT型結晶粒子から離れて粒界に存在する場合がある。

10

【0037】

また、被覆層は、例えば、Ca<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)結晶相や、他のCa、Y、Si、及びLi等を含む化合物から構成されており、このようなCa<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)結晶相の存在は、透過電子顕微鏡(TEM)の微小領域電子回折像によって確認できる。

【0038】

また、被覆層を構成するCa<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)結晶相中のYの代わりに、他の希土類元素を用いても同様の複合酸化物を形成することができるが、Y、Tb、Dy、Ho、Er及びYbが望ましく、特に、高誘電率化という点からYが望ましい。

20

【0039】

一方、このCa<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)結晶相中のCaの代わりに、他のアルカリ土類元素を用いても同様の複合酸化物を形成することができるが、Ca<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)結晶相と同じ結晶構造を持つ複合酸化物を形成する点から、CaもしくはSrが望ましく、特に、高い電界強度を有するために高絶縁抵抗化という点からCaが望ましい。

【0040】

Mg、Mnについては、殆どがBC<sub>2</sub>T型結晶粒子及びBT型結晶粒子内に固溶するが、一部粒界に存在し、非晶質相を形成する場合がある。

30

【0041】

本発明においては、既に述べた通り、BC<sub>2</sub>T型結晶粒子及びBT型結晶粒子の何れにも、Mg、Mn及び希土類元素が固溶している。これらの元素成分は、原料粒子の焼結性を高め、粒成長を抑制し、前述した平均粒径の結晶粒子を形成させるための焼結助剤として使用されるMg化合物、Mn化合物及び希土類元素化合物、及び/またはBaTiO<sub>3</sub>粉末の被覆成分に由来するものであり、希土類元素としては、特に制限されるものではないが、上記したように、特に希土類元素としてはY、Tb、Dy、Ho、Er及びYbを例示することができ、これら希土類元素は、1種単独でも2種以上であってもよい。

【0042】

また、Mg、Mn及び希土類元素は、一部がこれら結晶粒子の粒界に存在する場合がある。粒界に存在する場合は主として非晶質として存在する。

40

【0043】

Mg、Mnおよび希土類元素は焼結過程においては以下のような役割を果たしている。BT型結晶粒子およびBC<sub>2</sub>T型結晶粒子は、何れも、焼結時に原子拡散による粒成長を起こしやすく、微小粒径の緻密焼結体を得にくい。特に、用いた原料粒子サイズがサブミクロンより小さい場合、粒子体積に対し、表面積が大きな割合を占め、表面エネルギーが大きいことによって、エネルギー的に不安定な状態になってしまう。このため、焼成に際して、原子拡散による粒成長を生じ、表面積が小さくなって表面エネルギーの低下による安定化が生じる。

【0044】

50

従って、粒成長が起こりやすく、微小サイズの粒子からなる緻密焼結体は得にくいものとなっている。具体的には、 $0.2\ \mu\text{m}$ より小さい微小粒子サイズのB T及びB C Tの焼結体は、容易に固溶・粒成長を生じ、粒子間の原子の移動を抑制するものを粒子間に導入しなければ容易に $1\ \mu\text{m}$ を超える大きな粒子サイズからなる焼結体が形成されてしまい、サブミクロン以下の微小粒子サイズからなる緻密な焼結体を得るのは困難である。

【0045】

しかるに、微小結晶原料とともに、Mg、MnとYの様な希土類元素とを添加剤として導入し、さらに焼成条件を調整することにより、原料結晶粒子のサイズを反映した微小粒子焼結体を得ることができる。これらの添加物は、粒子表面に拡散し液相を形成することにより、焼結を促進するとともに、粒界近傍および粒界に存在して母相であるB T型結晶粒子、B C T型結晶粒子間におけるBa、Ca、Ti原子の移動を妨げ、粒成長を抑制する。

10

【0046】

なお、B T型結晶粒子、B C T型結晶粒子中における各元素の固溶、拡散状態は、これらの結晶粒子を透過型電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。

【0047】

また、B C T型結晶粒子とB T型結晶粒子とは、 $B C T / B T = 0.05$ 乃至 $20$ 、特に、 $0.25$ 乃至 $4$ のモル比で存在していることが好ましい。即ち、B C T型結晶粒子の割合が上記範囲よりも少ないか或いはB T型結晶粒子の割合が上記範囲よりも多いと、B C T型結晶粒子の優れた特性、例えば温度特性やD Cバイアス特性が低下するおそれがある。また、B C T型結晶粒子の割合が上記範囲よりも多いか或いはB T型結晶粒子の割合が上記範囲よりも少ないと、B T型結晶粒子を共存させた意義が低下し、例えば誘電率の低下を生じたり、B C T型結晶粒子における焼成時のCa拡散を有効に抑制することが困難となり、焼結性の低下や粒成長を生じ、温度特性やD Cバイアス特性の低下を生じるおそれがある。

20

【0048】

また本発明の誘電体磁器においては、焼結助剤成分として、被覆B T粉末、B C T粉末の合計 $100$ 重量部に対して、MgO換算で、 $0.03$ 乃至 $0.5$ 重量部、特に $0.1$ 乃至 $0.5$ 重量部のMgと、 $Re_2O_3$ 換算で、 $0.1$ 乃至 $1.7$ 重量部、特に $0.1$ 乃至 $1.5$ 重量部の希土類元素とを添加含有していることが好ましい。これらは、前記の如く、焼結助剤に由来する元素成分であり、少なくとも一部はB C T型結晶粒子のシェル部およびB T型結晶粒子中に固溶している。これら元素成分の量が上記範囲よりも少ないと、緻密な焼結体を得ることが困難となるばかりか、誘電体磁器の温度特性やD Cバイアス特性も低下する傾向がある。また、これらの元素成分の量が上記範囲よりも多いと、上記結晶粒子の粒界への析出量が増大する結果、誘電体磁器の優れた特性が全般的に低下する傾向がある。

30

(他成分)

さらに、本発明の誘電体磁器は、上述した結晶粒子やMg、希土類元素成分以外の他の成分、例えば助剤として上記したようにMnを含有していてもよく、例えば、Mnを、被覆B T粉末、B C T粉末の合計 $100$ 重量部に対して、MnO換算で $0.25$ 重量部以下、特に $0.03$ 乃至 $0.15$ 重量部の割合で含有している。Mnは、還元雰囲気における焼成によって生成するB T、B C T型結晶中の酸素欠陥を補償し、絶縁的信頼性を向上させるために使用される。このようなMn成分を含有させることにより、誘電体磁器の電気的絶縁性が増大し、また高温負荷寿命を大きくし、コンデンサ等の電子部品としての信頼性が高められる。尚、Mn含量が上記範囲よりも多量となると、誘電体磁器の比誘電率および絶縁性が低下するおそれがある。このようなMnは、主としてB T型結晶粒子やB C T型結晶粒子内部に拡散し固溶するが、粒界に非晶質として存在することもある。

40

【0049】

また耐還元性を向上するとともに、異常粒成長を抑制するために少量のBaCO<sub>3</sub>を含有していてもよい。

50

## 【0050】

本発明の積層型電子部品は、誘電体層と内部電極層とを交互に積層してなるものであり、誘電体層が上記した誘電体磁器から構成されている。誘電体層厚みは、高い絶縁性が要求されるといふ点から、本発明は、誘電体層の厚みが4 μm以下の場合に好適に用いられる。このような積層型電子部品は、例えば、先ず、誘電体層となるグリーンシートを作製する。このグリーンシートは、(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末及びBaTiO<sub>3</sub>粉末の混合物を用いて形成する。

## 【0051】

主原料の(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末及びBaTiO<sub>3</sub>粉末の合成法は、固相法、液相法(シュウ酸塩を経過する方法等)、水熱合成法等があるが、そのうち粒度分布が狭く、結晶性が高いという理由から水熱合成法が望ましい。

10

## 【0052】

そして、本発明の誘電体磁器を作製するには、BaTiO<sub>3</sub>粉末として、その表面を希土類元素、Mg及びMnのそれぞれの酸化物の混合物で被覆したもの(以下、被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末ということもある)を用いる。このようなBaTiO<sub>3</sub>粉末への被覆手法としては、固相法、液相法、気相法などがあるが、手法は特に限定されるものではない。上記のBaTiO<sub>3</sub>粉末の表面に形成された被覆層は、希土類元素、Mg、Mnの3種類の元素が混合されており、これらの元素が酸化物の状態で混在した状態となっている。被覆層には少なくとも希土類元素を含む必要がある。被覆層の厚みは0.1 μm以下とされている。

## 【0053】

被覆層を有するBaTiO<sub>3</sub>粉末の平均粒径は(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末の平均粒径よりも小さく、(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉、被覆BaTiO<sub>3</sub>粉の平均粒径はそれぞれ0.3~0.8 μm、0.2~0.5 μmが好ましい。

20

## 【0054】

また、希土類元素、Mg、Mnによる被覆量は、BaTiO<sub>3</sub>粉末が100重量部に対して酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を0.5~1.5重量部、酸化マグネシウム(MgO)を0.1~0.3重量部、酸化マンガン(MnO)を0.05~0.3重量部の割合が望ましい。

## 【0055】

グリーンシートの組成は、(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末と、被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末に対して、Li<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>及びCaOを含む添加物成分(ガラス成分)を、(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末及び被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末の混合粉末100重量部に対して0.5~2重量部添加して構成されている。さらに上記した焼結助剤として所望のMg化合物、Mn化合物、希土類酸化物粉末を添加することもできる。

30

## 【0056】

次に、上記グリーンシートに内部電極ペーストを塗布して内部電極パターンを形成し、これを乾燥させ、この内部電極パターンが形成されたグリーンシートを複数枚積層し、熱圧着させる。その後、この積層物を格子状に切断して、電子部品本体の成形体を得る。この電子部品本体の成形体の両端面には、内部電極パターンの端部が交互に露出している。

## 【0057】

次に、この電子部品本体成形体を大気中で5~40 /hの昇温速度で200~400にて脱バインダ処理を行い、その後、還元雰囲気中で500からの昇温速度を100~400 /hとし、1100~1250の温度で2~5時間焼成し、続いて100~400 /hの降温速度で冷却し、窒素雰囲気中900~1100で再酸化処理を行う。

40

## 【0058】

特に、500からの昇温速度を100~400 /hとし、1180~1240の温度で焼成することにより、コアシェル構造を有するBCT型結晶粒子と中央部までMg、Mnが固溶したBT型結晶粒子の共存を実現し、アルカリ土類元素、希土類元素及びSiを含有する複合酸化物をBT型結晶粒子表面に存在させることができる。

## 【0059】

50

即ち、コアシェル構造を有するBC T型結晶粒子と、アルカリ土類元素、希土類元素及びSiからなる被覆層を有し、中央部までMg、Mnが固溶したBT型結晶粒子が共存している誘電体磁器は、(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末よりも平均粒径の小さい、Y、Mg、Mnの3種類の元素を同時に湿式法により化学的に被覆したBaTiO<sub>3</sub>粉末と、(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末に対して、CaO、Li<sub>2</sub>O及びSiO<sub>2</sub>とを含む添加物成分を混合し、この誘電体磁器を還元雰囲気中で500 から焼結温度までの昇温速度を100~400 /hとし、1100~1250 の温度で2~5時間焼結し、続いて100~400 /hの降温速度で冷却することによって生成させることができる。

#### 【0060】

これは、BaTiO<sub>3</sub>粉末の表面に希土類元素、Mg及びMnを被覆するとともに、この被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末の平均粒径を(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末よりも小さくすることにより、これらの希土類元素、Mg及びMnが特にBaTiO<sub>3</sub>粉末へ固溶し易くなり、特にMg及びMnはBT型結晶粒子中心部まで固溶が進行する。一方、被覆している希土類元素のうち一部はBaTiO<sub>3</sub>粉末に固溶しきれず、BaTiO<sub>3</sub>表面に取り残され、上記したような、500 から焼結温度までの昇温速度を100~400 /hとすることにより添加物成分として添加したCaO、SiO<sub>2</sub>と反応し、アルカリ土類元素、希土類元素及びSiとの複合酸化物、例えばCa<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>O(SiO<sub>4</sub>)結晶相からなる被覆層がBT型結晶粒子表面に生成すると考えている。

#### 【0061】

この後、焼成した電子部品本体の両端面に、外部電極ペーストを塗布して窒素中で焼き付けることによって外部電極を形成する。さらに外部電極の表面を脱脂、酸洗浄、純水を用いた水洗を行った後、バレル方式により、メッキを行う。

#### 【0062】

このような積層セラミックコンデンサからなる積層型電子部品では、高誘電率で、優れたDCバイアス特性を有する本発明の誘電体磁器により形成された誘電体層を備えているため、印加直流電圧が2V/μm以上であるような高電圧用に極めて有用であり、誘電体層1層あたりの電界強度を高め、絶縁破壊電圧を向上させることができ、高温負荷試験における信頼性をも向上することができるため、高容量化・小型化をさらに推し進めることができる。更に、平均粒径の小さい誘電体磁器を用いることにより、誘電体層厚みを容易に薄層化することができ、静電容量の向上、小型化が可能になると共に、Ni、Cu等の卑金属を導体として用いることにより、安価な積層セラミックコンデンサが得られる。

#### 【0063】

##### 【実施例】

積層型電子部品の一つである積層セラミックコンデンサを以下のようにして作製した。まず、誘電体素材料として、BaTiO<sub>3</sub>粉末を用い、BaTiO<sub>3</sub>100重量部に対して、MgOを0.2重量部、MnOを0.1重量部と、表1に示すY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1.0重量部との混合物を、Mg、Mn、希土類元素が混在した状態で存在するように0.04μm被覆し、この被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末と、BC T粉末を表1に示したような所定の比率になるよう調製し、被覆BaTiO<sub>3</sub>粉末と(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>粉末の含量100重量部に対して、Li<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、BaO、CaOを含有する低融点ガラス粉末を1.0重量部と、さらに表1に示す粉末添加物成分を、表1に示す割合で添加し、直径5mmのZrO<sub>2</sub>ボールを用いたボールミルにて湿式粉碎することにより調製した。尚、表1において、BC T粉末のAサイトのCa置換量は、式：(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>におけるxの値で示した。

#### 【0064】

次に、この粉末に有機バインダを混合してスラリーを調製し、ドクターブレードにより厚み5.5μmのグリーンシートを作製した。

#### 【0065】

次にこのグリーンシート上に、Niを主成分とする内部電極ペーストをスクリーン印刷した。

10

20

30

40

50

## 【0066】

次に、内部電極ペーストを印刷したグリーンシートを100枚積層し、その上下面に、内部電極ペーストを印刷していないグリーンシートをそれぞれ20枚積層し、プレス機を用いて一体化し、積層成形体を得た。

## 【0067】

次に、積層成形体を10 / hの昇温速度で大気中で300℃にて脱バインダ処理を行い、500℃からの昇温速度が300 / hの昇温速度で、1230℃（酸素分圧 $1.0 \times 10^{-1}$  atm）で2時間焼成し、続いて300 / hの降温速度で1000℃まで冷却し、窒素雰囲気中1000℃で4時間再酸化処理をし、300 / hの降温速度で冷却し、電子部品本体を作製した。この誘電体層の厚みは3.9 μmであった。

10

## 【0068】

比較例として、試料No.4~6と同じ成形体を用い、焼成温度を1300℃として焼成し（試料No.22~24）電子部品本体を作製した。また、比較例として、希土類元素等で被覆していないBT粉末を用いた場合（試料No.25）、被覆BT粉末の平均粒径がBCIT粉末よりも大きい原料を用いた場合（試料No.26）について電子部品本体を作製した。

## 【0069】

次に、焼成した電子部品本体をバレル研磨した後、電子部品本体の両端部にCu粉末とガラスを含んだ外部電極ペーストを塗布し、850℃、窒素中で焼き付けを行い外部電極を形成した。その後、電解バレル機を用いて、この外部電極の表面に、順にNiメッキ及びSnメッキを行い、積層セラミックコンデンサを作製した。

20

## 【0070】

次に、これらの積層セラミックコンデンサの比誘電率の温度特性、DCバイアス特性及び高温負荷寿命(MTTF)の測定を行った。比誘電率の温度特性は周波数1.0 kHz、測定電圧0.5 V rmsの測定条件で、DCバイアス特性は20℃、0 Vの場合に対して20℃で8 Vの直流電圧をかけた場合の容量変化として示した。

## 【0071】

また、高温負荷試験は、温度125℃、電圧64 Vの条件で、試料数100個につき絶縁破壊時間を測定し、その平均値(MTTF)を算出した。また、比誘電率は、静電容量と内部電極層の有効面積、誘電体層の厚みから算出した。誘電体層を構成するBT型結晶粒子（被覆層まで含む）とBCIT型結晶粒子の平均粒径を走査型電子顕微鏡(SEM)により求めた。その結果を表2に記載する。

30

## 【0072】

尚、誘電体層中の被覆層の評価は透過電子顕微鏡観察と微小領域電子線回折法により行い、被覆BT粉末を用いた場合には、BT型結晶粒子に結晶質の $Ca_4(Re)_6O(SiO_4)$ 結晶相（Reは希土類元素）からなる複合酸化物被覆層が形成されていること、BT型結晶粒子にMg、Mnが全体にわたって存在していること、粒界にアルカリ土類元素とSiを含有するガラス相が形成されていることを確認した。また、BCIT型結晶粒子がコアシェル構造か否かを透過電子顕微鏡(TEM)で確認した。BCIT型結晶粒子がコアシェル構造の場合、Mg、Mn、希土類元素はシェル部に存在していた。

40

## 【0073】

## 【表1】

試料 No.	BT結晶粒子		BCT結晶 Ca置換量	原料平均粒径		BCT/BT モル比	粉末添加成分(※)			
	成分添 加方法	希土類 成分		被覆BT $\mu\text{m}$	BCT $\mu\text{m}$		MnCO <sub>3</sub>	MgO	希土類酸化物	
			x			重量部	重量部	種類	重量部	
1	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.25	0.3	1	0.05	0.1	—	—
2	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.5	1	0.05	0.1	—	—
3	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.4	0.8	1	0.05	0.1	—	—
4	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
5	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.4	0.5	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
6	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.4	0.7	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
7	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.4	0.5	0.1	0	0	—	—
8	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
9	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
10	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
11	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	15	0.1	0.2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
12	被覆	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3
13	被覆	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3
14	被覆	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4
15	被覆	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4
16	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0.3	0.5	1	0	0.1	—	—
17	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0.3	0.5	1	0.05	0.1	—	—
18	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0.3	0.5	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
19	被覆	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3
20	被覆	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3
21	被覆	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4
*22	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.3	0.4	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
*23	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.4	0.5	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
*24	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.4	0.7	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
*25	—	—	5	0.3	0.4	1	0.1	0.3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
*26	被覆	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.5	0.3	1	0.05	0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

※ BT、BCTの合計100重量部に対して

【0074】

【表2】

試料 No.	結晶粒径		BCT コアの 有無	BT 被覆層 の有無	比誘電率 (25°C)	比誘電率の温度 特性(20°C基準)		DCバイア ス特性 %	MTTF Hr
	BT (※※) μm	BCT μm				(-25°C)	(85°C)		
	1	0.28				0.38	有		
2	0.35	0.5	有	有	2330	-6	1	-5	63
3	0.42	0.77	有	有	2800	-4	2	-9	60
4	0.31	0.43	有	有	2250	-5	5	-4	64
5	0.39	0.52	有	有	2410	-4	5	-6	64
6	0.44	0.72	有	有	2720	-6	6	-8	67
7	0.43	0.55	有	有	2660	-5	-7	-10	71
8	0.33	0.46	有	有	2570	-3	0	-5	68
9	0.32	0.46	有	有	2500	-6	2	-6	64
10	0.36	0.44	有	有	2530	-7	0	-6	68
11	0.35	0.42	有	有	2600	-3	8	-13	57
12	0.33	0.48	有	有	2480	-5	7	-5	70
13	0.32	0.45	有	有	2500	-5	8	-7	65
14	0.33	0.46	有	有	2450	-7	5	-6	72
15	0.31	0.42	有	有	2450	-7	3	-5	59
16	0.35	0.57	有	有	2710	-7	5	-9	63
17	0.34	0.5	有	有	2640	-5	7	-7	61
18	0.32	0.48	有	有	2610	-4	4	-7	67
19	0.3	0.44	有	有	2550	-6	-1	-5	70
20	0.31	0.41	有	有	2490	-5	1	-7	70
21	0.35	0.42	有	有	2530	-4	-2	-6	68
*22	0.35	0.5	無	有	3100	-9	15	-35	—
*23	0.45	0.55	無	有	2200	-8	20	-38	—
*24	0.45	0.86	無	有	2400	-7	35	-30	—
*25	0.33	0.43	有	無	2850	-7	-1	-17	32
*26	0.56	0.32	無	有	3200	-8	3	-33	—

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

※※ 被覆層含む

#### 【0075】

表1、2から、本発明の誘電体磁器を誘電体層とするセラミックコンデンサは、誘電体層の比誘電率2000以上を示し、比誘電率の温度特性が±10%以内で、かつ2V/μmのDCバイアス印加による比誘電率の変化率が20%以内のDCバイアス特性を有し、高温負荷寿命も優れた特性を示した。

#### 【0076】

一方、1300で焼成した試料No.22~24では、BCT型結晶粒子中に固溶が進行してコアシェル構造が形成されず粒成長が進み、比誘電率の温度特性が悪化するとともにDCバイアスによる容量変化が-35%前後と大きくなった。

#### 【0077】

また、希土類元素等で被覆していないBT粉末を用いた場合(試料No.25)では、BT型結晶粒子表面に被覆層が形成されず、高温負荷寿命が劣るものであった。さらに、被覆BT粉末の平均粒径がBCT粉末よりも大きい場合(試料No.26)には、BT型結晶粒子の中心に強誘電性の高いコアが残留し、DCバイアスによる容量変化が-30%をこ

10

20

30

40

50

えるものであった。

【 0 0 7 8 】

【 発明の効果 】

本発明の誘電体磁器では、シェル部に Mg、Mn および希土類元素が存在するコアシェル構造を有する BCT 型結晶粒子と、BT 型結晶粒子とが共存し、BT 型結晶粒子の平均粒径が BCT 型結晶粒子の平均粒径よりも小さく、少なくとも BT 型結晶粒子はその中心部まで Mg および Mn が固溶しており、BT 型結晶粒子表面に、アルカリ土類元素、希土類元素および Si を含有する複合酸化物からなる被覆層が形成されており、この結果、高誘電率を有し、誘電特性の温度依存性や DC バイアス依存性も極めて小さく、絶縁抵抗および誘電体磁器の絶縁破壊電圧が高く、これにより高電圧が印加されても静電容量の低下率が小さい小型・高容量・高信頼性の積層型セラミックコンデンサ等の積層型電子部品を実現することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-311828(JP,A)  
特開2000-058377(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/46

H01G4/12

C04B35/628

H01B3/12