

(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2007-99534  
(P2007-99534A)

(43) 公開日 平成19年4月19日(2007.4.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 35/46 (2006.01)</b>	CO4B 35/46 D	4G031
<b>HO1G 4/12 (2006.01)</b>	HO1G 4/12 358	5E001
<b>HO1G 4/30 (2006.01)</b>	HO1G 4/12 349	5E082
	HO1G 4/30 301C	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2005-288493 (P2005-288493)	(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
(22) 出願日	平成17年9月30日 (2005.9.30)	(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	野中 智明 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

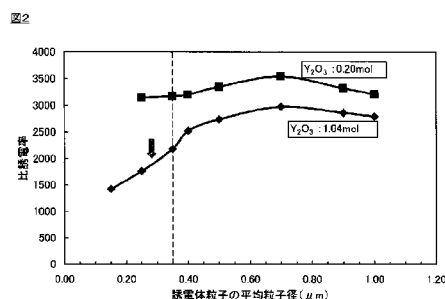
(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物および電子部品

(57) 【要約】

【課題】 誘電体粒子の平均粒子径が、0.35 μm以下の場合であっても、比誘電率、容量温度変化率および高温負荷寿命のすべてが良好となる誘電体磁器組成物を提供することである。

【解決手段】 チタン酸バリウムを含む主成分100モルと、主成分100モルに対して、マグネシウム酸化物を含む第1副成分が0.1~3モルと、イットリウム酸化物を含む第2副成分が0.01~0.5モル(ただし、0.5は含まず)、バナジウム酸化物を含む第3副成分が0.01~0.2モルと、酸化ケイ素を主成分とするガラス成分が0.5~10モル含有され、マンガン酸化物およびクロム酸化物が実質的に含有されない誘電体磁器組成物であって、誘電体粒子の平均粒子径が、0.35 μm以下である。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

チタン酸バリウムを含む主成分と、  
 マグネシウム酸化物を含む第 1 副成分と、  
 イットリウム酸化物を含む第 2 副成分と、  
 バナジウム酸化物を含む第 3 副成分と、  
 酸化ケイ素を主成分とするガラス成分と、を含有する誘電体磁器組成物であって、  
 主成分であるチタン酸バリウム 100 モルに対する各副成分の比率が、  
 第 1 副成分：0.1～3 モル、  
 第 2 副成分：0.01～0.5 モル（ただし、0.5 は含まず）、  
 第 3 副成分：0.01～0.2 モル、  
 ガラス成分：0.5～10 モルであり、  
 マンガン酸化物およびクロム酸化物を実質的に含有せず、  
 前記誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の平均粒子径が、0.35 μm 以下であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

10

## 【請求項 2】

前記ガラス成分が、化学式  $M_x SiO_3$  で表すことができ、前記式中の M が、Ba、Ca、Sr、Li、B の少なくともいずれか 1 つを含み、x が  $2/3 \sim 2$  の範囲にある請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。

20

## 【請求項 3】

前記チタン酸バリウム中の Ba と Ti とのモル比を示す Ba / Ti が、0.985～1.033 である請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物。

## 【請求項 4】

前記誘電体磁器組成物の (111) 面のピークの半価幅が、0.143 度以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

## 【請求項 5】

前記誘電体磁器組成物中のマンガン酸化物の含有量が、前記主成分であるチタン酸バリウム 100 モルに対して、0.01 モル以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

30

## 【請求項 6】

前記誘電体磁器組成物中のクロム酸化物の含有量が、前記主成分であるチタン酸バリウム 100 モルに対して、0.01 モル以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

## 【請求項 7】

請求項 1～6 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。

## 【請求項 8】

請求項 1～6 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積層セラミックコンデンサ。

## 【請求項 9】

温度 20 °C、印加電圧 0 V における静電容量を基準とした場合、温度 85 °C、電界強度 1 V / μm の直流電圧の印加状態における容量温度変化率 ( $C / C_{20}$ ) が、±10 % 以内である請求項 8 に記載の積層セラミックコンデンサ。

40

## 【請求項 10】

前記誘電体層の厚みが、3 μm 以下であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の積層セラミックコンデンサ。

## 【請求項 11】

試験温度 200 °C、30 V / μm の直流電圧の印加状態に保持することにより測定された高温負荷寿命測定において、前記直流電圧の印加開始から、前記直流電圧の印加状態において、検出される電流の電流値が 2 mA 以上となるまでの時間が、25 時間以上である

50

請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体磁器組成物、積層セラミックコンデンサおよび電子部品に係り、さらに詳しくは、誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子を微粒子化したとしても、誘電率、容量温度特性および高温負荷寿命のすべてが良好である誘電体磁器組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化や高性能化が急速に進み、電子機器に実装される電子部品についても、小型化や高性能化が求められている。電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサについては、小型化かつ大容量化が求められている。

【0003】

また、これらの電子機器は、用途により様々な環境で使用されるため、温度特性、寿命等の高い信頼性が要求される。

【0004】

このような要求を満足するために必要な特性としては、高い誘電率はもちろんのこと、安定した容量温度変化率や過酷な条件における長寿命等が挙げられる。

【0005】

そこで、本出願人は、これらの課題を解決するために、下記の特許文献 1 に示すように、誘電体磁器組成物の副成分について検討を行い、比誘電率、容量温度変化率および高温負荷寿命のバランスに優れたコンデンサを開発している。

【0006】

しかしながら、本出願人は、さらなる性能向上を目的として、誘電体層の薄層・多層化を進めるには、誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子を微粒子化することが必要であるとの知見を得た。実際に、特許文献 1 に開示された誘電体磁器組成物の誘電体粒子の微粒子化を試みたところ、誘電体粒子の平均粒子径が、 $0.35 \mu\text{m}$  より小さくなると、比誘電率が急激に低下することが分かった。

【0007】

すなわち、誘電体粒子を微粒子化した場合、特に誘電体粒子の平均粒子径が、 $0.35 \mu\text{m}$  以下となった場合には、特性を向上させるための従来のアプローチが効果を奏しないことが明らかとなった。

【特許文献 1】特開 2005 - 104772 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような実状を鑑みてなされ、その目的は、誘電体粒子の平均粒子径が、 $0.35 \mu\text{m}$  以下の場合であっても、比誘電率、容量温度変化率および高温負荷寿命のすべてが良好となる誘電体磁器組成物を提供することである。本発明の他の目的は、上記誘電体磁器組成物からなる誘電体層を有するコンデンサを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記の目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、次のような新たな知見を得た。すなわち、誘電体粒子の平均粒子径が、 $0.35 \mu\text{m}$  以下となると、誘電体磁器組成物の副成分であるイットリウム酸化物の偏析が生じやすくなり、欠陥の増加が示唆され、その結果、比誘電率が低下する要因となっていたと考えられた。

【0010】

本発明では、イットリウム酸化物の添加量を減らし、さらには誘電体粒子の平均粒子径を調整することにより、比誘電率、容量温度変化率および高温負荷寿命等の特性の向上が可能であることが判明した。

## 【0011】

すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分と、マグネシウム酸化物を含む第1副成分と、イットリウム酸化物を含む第2副成分と、バナジウム酸化物を含む第3副成分と、酸化ケイ素を主成分とするガラス成分と、を含有する誘電体磁器組成物であって、主成分であるチタン酸バリウム100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分：0.1～3モル、第2副成分：0.01～0.5モル（ただし、0.5は含まず）、第3副成分：0.01～0.2モル、ガラス成分：0.5～10モルであり、マンガン酸化物およびクロム酸化物を実質的に含有せず、前記誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の平均粒子径が、0.35 μm以下である。

10

## 【0012】

本発明によれば、誘電体粒子の平均粒子径を0.35 μm以下に微粒子化した場合においても、誘電体磁器組成物の副成分およびガラス成分が、上記の組成範囲をすべて満足し、特に、従来は一定量（0.5モル）以上添加しなければ、特性の向上が図れないと考えられてきたイットリウム酸化物の添加量を減らすことで、高い誘電率を維持しつつ、容量温度変化率および高温負荷寿命が良好な誘電体磁器組成物を提供できる。

20

## 【0013】

好ましくは、ガラス成分が、化学式  $M_x SiO_3$  で表すことができ、前記式中のMが、Ba、Ca、Sr、Li、Bの少なくともいずれか1つを含み、xが2/3～2の範囲である。

## 【0014】

好ましくは、チタン酸バリウム中のBaとTiとのモル比を示すBa/Tiが、0.985～1.033であり、より好ましくは、0.990～1.030、さらに好ましくは、1.011～1.030である。Ba/Tiが小さすぎると、比誘電率、容量温度変化率および高温負荷寿命のすべてが悪化する傾向にある。Ba/Tiが大きすぎると、比誘電率および高温負荷寿命が悪化する傾向にある。

30

## 【0015】

好ましくは、前記誘電体磁器組成物の(111)面のピークの半価幅が、0.143度以下であり、より好ましくは、0.140度以下、さらに好ましくは、0.135度以下である。半価幅が大きすぎると、結晶性が悪化し、高温負荷寿命が悪化する傾向にある。また、異常粒成長が起こる場合もある。

## 【0016】

好ましくは、前記誘電体磁器組成物中のマンガン酸化物の含有量が、実質的に含有されず、具体的にはチタン酸バリウム100モルに対して、0.01モル以下である。マンガン酸化物が含まれると、ニッケル内部電極付近に、マンガン酸化物が偏析し、ニッケル電極が酸化し、電極途切れが発生する。

40

## 【0017】

好ましくは、前記誘電体磁器組成物中のクロム酸化物の含有量が、実質的に含有されず、具体的にはチタン酸バリウム100モルに対して、0.01モル以下である。クロム酸化物は、環境問題の観点から、使用しないことが望まれている。

## 【0018】

本発明に係る電子部品は、上記の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有している。

## 【0019】

本発明に係る電子部品の一例である積層セラミックコンデンサは、上記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体本

50

体を有している。

【0020】

好ましくは、温度20°C、印加電圧0Vにおける静電容量を基準とした場合、温度85°C、電界強度1V/μmの直流電圧の印加状態における容量温度変化率( $C/C_0$ )が、±10%以内である。

【0021】

好ましくは、前記誘電体層の厚みが、3μm以下である。

【0022】

好ましくは、試験温度200°C、30V/μmの直流電圧の印加状態に保持することにより測定された高温負荷寿命測定において、前記直流電圧の印加開始から、前記直流電圧の印加状態において、検出される電流の電流値が2mA以上となるまでの時間が、25時間以上、より好ましくは35時間以上、さらに好ましくは、50時間以上である。

10

【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概略図であり、

図2は、本発明の実施例および比較例の比誘電率と誘電体粒子の平均粒子径との関係を示すグラフ、

図3は、本発明の実施例の比誘電率とBa/Tiとの関係を示すグラフ、

図4は、本発明の実施例の高温負荷寿命とBa/Tiとの関係を示すグラフ、

20

図5は、本発明の実施例の85°Cにおける容量温度変化率とBa/Tiとの関係を示すグラフ、

図6は、本発明の実施例の-25°Cにおける容量温度変化率とBa/Tiとの関係を示すグラフである。

【0024】

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2は、誘電体層10および内部電極12が交互に積層された構成のコンデンサ素体4を有する。交互に積層される一方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の第1端部4aの外側に形成してある第1端子電極6の内側に対して電氣的に接続してある。また、交互に積層される他方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の第2端部4bの外側に形成してある第2端子電極8の内側に対して電氣的に接続してある。

30

【0025】

コンデンサ素体4の形状は、特に制限されず、目的および用途に応じて適宜選択されるが、形状は通常、直方体とされる。寸法についても、制限はなく、目的および用途に応じて適宜選択され、通常、縦(0.4~5.6mm)×横(0.2~5.0mm)×高さ(0.2~1.9mm)程度である。

【0026】

誘電体層10は、本発明の誘電体磁器組成物を有する。

【0027】

本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、

チタン酸バリウムを含む主成分と、

マグネシウム酸化物を含む第1副成分と、

イットリウム酸化物を含む第2副成分と、

バナジウム酸化物を含む第3副成分と、

酸化ケイ素を主成分とするガラス成分と、を含有する誘電体磁器組成物であって、

マンガン酸化物およびクロム酸化物を実質的に含有せず、

前記誘電体磁器組成物を構成する誘電体粒子の平均粒子径が、0.35μm以下であり、

好ましくは、0.27μm以下である。誘電体粒子の平均粒子径が、大きくなると、比誘電率が悪化する傾向にある。

40

【0028】

50

第1副成分は、MgOが好ましく、チタン酸バリウム100モルに対して、0.1～3モル、好ましくは、0.5～2モル含有される。含有量が少なすぎると、耐還元性および高温負荷寿命が劣る傾向にあり、多すぎると、焼結性が悪化し、比誘電率が低下する傾向にある。

【0029】

第2副成分は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が好ましく、チタン酸バリウム100モルに対して、0.01～0.5モル（ただし、0.5は含まず）、好ましくは、0.2～0.4モル含有される。含有量が少なすぎると、高温負荷寿命が劣る傾向にあり、多すぎると、比誘電率が低下する傾向にある。

【0030】

第3副成分は、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が好ましく、チタン酸バリウム100モルに対して、0.01～0.2モル、好ましくは、0.01～0.15モル含有される。含有量が少なすぎると、容量温度特性を平坦化する効果が減少し、IR寿命が劣る傾向にあり、多すぎると、IRが著しく低下する傾向にある。

【0031】

ガラス成分は、好ましくは、化学式M<sub>x</sub>SiO<sub>3</sub>で表すことができ、前記式中のMが、Ba、Ca、Sr、Li、Bの少なくともいずれか1つを含み、xが2/3～2の範囲である。さらに好ましくは、BaCa<sub>(1-x)</sub>SiO<sub>3</sub>であり、チタン酸バリウム100モルに対して、0.5～10モル、好ましくは、0.5～3モル含有される。含有量が少なすぎると、焼結性が悪化する傾向にあり、多すぎると、比誘電率が低下する傾向にある。

【0032】

また、複合酸化物であるBaCa<sub>(1-x)</sub>SiO<sub>3</sub>は、融点が低いため主成分に対する反応性が良好なので、それぞれ単独の酸化物であるBaOおよびCaOとして添加するよりも、本発明では、BaOおよび/またはCaOを上記複合酸化物として添加することが好ましい。

【0033】

なお、BaとCaとの組成モル比を示す記号は任意であり(0～1)、一方だけを含有するものであってもよいが、好ましくは、0.3～0.7である。

【0034】

誘電体磁器組成物の主成分であるチタン酸バリウム中のBaとTiとのモル比を示すBa/Tiが、0.985～1.033であり、より好ましくは、0.990～1.030、さらに好ましくは、1.011～1.030である。Ba/Tiが小さすぎると、比誘電率、容量温度変化率および高温負荷寿命のすべてが悪化する傾向にある。Ba/Tiが大きすぎると、比誘電率および高温負荷寿命が悪化する傾向にある。

【0035】

誘電体磁器組成物の(111)面のピークの半価幅が、0.143度以下であり、より好ましくは、0.140度以下、さらに好ましくは、0.135度以下である。半価幅が大きすぎると、結晶性が悪化し、高温負荷寿命が悪化する傾向にある。また、異常粒成長が起こる場合もある。

【0036】

マンガン酸化物は、主としてMnOであり、実質的に含まないという程度であれば、特に問題はないが、チタン酸バリウム100モルに対して、好ましくは、0.01モル以下、より好ましくは、0.005モル以下、さらに好ましくは、0.0001モル以下である。

【0037】

クロム酸化物は、主としてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、実質的に含まないという程度であれば、特に問題はないが、チタン酸バリウム100モルに対して、好ましくは、0.01モル以下、より好ましくは、0.005モル以下、さらに好ましくは、0.0001モル以下である。

10

20

30

40

50

## 【0038】

内部電極層12に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層10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。

## 【0039】

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。

## 【0040】

内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5~5 $\mu$ m、特に0.5~1.5 $\mu$ m程度であることが好ましい。

## 【0041】

端子電極6および8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。また、端子電極6および8の厚みは、用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10~50 $\mu$ m程度であることが好ましい。

## 【0042】

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、端子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。

## 【0043】

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。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。

## 【0044】

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0.1~1.0 $\mu$ m程度である。

## 【0045】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

## 【0046】

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。

## 【0047】

内部電極層用ペーストは、上記した各種導電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。また、端子電極用ペーストは、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。

## 【0048】

10

20

30

40

50

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。

【0049】

印刷法を用いる場合、誘電体層用ペースト及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。

【0050】

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。

10

【0051】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、内部電極層ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、脱バインダ雰囲気中の酸素分圧を $10^{-4.5} \sim 10^5$  Paとすることが好ましい。酸素分圧が低すぎると、脱バインダ効果が低下し、高すぎると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0052】

また、それ以外の脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは $5 \sim 300$  °C/時間、より好ましくは $10 \sim 100$  °C/時間、保持温度を好ましくは $180 \sim 400$  °C、より好ましくは $200 \sim 350$  °C、温度保持時間を好ましくは $0.5 \sim 24$  時間、より好ましくは $2 \sim 20$  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。

20

【0053】

グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-1.2} \sim 10^{-1.1}$  Paとすることが好ましい。酸素分圧が低すぎると、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、高すぎると、内部電極層が酸化する傾向にある。

30

【0054】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは $1100 \sim 1400$  °C、より好ましくは $1200 \sim 1350$  °Cである。保持温度が低すぎると、緻密化が不十分となり、高すぎると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量温度特性の悪化、誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなる。

【0055】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは $50 \sim 500$  °C/時間、より好ましくは $200 \sim 300$  °C/時間、温度保持時間を好ましくは $0.5 \sim 8$  時間、より好ましくは $1 \sim 3$  時間、冷却速度を好ましくは $50 \sim 500$  °C/時間、より好ましくは $200 \sim 300$  °C/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、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。

40

【0056】

還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサ素子本体にはアニールを施すことが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0057】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-8}$  Pa以上、特に $10^{-7} \sim 10^{-6}$  Paとすることが好ましい。酸素分圧が低すぎると、誘電体層の再酸化が困難であり、高すぎると、内部電極層が酸化する傾向にある。

50



## 【0058】

アニールの際の保持温度は、1100°C以下、特に500~1100°Cが好ましい。アニール温度が低すぎると、一般に、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、アニール保持温度が高すぎると、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。

## 【0059】

なお、アニールは昇温過程及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。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°C/時間、より好ましくは100~300°C/時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、加湿したN<sub>2</sub> ガス等を用いることが好ましい。

10

## 【0060】

上記した脱バインダ処理、焼成及びアニールにおいて、N<sub>2</sub> ガスや混合ガス等を加湿するには、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°C程度が好ましい。

## 【0061】

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。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。

20

## 【0062】

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、端子電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、端子電極6, 8を形成する。端子電極用ペーストの焼き付けは、例えば、N<sub>2</sub> とH<sub>2</sub> との混合ガス中で、本実施形態では、600~800°Cにて、約10分間~1時間で、焼き付け処理を行うことが好ましい。必要に応じ、端子電極6, 8の表面に、めっき等により被覆層を形成する。

## 【0063】

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。

30

## 【0064】

なお、本実施形態の積層セラミックコンデンサは、誘電体層の厚みを3µm以下に薄層化した場合でも、高電界強度の直流電圧印加状態における温度特性および高温負荷寿命に優れている。

## 【0065】

例えば、温度20°C、印加電圧0Vにおける静電容量を基準とした場合、温度85°C、電界強度1V/µmの直流電圧の印加状態における容量温度変化率( $C/C_{20}$ )が、好ましくは±10%以内である。

40

## 【0066】

また、高温負荷寿命特性に関しては、例えば、試験温度200°C、30V/µmの直流電圧の印加状態に保持する条件において、前記直流電圧の印加開始から、前記直流電圧の印加状態において、検出される電流の電流値が2mA以上となるまでの時間が、好ましくは25時間以上、より好ましくは35時間以上、さらに好ましくは50時間以上である。

## 【0067】

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。

50

## 【0068】

例えば、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】

## 【0069】

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。

## 実施例 1

10

## 【0070】

まず、誘電体材料を作製するため、出発原料として、主成分である  $BaTiO_3$  と、第1～第3副成分およびガラス成分を用意した。出発原料の平均粒子径は、それぞれ  $0.15 \sim 1.0 \mu m$  の範囲内から適宜選択した。また、ガラス成分  $M_x SiO_3$  として、 $Ba_{1-x} Ca_x SiO_3$  を用いた。なお、 $x$  の値は  $0.58$  とした。

## 【0071】

第1副成分である  $MgO$  の原料には、炭酸塩である  $MgCO_3$  を用い、他の原料には酸化物（第2副成分： $Y_2O_3$ 、第3副成分： $V_2O_5$ 、ガラス成分： $Ba_{0.58}Ca_{0.42}SiO_3$ ）を用いた。なお、ガラス成分である  $Ba_{0.58}Ca_{0.42}SiO_3$  は、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$  および  $SiO_2$  を所定比になるように秤量し、ボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、 $1150^\circ C$  で空气中で焼成し、さらに、ボールミルにより100時間湿式粉砕することにより製造した。

20

## 【0072】

なお、主成分である  $BaTiO_3$  は、 $BaCO_3$  および  $TiO_2$  をそれぞれ秤量し、ボールミルを用いて約16時間湿式混合し、これを乾燥したのち、 $1100^\circ C$  の温度で空气中にて焼成したものをボールミルにより約16時間湿式粉砕して作製したものをを用いても同様の特性が得られた。また、主成分である  $BaTiO_3$  は、水熱合成粉、蔞酸塩法などによって作製されたものをを用いても同様の特性が得られた。

## 【0073】

これらの原料を、焼成後の組成が、主成分である  $BaTiO_3$  100モルに対して、 $MgO$  が  $0.81$ モル、 $V_2O_5$  が  $0.1$ モル、 $Ba_{0.58}Ca_{0.42}SiO_3$  が  $1$ モルとなるようにし、 $Y_2O_3$  については、 $0.2$ モルまたは  $1.04$ モルとなるように配合して、ボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥させて誘電体材料とした。

30

## 【0074】

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

## 【0075】

平均粒径  $0.2 \mu m$  の  $Ni$  粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース8重量部をブチルカルビトール9.2重量部に溶解したもの）40重量部と、ブチルカルビトール10重量部とを、3本ロールにより混練し、ペースト化して内部電極用ペーストを得た。

40

## 【0076】

得られた誘電体層用ペーストを用いて、PETフィルム上に、ドクターブレード法によりシート成形を行い、乾燥することにより、グリーンシートを形成した。このとき、グリーンシートの厚みは、 $2.5 \mu m$  とした。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。

## 【0077】

50

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、積層セラミック焼結体を作製した。

【0078】

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

【0079】

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

10

【0080】

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

20

【0081】

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

【0082】

このようにして得られた焼結体の両面に、外部電極としてIn-Gaを塗布し、コン

30

デンサの試料とした。

【0083】

得られたコンデンサのサイズは、3.2 mm × 1.6 mm × 0.6 mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は100層、1層あたりの誘電体層の厚みは(層間厚み)は、2.0 μmであり、内部電極層の厚みは1.5 μmであった。

【0084】

得られたコンデンサについて、比誘電率  $\epsilon_r$  を測定した。測定方法は次の通りとした。

【0085】

比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) は、基準温度25 °CでデジタルLCRメータ(YHP社製4274A)にて、周波数1 kHz, 入力信号レベル(測定電圧)1 V rmsの条件下で、静電容量を測定した。得られた静電容量と、コンデンサ試料の電極寸法および電極間距離とから、比誘電率を算出した。比誘電率は、2800以上を良好とし、3000以上であればさらに好ましい。結果を図2に示す。

40

【0086】

図2は、誘電体粒子の平均粒子径を0.15 μmから1.0 μmまで変化させた場合において、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.2モルとした試料およびY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1.04モルとした試料についての比誘電率の値を示している。なお、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.2モルとした試料のうち、誘電体粒子の平均粒子径が0.35 μm以下の試料が実施例であり、平均粒子径が0.35 μmよりも大きい試料は、比較例である。

【0087】

50

図2から明らかなように、 $Y_2O_3$ を1.04モルとした試料(比較例)では、誘電体粒子の平均粒子径が $0.40\mu m$ より小さくなると、比誘電率の急激な低下が見られる。しかしながら、 $Y_2O_3$ を0.2モルとした試料(実施例+比較例)では、誘電体粒子の平均粒子径が小さくても、比誘電率の低下はあまり見られない。このことから、誘電体粒子の平均粒子径が小さくなった場合、特に $0.35\mu m$ 以下とした場合には、 $Y_2O_3$ の含有量を減らすことで、高い誘電率を維持することができる。

#### 実施例2

##### 【0088】

さらに、特許文献1の段落番号0105の表2中に、比較例として記載されている試料番号7の組成と同一とし、誘電体粒子の平均粒子径を変化させた試料を、実施例1と同様にして作製し、特性評価を行った。組成は、どちらも本発明の範囲内である。誘電体粒子の平均粒子径は、特許文献1に記載の試料が $0.40\mu m$ 、本実施例の試料が $0.25\mu m$ である。また、誘電体磁器組成物の(111)面のピークの半価幅の測定を行った。X線回折の測定条件は、電圧30kV、電流30mAで、 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲を、走査速度 $1/16\text{ deg/min}$ 、積分時間1secであった。

10

##### 【0089】

特性評価として、比誘電率に加え、容量温度変化率( $C/C_{20}$ )および高温負荷寿命(絶縁抵抗の加速寿命/HALT)の測定を行った。容量温度変化率および高温負荷寿命の測定方法は次の通りとした。

##### 【0090】

温度 $-25^\circ C$ および $+85^\circ C$ において、コンデンサの試料に対し、電界強度 $1V/\mu m$ の直流電圧を印加し、直流電圧の印加状態における静電容量を測定し、温度 $20^\circ C$ 、印加電圧0Vにおける静電容量を基準とした、各温度における容量温度変化率( $C/C_{20}$ )を算出した。各温度とも $\pm 10\%$ 以内を良好とした。

20

##### 【0091】

コンデンサの試料に対し、 $200^\circ C$ で $30V/\mu m$ の直流電圧の印加状態を保持することにより、高温負荷寿命(HALT)を測定した。この高温負荷寿命は、誘電体層を薄層化する際に特に重要となるものである。本実施例では、直流電圧の印加状態において、印加開始から検出電流の電流値が、 $2mA$ 以上となるまでの時間を寿命と定義し、25時間以上を良好とし、35時間以上であればより好ましく、50時間以上であればさらに好ましい。結果を表1に示す。

30

##### 【0092】

【表 1】

表1

試料 番号	平均 粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	半価幅 [度]	主成分		副成分							焼成 温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	比誘電率 [ $1\text{V}/\mu\text{m}$ ]	容量変化率(1V/ $\mu\text{m}$ )		高温負荷 寿命 [hr]
			BaTiO <sub>3</sub> [mol]	MgO [mol]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [mol]	Ba $\alpha$ Ca(1- $\alpha$ )SiO <sub>3</sub> $\alpha$ [mol]	MnO [mol]	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mol]	-25 $^{\circ}\text{C}$	85 $^{\circ}\text{C}$					
1	0.40	0.133	100	1.78	0.20	0.06	0.58	1.59	0.00	0.00	0.00	1210	2190	-0.5	-9.9	19
2	0.25	0.135	100	1.78	0.20	0.06	0.58	1.59	0.00	0.00	0.00	1180	3022	-3.4	-6.3	50

表 1 から明らかなように、組成および半価幅が本発明の範囲内であっても、誘電体粒子の平均粒子径が本発明の範囲外となっている試料 1 は、特性が低いことが分かる。

【 0 0 9 4 】

したがって、図 2 および表 1 から、誘電体粒子の平均粒子径が、 $0.35 \mu\text{m}$  以下の場合、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加量を増やすことで高温負荷寿命を向上させる従来のアプローチでは、比誘電率だけでなく、高温負荷寿命でさえも低下することがわかる。

#### 実施例 3

【 0 0 9 5 】

次に、誘電体粒子の平均粒子径を  $0.25 \mu\text{m}$  として、誘電体磁器組成物の副成分の組成を変化させて、表 2 に示す組成とした以外は、実施例 1 と同様にして試料を作製し、実

10

【 0 0 9 6 】

【表 2】

試料番号	平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	半価幅 [度]	主成分 BaTiO <sub>3</sub> [mol]	副成分							焼成温度 [°C]	比誘電率 [1V <sub>rms</sub> / $\mu\text{m}$ ]	容量変化率(1V/ $\mu\text{m}$ ) ΔC/C20[%]		高温負荷 寿命 [hr]
				MgO [mol]	Y2O3 [mol]	V2O5 [mol]	Ba $\alpha$ Ca(1- $\alpha$ )SiO <sub>3</sub> [mol]	MnO [mol]	Cr2O <sub>3</sub> [mol]	-25°C			85°C		
3	0.25	0.135	100	0.05	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1180	3893	-5.2	-5.2	45
4	0.25	0.135	100	0.11	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1185	3721	-4.3	-6.3	48
5	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1200	3292	-3.2	-7.6	52
6	0.25	0.135	100	1.78	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1210	3157	-1.2	-8.5	53
7	0.25	0.135	100	2.96	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1210	3001	0.3	-9.7	55
8	0.25	0.135	100	0.81	0.01	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1170	3356	-4.4	-7.3	35
9	0.25	0.135	100	0.81	0.20	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1180	3145	-4.5	-5.9	48
10	0.25	0.135	100	0.81	0.48	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1210	3047	-2.3	-8.7	60
11	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.00	0.58	1.00	0.00	0.00	1220	3350	-1.1	-9.2	39
12	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.01	0.58	1.00	0.00	0.00	1200	3342	-1.5	-8.5	42
13	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.06	0.58	1.00	0.00	0.00	1200	3320	-3.1	-8.2	44
14	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.19	0.58	1.00	0.00	0.00	1190	3153	-3.9	-7.7	55
15	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.10	0.58	0.51	0.00	0.00	1240	3450	0.2	-9.8	42
16	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.10	0.58	2.01	0.00	0.00	1190	3212	-3.2	-8.5	49
17	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.10	0.58	3.02	0.00	0.00	1170	3032	-4.2	-8.1	37
18	0.25	0.135	100	0.81	0.30	0.10	0.58	9.97	0.00	0.00	1150	3002	-5.8	-6.3	35

表 2 から明らかなように、副成分の組成を本発明の範囲内とした試料 3 ~ 18 では、比誘電率、容量変化率および高温負荷寿命のいずれも良好な結果となった。

#### 実施例 4

##### 【 0 0 9 8 】

次に、誘電体磁器組成物の主成分である  $B a T i O_3$  中の  $B a$  と  $T i$  のモル比を示す  $B a / T i$  を変化させ、副成分の組成を表 3 に示す組成とした以外は、実施例 1 と同様にして試料を作製し、実施例 2 と同様の測定を行った。結果を表 3、図 3 ~ 6 に示す。

##### 【 0 0 9 9 】



【表 3】

表3

試料 番号	平均 粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	Ba/Ti比	半価幅 [度]	主成分		副成分						焼成 温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	比誘電率 [ $\text{fVm}/\mu\text{m}$ ]	容量変化率( $\text{fV}/\mu\text{m}$ )		高温負荷 寿命 [hr]
				BaTiO3 [mol]	MgO [mol]	Y2O3 [mol]	V2O5 [mol]	Ba <sub>x</sub> Ca <sub>(1-x)</sub> SiO3		MnO [mol]	Cr2O3 [mol]			-25 $^{\circ}\text{C}$	85 $^{\circ}\text{C}$	
19	0.25	0.985	0.143	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1180	2920	-6.4	-10.0	29
20	0.25	0.990	0.140	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1180	3000	-5.2	-9.8	35
21	0.25	0.996	0.139	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1180	3012	-4.8	-9.3	37
22	0.25	1.002	0.139	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1180	3021	-4.8	-8.7	39
23	0.25	1.007	0.138	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1190	3043	-4.5	-8.2	41
24	0.25	1.011	0.136	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1200	3213	-4.1	-8.1	48
25	0.25	1.014	0.135	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1200	3301	-3.5	-7.7	54
26	0.25	1.017	0.135	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1200	3292	-3.2	-7.6	52
27	0.25	1.022	0.134	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1220	3281	-2.7	-7.4	53
28	0.25	1.025	0.135	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1230	3221	-1.8	-7.3	52
29	0.25	1.030	0.137	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1250	3147	-0.7	-6.8	50
30	0.25	1.033	0.142	100	0.81	0.30	0.10	0.58	1.00	0.00	0.00	1260	2847	0.2	-5.2	34

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

50

表 3 から、試料 19 ~ 30 のすべての試料が、特性を満足していることが分かる。また、表 3 および図 3 から明らかなように、Ba/Ti が、0.990 ~ 1.030 の範囲内にあるときは、半価幅も 0.140 度以下であり、比誘電率が 3000 以上を示し良好であった。特に、Ba/Ti が、1.011 ~ 1.030 の範囲内にあるときには、さらに良好な結果となった。

【0101】

表 3 および図 4 から明らかなように、Ba/Ti が、0.990 ~ 1.030 の範囲内にあるときは、高温負荷寿命は 35 時間以上となり良好であった。特に、Ba/Ti が、1.011 ~ 1.030 の範囲内にあるときには、さらに良好な結果となった。

【0102】

表 3、図 5 および図 6 から明らかなように、Ba/Ti が大きくなるにつれ、容量温度変化率は良好となった。比誘電率と高温負荷寿命については、Ba/Ti が大きすぎると、特性が悪化するので、比誘電率、容量温度変化率および高温負荷寿命のバランスを考慮すると、Ba/Ti が、0.990 ~ 1.030 の範囲内にあり、半価幅が 0.140 度以下であることが好ましい。

【0103】

上述したように、誘電体粒子の平均粒子径が小さくなった場合、特に 0.35 μm 以下になった場合には、従来品では特性が低下する。従来は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量を増加させることで高温負荷寿命の向上を図ってきたが、本発明では、逆に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量を減らし、他の副成分の組成を適切に設定することで、比誘電率、容量温度変化率および高温負荷寿命の各特性をすべて満足することができた。また、BaTiO<sub>3</sub> 中の Ba/Ti と、誘電体磁器組成物の (111) 面のピークの半価幅とを、一定の値の範囲内とすることで、良好な特性を示すことが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【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概略断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の実施例および比較例の比誘電率と誘電体粒子の平均粒子径との関係を示すグラフである。

【図 3】図 3 は、本発明の実施例の比誘電率と Ba/Ti との関係を示すグラフである。

【図 4】図 4 は、本発明の実施例の高温負荷寿命と Ba/Ti との関係を示すグラフである。

【図 5】図 5 は、本発明の実施例の 85 °C における容量温度変化率と Ba/Ti との関係を示すグラフである。

【図 6】図 6 は、本発明の実施例の -25 °C における容量温度変化率と Ba/Ti との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

【0105】

2 ... 積層セラミックコンデンサ

4 ... コンデンサ素体

4 a ... 第 1 端部

4 b ... 第 2 端部

6, 8 ... 端子電極

10 ... 誘電体層

12 ... 内部電極層

10

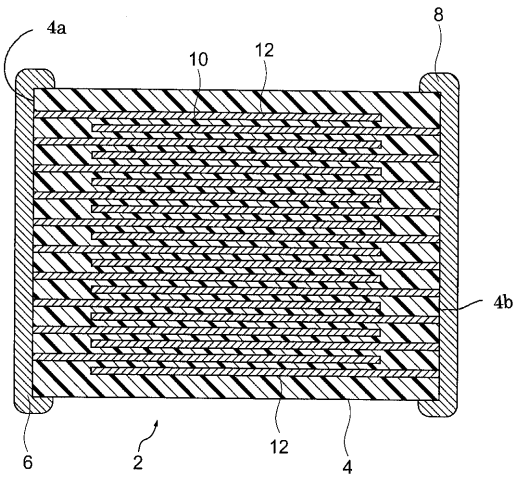
20

30

40

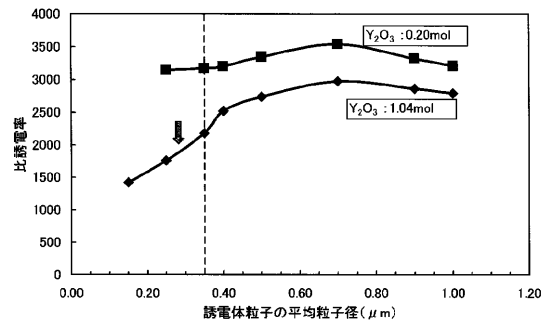
【 図 1 】

図 1



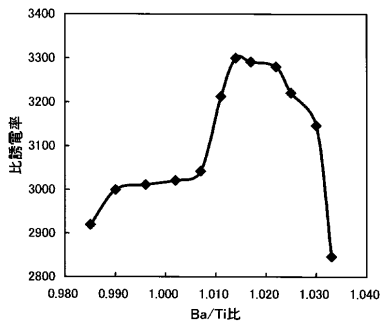
【 図 2 】

図 2



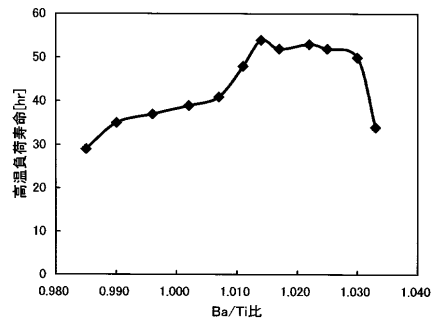
【 図 3 】

図 3

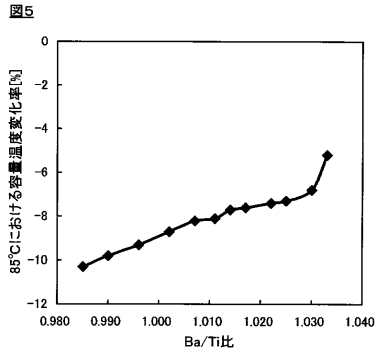


【 図 4 】

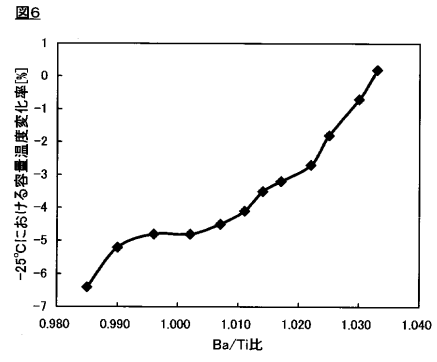
図 4



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 洋  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 小田嶋 努  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 原田 崇浩  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 渡辺 松巳  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 高石 哲男  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 橋本 晋亮  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06 AA08 AA11 AA13 AA28 AA30  
BA09 CA08 GA04 GA11  
5E001 AB03 AE02 AF06 AH01 AH05 AH09  
5E082 AA01 AB03 BB07 EE04 FF05 FG26 GG10 LL02 MM22 MM24