

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4622537号
(P4622537)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.		F I	
CO4B 35/46	(2006.01)	CO4B 35/46	D
HO1B 3/12	(2006.01)	HO1B 3/12	303
HO1G 4/12	(2006.01)	HO1G 4/12	358
HO1G 4/30	(2006.01)	HO1G 4/30	301E

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2005-12820 (P2005-12820)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成17年1月20日 (2005.1.20)		TDK株式会社
(65) 公開番号	特開2006-199534 (P2006-199534A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成18年8月3日 (2006.8.3)	(74) 代理人	100097180
審査請求日	平成17年8月26日 (2005.8.26)		弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100099900
			弁理士 西出 眞吾
		(74) 代理人	100111419
			弁理士 大倉 宏一郎
		(74) 代理人	100117927
			弁理士 佐藤 美樹
		(72) 発明者	伊東 和重
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物および電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を含む主成分と、

Xの酸化物（ただし、Xは6配位時の有効イオン半径が $0.065\text{ nm} \sim 0.085\text{ nm}$ の範囲にある陽イオン元素群から選択される少なくとも1種）を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、

前記誘電体磁器組成物は、Ca元素を含有する複数の結晶粒子から構成されており、

前記各結晶粒子の粒子内全体におけるCa濃度の平均値を、粒内Ca濃度とした場合に

、

前記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度に、少なくともばらつきが存在し、CV値で、5%以上であり、

前記第5副成分の含有量が、前記主成分100モルに対して、Xの酸化物換算で、1モル以上、3モル以下であり、

前記第5副成分に含まれるXの酸化物が、Alの酸化物およびCrの酸化物から選択される少なくとも1種であり、

前記誘電体磁器組成物は、MgO、CaO、BaOおよびSrOから選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、

少なくとも焼結助剤として機能する第2副成分と、

Mnの酸化物を含有する第3副成分と、

Rの酸化物(ただし、RはSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と、をさらに含有し、

前記主成分100モルに対する前記第1～第4副成分の比率が、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.1～2.5モル、

第4副成分：0.1～14モル(ただし、第4副成分のモル数は、R単独での比率である)であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】

前記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度のばらつきが、CV値で、5%以上、20%未満である請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】

前記誘電体磁器組成物中のCa元素の含有量が、前記 ABO_3 100モルに対して、30モル以下である請求項1または2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】

前記第2副成分が、酸化シリコンを主成分とする化合物を含有する請求項1～3のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項5】

前記酸化シリコンを主成分とする化合物は、 $(Ba, Ca)_x SiO_2 + x$ (ただし、 $x = 0.7 \sim 1.2$)である請求項4に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項6】

前記誘電体磁器組成物は、 V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第6副成分を、前記主成分100モルに対して、0.01～0.5モル含有する請求項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】

Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を含む主成分と、

Xの酸化物(ただし、Xは6配位時の有効イオン半径が $0.065 \text{ nm} \sim 0.085 \text{ nm}$ の範囲にある陽イオン元素群から選択される少なくとも1種)を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、

前記誘電体磁器組成物は、Ca元素を含有する複数の結晶粒子から構成されており、

前記各結晶粒子の粒子内全体におけるCa濃度の平均値を、粒内Ca濃度とした場合に

前記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度に、少なくともばらつきが存在し、CV値で、5%以上であり、

前記第5副成分の含有量が、前記主成分100モルに対して、Xの酸化物換算で、0モルより多く、4モル未満であり、

前記第5副成分に含まれるXの酸化物が、Gaの酸化物およびGeの酸化物から選択される少なくとも1種であり、

前記誘電体磁器組成物は、 MgO 、 CaO 、 BaO および SrO から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、

少なくとも焼結助剤として機能する第2副成分と、

Mnの酸化物を含有する第3副成分と、

10

20

30

40

50

Rの酸化物(ただし、RはSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と、をさらに含有し、

前記主成分100モルに対する前記第1～第4副成分の比率が、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.1～2.5モル、

第4副成分：0.1～14モル(ただし、第4副成分のモル数は、R単独での比率である)であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐還元性を有する誘電体磁器組成物と、こ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などの電子部品とに関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品としての積層セラミックコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型・高性能化にともない、積層セラミックコンデンサに対する更なる小型化、大容量化、低価格化、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

20

【0003】

積層セラミックコンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとを使用して、シート法や印刷法等により積層し、積層体中の内部電極層と誘電体層とを同時に焼成して製造される。

【0004】

内部電極層の導電材としては、一般にPdやPd合金が用いられているが、Pdは高価であるため、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属が使用されるようになってきている。内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層が酸化してしまうため、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中に行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体材料が開発されている。

30

【0005】

しかし、非還元性の誘電体材料を用いた積層セラミックコンデンサは、電界の印加によるIR(絶縁抵抗)の劣化が著しく、IR寿命が短く、信頼性が低いという問題がある。

【0006】

また、コンデンサには、容量の温度特性が良好であることも要求され、特に、用途によっては、厳しい条件下において、容量の温度特性が平坦であることが求められる。近年、自動車のエンジンルーム内に搭載するエンジン電子制御ユニット(ECU)、クランク角センサ、アンチロックブレーキシステム(ABS)モジュールなどの各種電子装置に積層セラミックコンデンサが使用されるようになってきている。これらの電子装置は、エンジン制御、駆動制御およびブレーキ制御を安定して行うためのものなので、回路の温度安定性が良好であることが要求される。

40

【0007】

これらの電子装置が使用される環境は、寒冷地の冬季には-20程度以下まで温度が下がり、また、エンジン始動後には、夏季では+130程度以上まで温度が上がることを予想される。最近では電子装置とその制御対象機器とをつなぐワイヤハーネスを削減する傾向にあり、電子装置が車外に設置されることもあるので、電子装置にとっての環境はますます厳しくなっている。したがって、これらの電子装置に用いられるコンデンサは、広い温度範囲において温度特性が平坦である必要がある。具体的には、容量温度特性が、EIA規格のX7R特性(-55～125、C/C=±15%以内)を満足するだけ

50

では足りず、EIA規格のX8R特性(-55~150、 $C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足する誘電体磁器組成物が必要とされる。

【0008】

たとえば、X8R特性を満足する誘電体磁器組成物として、特許文献1では、所定組成を有し、かつ、結晶粒子内の平均Ca濃度の結晶粒子間におけるばらつきが、CV値で表わして5%以上である誘電体磁器組成物が開示されている。この文献記載の誘電体磁器組成物は、X8R特性を満足し、容量温度特性については、-55~150の範囲において使用可能な特性を備えている。しかしながら、この文献の誘電体磁器組成物では、絶縁抵抗(IR)温度依存性に劣るといふ不具合があり、たとえば、高温環境下において、絶縁抵抗(IR)が低下してしまうため、高温下における使用が困難となってしまうという問題がある。さらに、この文献の誘電体磁器組成物では、TCバイアス特性にも劣るといふ問題もある。

10

【0009】

【特許文献1】特開2004-214539号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、比誘電率が高く、絶縁抵抗の寿命、およびDCバイアス特性(誘電率の直流電圧印加依存性)を維持でき、容量温度特性がEIA規格のX8R特性(-55~150、 $C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能であるとともに、TCバイアス特性(直流電圧印加時の容量温度特性)およびIR温度依存性が改善された誘電体磁器組成物を提供することである。また、本発明は、このような誘電体磁器組成物を用い、小型・大容量化を実現でき、特に薄層小型化対応の積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することも目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的を達成するために、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を含む主成分と、

Xの酸化物(ただし、Xは6配位時の有効イオン半径が $0.065\text{nm} \sim 0.085\text{nm}$ の範囲にある陽イオン元素群から選択される少なくとも1種)を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、

30

前記各結晶粒子の粒子内全体におけるCa濃度の平均値(各結晶粒子のCaの固溶量の平均値)を、粒内Ca濃度とした場合に、

前記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度に、少なくともばらつきが存在し、

前記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度のばらつきが、CV値で、5%以上であり、

前記第5副成分の含有量が、前記主成分100モルに対して、Xの酸化物換算で、1モル以上、3モル以下であり、

前記第5副成分に含まれるXの酸化物が、Alの酸化物およびCrの酸化物から選択される少なくとも1種であり、

40

前記誘電体磁器組成物は、MgO, CaO, BaOおよびSrOから選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、

少なくとも焼結助剤として機能する第2副成分と、

Mnの酸化物を含有する第3副成分と、

Rの酸化物(ただし、RはSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と、をさらに含有し、

前記主成分100モルに対する前記第1~第4副成分の比率が、

第1副成分: 0.1~3モル、

50

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.1～2.5モル、

第4副成分：0.1～14モル（ただし、第4副成分のモル数は、R単独での比率である）であることを特徴とする。

また、上記目的を達成するために、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を含む主成分と、

Xの酸化物（ただし、Xは6配位時の有効イオン半径が $0.065\text{nm} \sim 0.085\text{nm}$ の範囲にある陽イオン元素群から選択される少なくとも1種）を含む第5副成分とを、有する誘電体磁器組成物であって、

前記誘電体磁器組成物は、Ca元素を含有する複数の結晶粒子から構成されており、

前記各結晶粒子の粒子内全体におけるCa濃度の平均値を、粒内Ca濃度とした場合に、

前記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度に、少なくともばらつきが存在し、CV値で、5%以上であり、

前記第5副成分の含有量が、前記主成分100モルに対して、Xの酸化物換算で、0モルより多く、4モル未満であり、

前記第5副成分に含まれるXの酸化物が、Gaの酸化物およびGeの酸化物から選択される少なくとも1種であり、

前記誘電体磁器組成物は、MgO, CaO, BaOおよびSrOから選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、

少なくとも焼結助剤として機能する第2副成分と、

Mnの酸化物を含有する第3副成分と、

Rの酸化物（ただし、RはSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種）を含む第4副成分と、をさらに含有し、

前記主成分100モルに対する前記第1～第4副成分の比率が、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.1～2.5モル、

第4副成分：0.1～14モル（ただし、第4副成分のモル数は、R単独での比率である）であることを特徴とする。

【0012】

本発明においては、所定組成の主成分を含有する誘電体磁器組成物において、結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度のばらつきを、上記所定範囲とし、かつ、イオン半径が $0.065\text{nm} \sim 0.085\text{nm}$ の範囲にある元素の酸化物を含む第5副成分を含有させる。そのため、比誘電率が高く、絶縁抵抗の寿命、およびDCバイアス特性を維持でき、容量温度特性がX8R特性を満足するとともに、TCバイアス特性およびIR温度依存性を改善することができる。

【0013】

本発明において、上記“IR温度依存性”とは、絶縁抵抗IRが温度変化に対してどのように変動するのを見極める指標である。このIR温度依存性は、所定温度（たとえば150）でのIRが、基準温度（たとえば室温25）でのIRに対して変化する割合（変化率）を算出することで評価できる。複数の温度間でのIRの変化率が小さいほどIR温度依存性が良く、大きいほどIR温度依存性が悪いと判断できる。

【0014】

たとえば、容量温度特性がEIA規格のX8Rを満足していたとしても、X8Rの温度範囲内（特に室温から高温域まで）でのIR温度依存性が悪いと、特に、高温域における信頼性が低下してしまい、製品としての実際の使用が困難になってしまう。そのため、このIR温度依存性に優れていることは、特に、高温域においてコンデンサを安定し

10

20

30

40

50

て使用することができるか否かを判断する重要な指標である。

【0015】

本発明では、複数の温度として室温（25）と高温部（150）を例示し、それぞれの温度での絶縁抵抗を IR_{25} 、 IR_{150} としたときに、下記式（1）で示される“IR桁落ち”の大小を算出することで、IR温度依存性の善し悪しを評価している。

$$\log (IR_{150} / IR_{25}) \dots \text{式 (1)}$$

【0016】

特に、本発明では、所定の主成分組成を有し、かつ、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のばらつきを上記所定範囲とし、さらに、特定の元素群で構成される第5副成分を添加する。そのため、本発明に係る誘電体磁器組成物は、X8R特性を満足すると共に、室温（25）から高温部（150）のIR温度依存性を改善することができ、具体的には、上記式（1）で示されるIR桁落ちを-3.00以上とすることができる。

10

【0017】

本発明においては、前記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度のばらつきが、CV値で、5%以上、20%未満であることが好ましく、より好ましくは、10%以上、18%以下である。結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度のCV値が大きすぎると、静電容量の温度依存性が悪化してしまう傾向にある。

【0018】

本発明においては、前記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度のばらつきは、以下の方法により算出されるCV値により評価する。

20

すなわち、まず、誘電体磁器組成物を構成する各結晶粒子の粒子内全体におけるCa濃度の平均値である粒内Ca濃度を測定する。次いで、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度の平均値 x 、および粒内Ca濃度の標準偏差を算出する。そして、平均値 x および標準偏差より、下記式（2）により求められるCV値により評価する。

$$CV \text{ 値} [\%] = (\text{粒内Ca濃度の標準偏差} / \text{粒内Ca濃度の平均値} x) \times 100 \dots (2)$$

【0019】

本発明においては、前記第5副成分（ X の酸化物を含む副成分）の含有量は、前記主成分100モルに対して、 X の酸化物換算で、0モルより多く、4モル未満であることが好ましく、より好ましくは0.5モル以上、3.0モル以下である。前記第5副成分の含有量が多すぎると、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のCV値が大きくなりすぎてしまい、静電容量の温度依存性が悪化してしまう傾向にある。一方、前記第5副成分を含有させないと、TCバイアス特性およびIR温度依存性が悪化してしまう。

30

【0020】

前記第5副成分に含まれる X の酸化物としては、6配位時の有効イオン半径が0.065nm~0.085nmの範囲にある陽イオン元素の酸化物であれば良く、特に限定されないが、Alの酸化物、Crの酸化物、Gaの酸化物およびGeの酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物であることが好ましい。これらのなかでも、特に、Alの酸化物、Gaの酸化物およびGeの酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物であることが好ましく、最も好ましくはAlの酸化物である。

40

【0021】

本発明においては、前記誘電体磁器組成物中のCa元素の含有量が、前記 ABO_3 100モルに対して、30モル以下であることが好ましく、より好ましくは15モル以上、25モル以下、さらに好ましくは17モル以上、22モル以下である。

【0023】

前記第1~第4副成分をさらに含有させることにより、X8R特性を維持しつつ、電気特性のさらなる向上を図ることができる。

【0024】

本発明においては、前記第2副成分が、酸化シリコンを主成分とする化合物であることが好ましく、より好ましくは、 SiO_2 、MO（ただし、Mは、Ba、Ca、Sr及び

50

Mg から選ばれる少なくとも 1 種の元素)、 Li_2O および B_2O_3 から選ばれる少なくとも 1 種であり、特に好ましくは、 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ (ただし、 $x = 0.7 \sim 1.2$) である。

【0026】

本発明において、好ましくは、前記誘電体磁器組成物は、 V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも 1 種を含む第 6 副成分を、前記主成分 100 モルに対して、0.01 ~ 0.5 モル含有する。前記 5 副成分、および第 1 ~ 第 4 副成分に加えて、さらに、第 6 副成分を含有させることにより、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化させることができ、IR 寿命を向上させることができる。

【0027】

本発明の誘電体磁器組成物の製造方法は、
上記いずれかの誘電体磁器組成物を製造する方法であって、
前記主成分の原料と、前記第 5 副成分の原料とを、混合し、仮焼き前粉体を準備する工程と、

準備した前記仮焼き前粉体を仮焼きする工程とを含有する。

【0028】

本発明の製造方法においては、前記主成分の原料と、前記第 5 副成分の原料とを、あらかじめ仮焼きする工程を採用することにより、TC バイアス特性、および IR 温度依存性のさらなる改善を図ることができる。なお、前記仮焼きは、主成分および第 5 副成分以外のその他の副成分 (たとえば、前記第 1 ~ 第 4 副成分のうちの一部など) を添加して行っても良い。

【0029】

本発明の製造方法において、前記仮焼きの条件は、仮焼き温度を、好ましくは 500 ~ 1000、仮焼き時間を、好ましくは 2 ~ 6 時間とする。仮焼き温度が低い場合や、仮焼き時間が短い場合には、仮焼きすることによる効果が不十分になってしまう傾向にある。一方、仮焼き温度が高すぎる場合や、仮焼き時間が長すぎる場合には、結晶粒子の相互間における粒内 Ca 濃度の CV 値が大きくなりすぎてしまい、容量温度特性が悪化してしまう傾向にある。

【0030】

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する。電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装 (SMD) チップ型電子部品が例示される。

【0031】

本発明に係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、を交互に積層することにより構成される。

【0032】

本発明においては、誘電体層として、上記本発明の誘電体磁器組成物を用いることで、優れた特性を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することが容易になる。また、本発明に係る誘電体磁器組成物を用いることにより、誘電体層を薄層化しても、XR 特性を満足することができ、しかも TC バイアス特性や、IR 温度依存性を向上させることができる。したがって、積層セラミックコンデンサなどの電子部品では、小型・大容量化を実現でき、さらなる薄層小型化に対応させることが容易である。このため、高集積回路への実装がより容易となる。

【0033】

なお、本明細書に記載のイオン半径は、文献「R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976)」に基づく値である。

【発明の効果】

【0034】

本発明によると、比誘電率が高く、絶縁抵抗の寿命、および DC バイアス特性を維持で

10

20

30

40

50

き、容量温度特性がX8R特性を満足するとともに、TCバイアス特性およびIR温度依存性を改善された誘電体磁器組成物を提供することができる。さらに、本発明によると、誘電体層として本発明の誘電体磁器組成物を使用するため、上記特性を有し、小型・大容量化に対応可能な積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【0036】

積層セラミックコンデンサ1

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層されたコンデンサ素子本体10を有する。コンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一对の外部電極4が形成してある。内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一对の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0037】

コンデンサ素子本体10の外形や寸法には特に制限はなく、用途に応じて適宜設定することができ、通常、外形はほぼ直方体形状とし、寸法は通常、縦(0.4~5.6mm)×横(0.2~5.0mm)×高さ(0.2~1.9mm)程度とすることができる。

【0038】

誘電体層2

誘電体層2は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。

本発明の誘電体磁器組成物は、Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を含む主成分と、Xの酸化物(ただし、Xは6配位時の有効イオン半径が0.065nm~0.085nmの範囲にある陽イオン元素群から選択される少なくとも1種)を含む第5副成分とを含有する。

【0039】

本実施形態においては、上記主成分中に含まれる ABO_3 におけるCa元素の含有量(固溶量)は、 ABO_3 100モルに対して、30モル以下であることが好ましく、より好ましくは15モル以上、25モル以下、さらに好ましくは17モル以上、22モル以下である。 ABO_3 におけるCa元素の含有量が多すぎると比誘電率が低下してしまうおそれがある。一方、多すぎると、後述する結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のCV値が小さくなってしまい、容量温度特性やTCバイアス特性が悪化してしまうおそれがある。

【0040】

上記第5副成分の含有量は、特に限定されず、少量の含有でも効果があるが、主成分100モルに対して、Xの酸化物に換算した値で、好ましくは0モルより多く、4モル未満、より好ましくは0.5モル以上、3.0モル以下である。なお、Xの酸化物の含有量が不純物程度である場合、たとえば含有量を数ppm~数十ppm程度とした場合には、その添加効果が発揮されない傾向にある。

【0041】

第5副成分の上記比率は、X単独のモル比ではなく、Xの酸化物のモル比である。すなわち、たとえば、第5副成分としてAlの酸化物を用いた場合、第5副成分の比率が1モルであることは、Alの比率が1モルではなく、 Al_2O_3 の比率が1モルであることを意味する。また、第5副成分として2種以上の複数の元素(酸化物)を用いる場合には、合計含有量が前記主成分100モルに対して、上記範囲となるようにすればよい。すなわち、第5副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

第5副成分は、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のCV値を高める効果と、TCバイアスやIR温度依存性を改善する効果と、を有する。第5副成分の含有量が多すぎると、容量温度特性が悪化してしまう傾向にある。一方、第5副成分を含有させない場合には、TCバイアス特性およびIR温度依存性の改善効果が得られなくなるため、X8Rの温度域における信頼性が低下してしまい、安定して使用できなくなる傾向にある。

【 0 0 4 3 】

上記第5副成分の陽イオン元素群には、I (0.067 nm)、Ge (0.067 nm)、Al (0.0675 nm)、Cu (0.068 nm)、Fe (0.069 nm)、Ni (0.070 nm)、Au (0.071 nm)、As (0.072 nm)、Cr (0.0755 nm)、Ga (0.076 nm)、At (0.076 nm)、Os (0.077 nm)、Nb (0.078 nm)、Ta (0.078 nm)、Co (0.079 nm)、Rh (0.080 nm)、Ir (0.082 nm)、Ru (0.082 nm)、Sn (0.083 nm)が含まれるが、P (0.052 nm)、K (0.152 nm)は含まれない。なお、括弧内の数字は6配位時の有効イオン半径を示す。

10

【 0 0 4 4 】

上記陽イオン元素群のなかでも、Al、Cr、Ga、Geが好ましく、Al、Ga、Geがより好ましく、特にAlが好ましい。

【 0 0 4 5 】

本実施形態においては、上記第5副成分以外に、以下の第1～第4副成分をさらに含有させることが好ましく、より好ましくは以下の第6副成分をさらに含有させる。

20

すなわち、MgO、CaO、BaO及びSrOから選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、

少なくとも焼結助剤として機能する第2副成分と、

Mnの酸化物を含む第3副成分と、

Rの酸化物(ただし、RはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と、をさらに含有することが好ましく、

より好ましくは、 V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第6副成分を、さらに含有する。

30

【 0 0 4 6 】

上記第1～第4副成分、および第6副成分の含有比率は、上記主成分100モルに対して、好ましくは、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、

第3副成分：0.1～2.5モル、

第4副成分：0.1～14モル、

第6副成分：0.01～0.5モルであり、

より好ましくは、

第1副成分：0.5～2.5モル、

40

第2副成分：2.0～5.0モル、

第3副成分：0.3～1.5モル、

第4副成分：0.5～10モル、

第6副成分：0.1～0.4モルである。

【 0 0 4 7 】

なお、第4副成分の上記比率は、Rの酸化物のモル比ではなく、R元素単独のモル比である。たとえば、第4副成分としてDyの酸化物を用いた場合、第4副成分の含有比率が1モルであることは、 Dy_2O_3 の比率が1モルなのではなく、Dy元素の含有比率が1モルであることを意味する。

【 0 0 4 8 】

50

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

【0049】

副成分として、上記第5副成分に加えて、第1～第4、第6副成分を含有させることで、高い誘電率を維持しながら、X8R特性を満足させることができる。第1～第4、第6副成分の好ましい含有量は上記の通りであり、また、その理由は以下の通りである。

【0050】

第1副成分(MgO, CaO, BaOおよびSrO)は、容量温度特性を平坦化させる効果を示す。第1副成分の含有量が少なすぎると、容量温度変化率が大きくなってしまのおそれがある。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化してしまうおそれがある。なお、第1副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

10

【0051】

第2副成分としては、酸化シリコンを主成分とする化合物であることが好ましく、SiO₂、MO(ただし、Mは、Ba、Ca、Sr及びMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、Li₂OおよびB₂O₃から選ばれる少なくとも1種であることが、より好ましい。第2副成分は、主として焼結助剤として作用するが、薄層化した際の初期絶縁抵抗の不良率を改善する効果を有する。第2副成分の含有量が少なすぎると、容量温度特性が悪くなり、また、IR(絶縁抵抗)が低下する。一方、含有量が多すぎると、IR寿命が不十分となるほか、誘電率の急激な低下が生じてしまう。

20

【0052】

なお、本実施形態においては、第2副成分として、(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}(ただし、x=0.7~1.2)で表される化合物を使用しても良い。[(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}]中のBaO及びCaOは第1副成分にも含まれるが、複合酸化物である(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}は融点が低いため主成分に対する反応性が良好なので、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もできる。(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}におけるxは、好ましくは0.7~1.2であり、より好ましくは0.8~1.1である。xが小さすぎると、すなわちSiO₂が多すぎると、主成分のBaTiO₃と反応して誘電体特性を悪化させてしまう。一方、xが大きすぎると、融点が高くなって焼結性を悪化させるため、好ましくない。なお、BaとCaとの比率は任意であり、一方だけ含有するものであってもよい。

30

【0053】

第3副成分(Mnの酸化物)は、焼結を促進する効果と、IRを高くする効果と、IR寿命を向上させる効果とを示す。第3副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が十分に発揮されない。一方、含有量が多すぎると、容量温度特性に悪影響を与えてしまのおそれがある。

【0054】

第4副成分(Rの酸化物)は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化する効果と、IR寿命を向上させる効果と、を示す。第4副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となり、容量温度特性が悪くなってしまふ。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。本実施形態においては、R元素としては、特性改善効果が高いという理由より、Y、Yb、Ho、およびDyが好ましい。

40

【0055】

第6副成分(V₂O₅, MoO₃およびWO₃)は、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化する効果と、IR寿命を向上させる効果とを示す。第6副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となる。一方、含有量が多すぎると、IRが著しく低下する。なお、第6副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0056】

本実施形態の誘電体磁器組成物は、Ca元素を含有する複数の結晶粒子から構成されて

50

いる。しかも、各結晶粒子の粒子内全体におけるCa濃度の平均値を、粒内Ca濃度とした場合に、結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度のばらつきが、CV値で、5%以上であり、好ましくは5%以上、20%未満、より好ましくは10%以上、18%以下である。結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のばらつきを上記所定範囲とすることにより、容量温度特性を向上させることができる。

【0057】

なお、上記結晶粒子の相互間における前記粒内Ca濃度のばらつきは、以下の方法により算出されるCV値により評価する。

すなわち、まず、誘電体磁器組成物を構成する各結晶粒子の粒子内全体におけるCa濃度の平均値である粒内Ca濃度を測定する。次いで、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度の平均値 x 、および粒内Ca濃度の標準偏差 σ を算出する。そして、平均値 x および標準偏差 σ より、下記式(2)により求められるCV値により評価する。すなわち、CV値が大きい場合(すなわち、ばらつきの指標である標準偏差 σ の値が大きい場合)には、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のばらつきが大きいことを意味する。一方、CV値が小さい場合(すなわち、ばらつきの指標である標準偏差 σ が小さい場合)には、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のばらつきが小さいことを意味する。

$CV \text{ 値} [\%] = (\text{粒内Ca濃度の標準偏差} \sigma / \text{粒内Ca濃度の平均値} x) \times 100 \dots (2)$

【0058】

上記CV値の具体的な測定方法としては、たとえば、以下のような測定方法が挙げられる。

すなわち、まず、誘電体磁器組成物のうち、一定の範囲(たとえば、 $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ の範囲)に含まれている各結晶粒子の粒子全体におけるCa濃度の平均値(Caの固容量の平均値)を、透過型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分光法などにより測定することにより求める。そして、測定した全ての結晶粒子の粒内Ca濃度から、上記一定の範囲に含まれている結晶粒子の相互間の粒内Ca濃度の平均値 x 、および標準偏差 σ を算出する。そして、平均値 x および標準偏差 σ から、上記式(2)により、CV値を求めることができる。なお、本発明において、結晶粒子の粒子全体におけるCa濃度の平均値(粒内Ca濃度)とは、結晶粒子全体におけるCa濃度を意味し、粒子表面部付近から粒子中心部、すなわち、粒子全体のCa濃度を平均化したものを意味する。

【0059】

誘電体磁器組成物を構成する結晶粒子の平均結晶粒径は、特に限定されず、誘電体層の厚さなどに応じて、たとえば、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲から適宜決定すればよい。

【0060】

容量温度特性は、誘電体層が薄いほど悪化し、また、平均結晶粒径を小さくするほど悪化してしまう傾向にある。このため、本発明の誘電体磁器組成物は、平均結晶粒径を小さくする必要がある場合、具体的には、平均結晶粒径を $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とする場合に場合に、特に有効である。このように結晶粒子の平均結晶粒径を小さくすることにより、IR寿命を長くすることができ、また、直流電界下での容量の経時変化を少なくすることができる。そのため、このような点からも平均結晶粒径は $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度に小さくすることが好ましい。

【0061】

また、本実施形態の誘電体磁器組成物のキュリー温度(強誘電体から常誘電体への相転移温度)は、組成を選択することにより変更することができるが、X8R特性を満足するためには、好ましくは120以上、より好ましくは123以上とする。キュリー温度は、DSC(示差走査熱量測定)などによって測定することができる。

【0062】

誘電体層2の厚みは、特に限定されないが、一層あたり $4.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3.5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3.0 \mu\text{m}$ 以下である。厚さの下限は、特に限定されないが、たとえば $0.5 \mu\text{m}$ 程度である。

【0063】

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

【0064】

内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

10

【0065】

内部電極層3の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5~5μm、特に0.5~2.5μm程度であることが好ましい。

【0066】

外部電極4

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi, Cuや、これらの合金を用いることができる。

外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10~50μm程度であることが好ましい。

20

【0067】

積層セラミックコンデンサ1の製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を含有する積層セラミックコンデンサ1は、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0068】

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調製する。

本実施形態においては、誘電体磁器組成物粉末は、上述した主成分の原料および副成分の原料(第5副成分の原料、好ましくは第1~第4副成分の原料、より好ましくは第6副成分の原料)を準備し、これらの原料を混合することにより調製する。誘電体磁器組成物粉末中の主成分の原料および副成分の原料の含有量は、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。

30

【0069】

本実施形態では、主成分の原料として、Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する化合物を含む主成分原料を使用することが好ましい。このような主成分原料としては、具体的には、Ba、Ca、Tiの酸化物および/または焼成によりこれらの酸化物となる化合物を、所定の割合で混合し、大気中にて仮焼きすることにより得られる $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ で表される複合酸化物を使用することが好ましい。特に、主成分の原料としては、 $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ において、xの値の異なる複数の複合酸化物を準備し、これらを混合して使用することが好ましい。たとえば、 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ 、 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 、 $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ の3種の複合酸化物を混合して使用することができる。

40

【0070】

本実施形態においては、このようなxの値の異なる $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ は、2種以上を混合して使用することが好ましく、より好ましくは3種以上とする。このような主成分原料を使用することにより、焼成後の結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のばらつきを大きくすることができる。

50

【0071】

また、本実施形態では、主成分原料には、少なくとも $x = 0.2$ 以上である $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉末を含有させることが好ましく、より好ましくは $x = 0.25$ より大きい $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉末、さらに好ましくは $x = 0.27$ 以上、特に $x = 0.3$ 程度の $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 粉末を含有させることが好ましい。

【0072】

副成分の原料（第5副成分の原料、好ましくは第1～第4副成分の原料、より好ましくは第6副成分の原料）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。

10

【0073】

なお、本実施形態においては、主成分の原料および副成分の原料を混合し、誘電体磁器組成物粉末を得る際には、あらかじめ主成分の原料と、第5副成分の原料とを、仮焼きし、粉碎した後に、その他の副成分（たとえば、第1～第4副成分）を添加する工程を採用しても良い。このように主成分の原料と、第5副成分の原料とをあらかじめ仮焼きすることにより、主成分に対して、第5副成分を効率的に固溶させることができ、そのため、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のCV値を高めることができ、TCバイアス特性やIR温度依存性を向上させることができる。

【0074】

20

このような仮焼きは、主成分に第5副成分が固溶するような条件で行えば良く、特に限定されないが、仮焼き温度を、好ましくは $500 \sim 1000$ 、より好ましくは $600 \sim 800$ 、仮焼き時間を、好ましくは $2 \sim 6$ 時間、より好ましくは $3 \sim 5$ 時間とする。仮焼き温度が低い場合や、仮焼き時間が短い場合には、仮焼きすることによる効果が得られなくなる傾向にある。一方、仮焼き温度が高すぎる場合や、仮焼き時間が長すぎる場合には、粒内Ca濃度のCV値が大きくなりすぎてしまい、容量温度特性が悪化してしまう傾向にある。

【0075】

次いで、得られた誘電体磁器組成物粉末を用いて、誘電体層用ペーストを製造する。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。

30

【0076】

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。

【0077】

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。

40

【0078】

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。

【0079】

外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【0080】

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

50

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。

【0081】

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。

【0082】

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

【0083】

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

【0084】

また、それ以外の脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは5～300 /時間、より好ましくは10～100 /時間、保持温度を好ましくは180～400、より好ましくは200～350、温度保持時間を好ましくは0.5～2.4時間、より好ましくは2～20時間とする。また、焼成雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とすることが好ましく、還元性雰囲気における雰囲気ガスとしては、たとえば N_2 と H_2 との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

20

【0085】

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、 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ Paとすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0086】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400、より好ましくは1200～1380、さらに好ましくは1260～1360である。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量温度特性の悪化、誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなる。

30

【0087】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは200～300 /時間、温度保持時間を好ましくは0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは200～300 /時間とする。また、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば、 N_2 と H_2 との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

40

【0088】

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。

【0089】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、0.1 Pa以上、特に0.1～10 Paとすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0090】

50

アニールの際の保持温度は、1100 以下、特に500～1100 とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となるので、IRが低く、また、IR寿命が短くなりやすい。一方、保持温度が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化して容量が低下するだけでなく、内部電極層が誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性の悪化、IRの低下、IR寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程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。

【0091】

これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を好ましくは0～20時間、より好ましくは2～10時間、冷却速度を好ましくは50～500 /時間、より好ましくは100～300 /時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、加湿したN₂ ガス等を用いることが好ましい。

10

【0092】

上記した脱バインダ処理、焼成及びアニールにおいて、N₂ ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5～75 程度が好ましい。

【0093】

脱バインダ処理、焼成及びアニールは、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。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再びN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、N₂ ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加湿したN₂ ガス雰囲気としてもよい。

20

【0094】

上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂ とH₂ との混合ガス中で600～800 にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。

30

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。

【0095】

本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、本発明の誘電体磁器組成物を用いた誘電体層2を含有するため、容量の温度特性がEIA規格のX8R特性(-55～150、C=±15%以内)を満足することができる。そのため、80 以上、特に125～150 の環境下で使用される機器用電子部品として好適に用いることができる。また、本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、EIAJ規格のB特性[-25～85 で容量変化率±10%以内(基準温度20)]、EIA規格のX7R特性(-55～125、C=±15%以内)も同時に満足することが可能である。

40

【0096】

しかも、本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、たとえば、室温(25)と高温部(150)のそれぞれの温度での絶縁抵抗をIR₂₅、IR₁₅₀ としたときに、下記式(1)で示される"IR桁落ち"を-3.00以上とすることができる。そのため、IR温度依存性が小さく、80 以上、特に125～150 の高温環境下においても、安定して使用することができる。

$$\log(I R_{150} / I R_{25}) \dots \text{式(1)}$$

50

【0097】

また、本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、良好なTCバイアス特性（直流電圧印加時の容量温度特性）を有する。そのため、幅広い温度域において、高い信頼性を有する。

【0098】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明は、上述した実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。

【0099】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

10

【実施例】

【0100】

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。

【0101】

実施例1

まず、主成分原料として、Ba、CaおよびTiを含有し、かつ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する3種の化合物（ $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ 、 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ 、 $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ ）を準備した。本実施例においては、上記の3種の主成分原料は、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および TiO_2 の各粉末を、上記各組成となるように所定量混合し、その後、仮焼き、粉碎することにより製造した。

20

【0102】

そして、上記3種の主成分原料と、 Al_2O_3 （第5副成分）と、後述する第1～第4副成分とを、添加して、ボールミルにより湿式混合・粉碎してスラリー化し、誘電体層用ペーストを調製した。なお、本実施例においては、上記3種の主成分原料は、モル比で、 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ ： $Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO_3$ ： $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ = 1：1：1とした。すなわち、本実施例においては、 ABO_3 100モルに対する、Ca元素の含有量は、0.2モルとなるように調製した。

30

【0103】

また、第1～第4副成分は、以下のとおりとした。

MgO（第1副成分）：1.1モル

SiO_2 （第2副成分）：3.4モル

MnO（第3副成分）：0.56モル

Dy_2O_3 （第4副成分）：1モル

なお、上記第1～第4副成分の添加量は、上記3種の主成分原料の合計100モルに対する、各酸化物換算の添加量で示した。ただし、第4副成分である Dy_2O_3 の添加量は、Dy原子換算でのモル数で示した。すなわち、 Dy_2O_3 換算での添加量は、0.5モルである。

40

【0104】

また、本実施例においては、第5副成分である Al_2O_3 の添加量を、表1に示すように、3種の主成分原料の合計100モルに対して、0～4モルの範囲で変化させて、複数の試料を作製した。

【0105】

上記にて得られた誘電体磁器組成物粉末100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、酢酸エチル100重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、トルエン4重量部とをボ

50

ールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

【0106】

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

【0107】

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

【0108】

まず、得られた誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上にグリーンシートを形成した。この上に内部電極用ペーストを印刷した後、PETフィルムからシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート(内部電極層用ペーストを印刷しないもの)とを積層、圧着して、グリーンチップを得た。

【0109】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記条件にて行って、積層セラミック焼成体を得た。

脱バインダ処理条件は、昇温速度：32.5 / 時間、保持温度：260、温度保持時間：8時間、雰囲気：空気中とした。

焼成条件は、昇温速度：200 / 時間、保持温度：1250、温度保持時間：2時間、冷却速度：200 / 時間、雰囲気ガス：加湿したN₂ + H₂ 混合ガス(酸素分圧：10⁻⁷ Pa)とした。

アニール条件は、昇温速度：200 / 時間、保持温度：1050、温度保持時間：2時間、冷却速度：200 / 時間、雰囲気ガス：加湿したN₂ ガス(酸素分圧：1.01 Pa)とした。

なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を20としたウェッターを用いた。

【0110】

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に示す実施例1の積層セラミックコンデンサの試料1~6を得た。なお、各コンデンサ試料1~6は、表1に示すように、Al₂O₃の含有量を0~4モルの範囲で変化させた試料である。また、試料1には、Al₂O₃を含有させなかった。

【0111】

得られたコンデンサ試料のサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4とし、1層あたりの誘電体層の厚み(層間厚み)は4.5μm、内部電極層の厚みは1.2μmとした。

【0112】

次いで、得られたコンデンサ試料について、以下に示す方法により、結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のCV値、容量温度特性(Tc)、TCバイアス特性、IR温度依存性(桁落ち)を測定した。

【0113】

結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度のCV値は、まず、コンデンササンプルの誘電体層について、1.5μm×1.5μmの範囲に含まれている各結晶粒子のCa濃度の平均値(粒内Ca濃度)を、透過型電子顕微鏡によるエネルギー分散型分光法により測定した。そして、この測定を複数の視野について繰り返し行い、全結晶粒子の相互間における粒内Ca濃度の平均値xおよび標準偏差を求め、粒内Ca濃度の平均値xおよび標準偏差から、下記式(2)により、CV値を算出した。本実施例においては、評価基準として、5%以上、好ましくは5%以上、20%未満を良好とした。結果を表1に示す。

CV値[%] = (粒内Ca濃度の標準偏差 / 粒内Ca濃度の平均値x) × 100... (2)

10

20

30

40

50

【0114】

容量温度特性 (T_c) は、まず、得られたサンプルに対し、 $-55 \sim 150$ の温度範囲で静電容量を測定することにより評価した。具体的には、静電容量は、デジタルLCRメータ (YHP製4274A) を用い、周波数 1 kHz 、入力信号レベル 1 V rms の条件下で測定した。そして、これらの温度範囲で最も容量温度特性が悪くなる 150 の温度環境下での静電容量の変化率 (C/C 、単位は%) を算出した。本実施例では、 $-55 \sim 150$ において、 $C/C = \pm 15\%$ 以内を満足するサンプル (すなわち、X8R特性を満足するサンプル) を良好とした。結果を表1に示す。

【0115】

TCバイアス特性は、得られたコンデンササンプルについて、デジタルLCRメータ (YHP製4274A) にて、 1 kHz 、 1 V rms 、 $7.0\text{ V}/\mu\text{m}$ のバイアス電圧 (直流電圧) で $-55 \sim 150$ まで温度を変化させて測定し、 25 のバイアス電圧無印加中の測定値からの静電容量の変化率を算出して評価した。なお、静電容量の測定にはLCRメータを用い、周波数 1 kHz 、入力信号レベル 1 V rms の条件下で測定した。本実施例では、 -50% 以上を良好とした。結果を表1に示す。

10

【0116】

IR温度依存性 (桁落ち) は、得られたサンプルの 150 における絶縁抵抗 IR_{150} と、 25 における絶縁抵抗 IR_{25} とを測定し、下記式 (1) で示される桁落ちを算出して評価した。本実施例においては、 -3.00 以上を良好とした。結果を表1に示す。

20

$$\log (IR_{150} / IR_{25}) \dots \text{式 (1)}$$

【0117】

さらに、本実施例では、上記に加えて、得られたコンデンササンプルに対して、比誘電率 (ϵ_r)、誘電損失 ($\tan \delta$)、直流電界下でのIR寿命、DCバイアス特性も併せて評価した。

【0118】

比誘電率 は、コンデンササンプルに対し、基準温度 25 において、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) 1.0 V rms の条件下で測定された静電容量から算出した (単位なし)。その結果、いずれのサンプルも 1000 以上と良好な結果が得られた。

30

【0119】

誘電損失 ($\tan \delta$) は、コンデンササンプルに対し、基準温度 25 において、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) 1.0 V rms の条件下で測定した。その結果、いずれのサンプルも 3.0% 以下と良好な結果が得られた。

【0120】

直流電界下でのIR寿命は、コンデンササンプルに対し、 200 にて $10\text{ V}/\mu\text{m}$ の電界下で加速試験を行い、絶縁抵抗が 1 M 以下になるまでの時間を寿命時間として算出した。その結果、いずれのサンプルも 10 時間以上と良好な結果が得られた。

【0121】

DCバイアス特性は、コンデンササンプルに対し、一定温度 (25) において、各サンプルに徐々に直流電圧をかけていった場合の静電容量の変化 (C/C) を測定することにより評価した。測定結果のプロットより、いずれのサンプルにおいても、高い電圧をかけても静電容量が減少しにくく、安定したDCバイアス特性を有することが確認された。

40

【0122】

【表 1】

試料番号	主成分原料の組成比(モル比)	Al ₂ O ₃ 量 [モル]	CV値 [%]	静電容量の温度特性 [%]	T _c -Bias [%]	IR温度依存性 [%]
1*	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	0	10	-10.9	-50.3	-3.37
2	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	0.5	13	-11.9	-46.1	-2.98
3	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	1	14	-12.3	-45.3	-2.91
4	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	2	18	-13.9	-39.7	-2.65
5	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	3	19.5	-14.5	-38.1	-2.60
6**	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	4	23	-16.7	-36.7	-2.54

「*」印の試料は、本発明の比較例を、「**」印の試料は、本発明の参考例を示す。

表 1

【 0 1 2 3 】

表 1 より、所定の主成分および副成分組成を有し、かつ、イオン半径が 0 . 0 6 7 5 n m である A 1 元素の酸化物 (A l 2 O 3) を 0 モルより多く、4 モル未満含有する実施例の試料 2 ~ 5 は、容量温度特性が X 8 R 特性を満足し、かつ、T C バイアスおよび I R 温度依存性 (桁落ち) に優れることが確認できる。なお、本実施例においては、A B O 3 中の C a 元素の含有量は、A B O 3 1 0 0 モルに対して、2 0 モルであった。

【 0 1 2 4 】

これに対して、A l 2 O 3 を含有させなかった比較例の試料 1 は、T C バイアス特

10

20

30

40

50

性およびIR温度依存性（桁落ち）に劣る結果となった。また、 Al_2O_3 の含有量を4モルとした参考例の試料6は、粒内Ca濃度のCV値が、23%と大きくなり過ぎてしまい、容量温度特性がX8R特性を満たさなくなる結果となった。

【0125】

これらの結果より、所定の主成分および副成分組成を有し、かつ、イオン半径が、 $0.065\text{ nm} \sim 0.085\text{ nm}$ の範囲にある元素の酸化物を所定量含有させることにより、容量温度特性がX8R特性を満足し、かつ、TCバイアスおよびIR温度依存性（桁落ち）を改善できることが確認できた。

【0126】

実施例2～4

第5副成分として、 Al_2O_3 の代わりに、 Cr_2O_3 （実施例2）、 GaO_2 （実施例3）、 Ge_2O_3 （実施例4）を使用した以外は、実施例1と同様にして、誘電体層用ペーストを作製し、実施例1と同様にしてコンデンサ試料7～11（実施例2）、12～16（実施例3）、17～21（実施例4）を製造した。そして、得られたコンデンサ試料について、実施例1と同様にして、各特性を測定した。

【0127】

【表 2】

試料番号	主成分原料の組成比(モル比)	Cr ₂ O ₃ 量 [モル]	CV値 [%]	静電容量の 温度特性 [%]	T _c -Bias [%]	IR温度 依存性 [%]
1*	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	0	10	-10.9	-50.3	-3.37
7	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	0.5	12.9	-11.3	-47.5	-2.99
8	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	1	13.7	-11.8	-46.9	-2.94
9	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	2	17.5	-13.4	-41.5	-2.7
10	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	3	19.0	-14.1	-40.2	-2.67
11**	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	4	22.1	-16.4	-38.6	-2.63

「*」印の試料は、本発明の比較例を、「**」印の試料は、本発明の参考例を示す。

表 2

【 0 1 2 8 】

10

20

30

40

【表 3】

試料番号	主成分原料の組成比(モル比)	GaO ₂ 量 [モル]	CV値 [%]	静電容量の 温度特性 [%]	T _c -Bias [%]	IR温度 依存性 [%]
1*	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	0	10	-10.9	-50.3	-3.37
12	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	0.5	12.8	-11.6	-46.3	-2.99
13	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	1	13.7	-12.1	-45.7	-2.93
14	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	2	17.5	-13.7	-40.1	-2.67
15	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	3	19.2	-14.3	-39.7	-2.60
16**	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	4	22.7	-16.6	-37.1	-2.55

【*】印の試料は、本発明の比較例を、【**】印の試料は、本発明の参考例を示す。

表 3

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

【表 4】

試料番号	主成分原料の組成比(モル比)	Ge ₂ O ₃ 量 [モル]	CV値 [%]	静電容量の温度特性 [%]	T _c -Bias [%]	IR温度依存性 [%]
1*	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	0	10	-10.9	-50.3	-3.37
17	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	0.5	12.5	-11.9	-47	-2.99
18	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	1	13.6	-12.2	-46.3	-2.93
19	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	2	17.8	-13.8	-40.8	-2.68
20	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	3	19.6	-14.6	-39.5	-2.65
21**	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	4	22.5	-16.7	-37.8	-2.61

【*】印の試料は、本発明の比較例を、【**】印の試料は、本発明の参考例を示す。

表 4

【0130】

表2～表4に示すように、Al₂O₃を、Cr₂O₃（実施例2）、GaO₂（実施例3）、Ge₂O₃（実施例4）に代えた場合においても、同様の結果が得られることが確認できる。なお、試料1は、実施例1で作製したものと同一試料であり、Cr₂O₃、GaO₂、Ge₂O₃のいずれも含有させていない。

【0131】

これらの結果より、Al₂O₃を、Cr₂O₃やGaO₂、Ge₂O₃に変更した場合にも、Al₂O₃を使用した場合と同様の効果が得られることが確認

10

20

30

40

50

できる。

【 0 1 3 2 】

実施例 5

主成分原料として、表 5 に示す各主成分原料を、表 5 に示すモル比にて混合したものを使用した以外は、実施例 1 の試料 3 と同様にして、コンデンサ試料 2 2 ~ 2 6 を製造した。そして、得られたコンデンサ試料について、実施例 1 と同様にして、各特性を測定した。なお、本実施例においては、各コンデンサ試料における、 ABO_3 100 モルに対する Ca 元素の含有量は、表 5 に示す量となっていた。

【 0 1 3 3 】

【表 5】

試料番号	主成分原料の組成比(モル比)	ABO ₃ 中のCa量 [モル]	Al ₂ O ₃ 量 [モル]	CV値 [%]	静電容量の温度特性 [%]	T _c -Bias [%]	IR温度依存性 [%]
3	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	20	1	14	-12.3	-45.3	-2.91
22	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ = 1 : 2	16.7	1	12.1	-12.8	-46.3	-2.88
23	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ = 2 : 1	13.3	1	11.7	-13.6	-47.8	-2.85
24	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.95} Ca _{0.05} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	11.7	1	10.9	-14	-48.1	-2.83
25	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ = 1 : 1	15	1	7.8	-14.3	-48.8	-2.8
26*	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃	10	1	4.9	-16.7	-55	-2.79

【*】印の試料は、本発明の比較例を示す。

【 0 1 3 4 】

表 5 より、A B O₃ 1 0 0 モルに対する C a 元素の含有量を、1 0 モル以上、3 0 モル以下とした実施例の試料 3 , 2 2 ~ 2 5 は、いずれも容量温度特性が、X 8 R を満足し、かつ、T C バイアスおよび I R 温度依存性 (桁落ち) に優れることが確認できる。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 5 】

これに対して、 ABO_3 100モルに対するCa元素の含有量が10モルである比較例の試料26は、粒内Ca濃度のCV値が4.9%と低くなってしまい、結果として、容量温度特性がX8R特性を満足しなくなるとともに、TCバイアス特性に劣る結果となった。

【 0 1 3 6 】

実施例 6

主成分原料と、第5副成分である Al_2O_3 とを、あらかじめ混合し、これらを温度700、2~8時間の条件で仮焼きし、粉碎した後に、第1~第4副成分を添加し、混合することにより誘電体層用ペーストを作製した以外は、実施例1の試料3と同様に、コンデンサ試料27~29を製造した。そして、得られたコンデンサ試料について、実施例1と同様にして、各特性を測定した。

【 0 1 3 7 】

【表 6】

試料 番号	主成分原料の組成比(モル比)	Al ₂ O ₃ 量 [モル]	仮焼き条件		CV値 [%]	静電容量の 温度特性 [%]	Tc-Bias [%]	IR温度 依存性 [%]
			温度 [°C]	時間 [h]				
3	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	1	なし	なし	14	-12.3	-45.3	-2.91
27	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	1	700	2	15	-13.2	-44.1	-2.81
28	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	1	700	4	17	-14.6	-43.3	-2.71
29**	Ba _{0.9} Ca _{0.1} TiO ₃ : Ba _{0.8} Ca _{0.2} TiO ₃ : Ba _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃ = 1 : 1 : 1	1	700	8	20	-16.7	-44.5	-2.71

【**】印の試料は、本発明の参考例を示す。

表 6

表 6 より、試料 3 と、試料 27, 28 とを比較することにより、所定条件で仮焼きを行うことにより、TC バイアス特性および IR 温度依存性の更なる改善が可能となることが確認できる。なお、試料 29 の結果より、仮焼き時間が長すぎると、粒内 Ca 濃度の CV 値が大きくなりすぎてしまい、容量温度特性が、X8R 特性を満足しなくなってしまうことが確認できる。

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図 1】 図 1 は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【符号の説明】

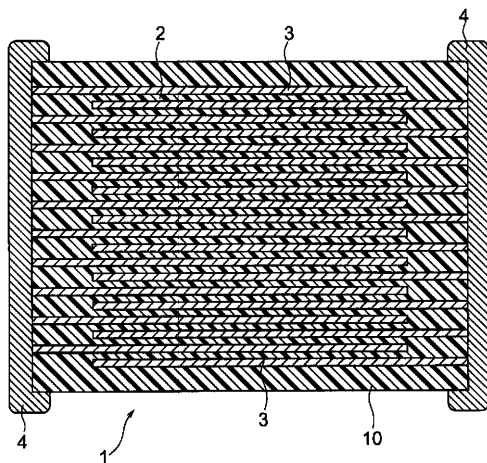
【0140】

- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 10 ... コンデンサ素子本体
- 2 ... 誘電体層
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極

10

【図 1】

図 1



フロントページの続き

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

審査官 未松 佳記

(56)参考文献 特開2004-262717(JP,A)
特開2002-029836(JP,A)
特開2000-103668(JP,A)
特開2002-050536(JP,A)
特開2006-169051(JP,A)
特開2003-277139(JP,A)
特開平06-060721(JP,A)
特開2004-214539(JP,A)
特開2004-224653(JP,A)
特開2000-154057(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B	35/46 - 35/478
H01B	3/12
H01G	4/12
H01G	4/30