

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5978553号  
(P5978553)

(45) 発行日 平成28年8月24日(2016.8.24)

(24) 登録日 平成28年8月5日(2016.8.5)

(51) Int.Cl.	F I	
CO1G 23/00 (2006.01)	CO1G 23/00	C
CO4B 35/468 (2006.01)	CO1G 23/00	B
HO1B 3/12 (2006.01)	CO4B 35/46	D
HO1G 4/30 (2006.01)	HO1B 3/12	303
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1G 4/30	301E
請求項の数 5 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-222700 (P2010-222700)  
 (22) 出願日 平成22年9月30日(2010.9.30)  
 (65) 公開番号 特開2012-76957 (P2012-76957A)  
 (43) 公開日 平成24年4月19日(2012.4.19)  
 審査請求日 平成25年5月21日(2013.5.21)

(73) 特許権者 000003067  
 TDK株式会社  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号  
 (72) 発明者 日▲高▼重和  
 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 石井 辰也  
 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 塚田 岳夫  
 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 夏井 秀定  
 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】 六方晶系チタン酸バリウム粉末、その製造方法、誘電体磁器組成物、電子部品および電子部品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $(Ba_{1-x}M_x)_A(Ti_{1-y}Ga_y)_B O_3$  (但し、Mは、Sm、Nd、Dy、Gd、Ho、Y、Er、Yb、La、CeおよびBiから選ばれる少なくとも1つである) で表され、結晶構造が六方晶であるチタン酸バリウムを主成分として含むチタン酸バリウム粉末であって、

前記Mの12配位時の有効イオン半径が、12配位時の  $Ba^{2+}$  の有効イオン半径に対して、 $\pm 25\%$  以内であり、

前記A、前記B、前記  $x$  および前記  $y$  が、 $0.975 < (A/B) < 1.015$ 、 $0.0015 < x < 0.005$ 、 $0.075 < y < 0.15$  の関係を満足することを特徴とする六方晶系チタン酸バリウム粉末。

10

【請求項2】

請求項1に記載の六方晶系チタン酸バリウム粉末を製造する方法であって、

チタン酸バリウムの原料、前記元素Mの原料およびGaの原料を準備する工程と、前記チタン酸バリウムの原料、前記元素Mの原料および前記Gaの原料を  $1100 \sim 1200$  で熱処理する工程と、を有する六方晶系チタン酸バリウム粉末の製造方法。

【請求項3】

一般式  $(Ba_{1-x}M_x)_A(Ti_{1-y}Ga_y)_B O_3$  (但し、Mは、Sm、Nd、Dy、Gd、Ho、Y、Er、Yb、La、CeおよびBiから選ばれる少なくとも1つである) で表され、結晶構造が六方晶構造を有するチタン酸バリウムを主

20

成分として含まれる六方晶系チタン酸バリウムであって、前記Mの12配位時の有効イオン半径が、12配位時の $Ba^{2+}$ の有効イオン半径に対して $\pm 25\%$ 以内であり、前記A、前記B、前記C および前記D が、 $0.975 < (A/B) < 1.015$ 、 $0.0015 < C < 0.005$ 、 $0.075 < D < 0.15$ の関係を満足する六方晶系チタン酸バリウムからなる誘電体磁器組成物。

【請求項4】

請求項3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5】

請求項1に記載の六方晶系チタン酸バリウム粉末を含む誘電体ペーストを用いて誘電体ペースト層を形成する工程と、

前記誘電体ペースト層を焼成する工程とを含む電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、六方晶系チタン酸バリウム粉末、その製造方法、誘電体磁器組成物、電子部品および電子部品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電気機器および電子機器の小型化かつ高性能化が急速に進み、このような機器に使用される電子部品についても、信頼性を十分に確保しつつ、諸特性（比誘電率、温度特性等）を向上させることが求められている。これは、電子部品の一例であるセラミックコンデンサについても例外ではない。

【0003】

このようなコンデンサの誘電体材料、特に比誘電率の高い誘電体材料としては、正方晶のチタン酸バリウムを主体とし、部分的に立方晶を含む正方晶系チタン酸バリウムが使用されていた。ところで、近年容量の向上のため、誘電体層の薄層化が検討されている。誘電体層の薄層化を図るためには、誘電体粒子の粒子径が小さいほど好ましい。しかし、上記のような正方晶系チタン酸バリウム粉末を微粒化すると、比誘電率が低下してしまうという問題があった。

【0004】

比誘電率の高い材料として、六方晶チタン酸バリウムが検討されている。六方晶チタン酸バリウムは、本来的には正方晶系のチタン酸バリウムよりは比誘電率が低い、特許文献1には、六方晶チタン酸バリウム単結晶に酸素欠損を導入することで、比誘電率が著しく向上することが示唆されている。

【0005】

しかし、上記特許文献1の教示に基づき本発明者らが検討を進めたところ、酸素欠損の導入により比誘電率は向上するものの、絶縁抵抗が低下することが見出された。このため、酸素欠損の導入により比誘電率が向上された六方晶チタン酸バリウムを用いた場合には、素子寿命等が損なわれるおそれがある。

また、チタン酸バリウムの結晶構造において、六方晶構造は準安定相であり、通常1460以上においてのみ存在することができる。そのため、室温において六方晶チタン酸バリウムを得るには、1460以上の高温から急冷する必要がある。

【0006】

この場合、高温からの急冷により、得られる六方晶チタン酸バリウムの比表面積は $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下となってしまう、粗い粉末しか得られない。このような粗い粉末を用いて、薄層化された誘電体層を有する電子部品を製造すると、誘電体層の薄層化に対応できず、十分な信頼性が確保されないという問題がある。

ところで、六方晶チタン酸バリウムを製造する方法としては、たとえば、非特許文献1および2には、出発原料として $BaCO_3$ 、 $TiO_2$  および $Mn_3O_4$ （非特許文献1）もしくはGa酸化物（非特許文献2）を用いて、これを熱処理することが開示さ

10

20

30

40

50

れている。

【0007】

しかしながら、非特許文献1において得られる六方晶チタン酸バリウムの比表面積は  $1.6 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度であり、この六方晶チタン酸バリウム粉末を用いても、薄層化が進む電子部品の誘電体層への適用は不十分である。非特許文献2の場合には、比表面積には触れていないが、六方晶チタン酸バリウム合成温度が1300と高温であることから、非特許文献1と同程度以下の比表面積と考えられる。また、さらに比誘電率が高い六方晶系チタン酸バリウム粉末が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0008】

【特許文献1】特許第3941871号

【非特許文献1】Wang Sea - Fue、他4名、「六方晶  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$  セラミックスの性質：焼結温度およびMn量の影響 (Properties of Hexagonal  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$  Ceramics : Effects of Sintering Temperature and Mn Content)」、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (Japanese Journal of Applied Physics)、2007年、Vol.46、No.5A、2978 - 2983

【非特許文献2】Crystal Engineering 5 (2002)、439 - 448

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、極めて高い比誘電率を示すと共に、絶縁抵抗にも優れ、十分な信頼性が確保されたセラミックコンデンサ等の電子部品の誘電体層を製造するのに好適な六方晶系チタン酸バリウム粉末、その製造方法、誘電体磁器組成物、電子部品および電子部品の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討したところ、誘電磁器組成物の主相を、特定の組成を有する六方晶系チタン酸バリウムにより構成することで、誘電体層の比誘電率が著しく向上し、また絶縁抵抗にも優れ、十分な信頼性が確保されたセラミックコンデンサ等の電子部品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0011】

すなわち、本発明に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末は、一般式  $(\text{Ba}_1 - \text{M})_A (\text{Ti}_1 - \text{Ga})_B \text{O}_3$  で表され、結晶構造が六方晶であるチタン酸バリウムを主成分として含むチタン酸バリウム粉末であって、

前記Mの12配位時の有効イオン半径が、12配位時の  $\text{Ba}^{2+}$  の有効イオン半径に対して、 $\pm 25\%$  以内であり、

前記A、B、および  $\frac{A}{B}$  が、 $0.975 < \frac{A}{B} < 1.015$ 、 $0.0015 < A < 0.005$ 、 $0.075 < B < 0.15$  の関係を満足することを特徴とする。

40

【0012】

本発明に係るチタン酸バリウム粉末においては、六方晶構造を有するチタン酸バリウム(六方晶チタン酸バリウム)粉末が主成分として含まれている。具体的には、本発明に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末100質量%に対して、六方晶チタン酸バリウムが50質量%以上含有されていればよい。

【0013】

チタン酸バリウムの結晶構造において、六方晶構造は高温安定相であり、1460以上でしか存在し得ない。そのため、室温において六方晶構造を維持するには、1460以上から室温付近まで急冷する必要がある。このような広い温度範囲において急冷すると、急冷後に得られる六方晶チタン酸バリウム粉末は粗くなってしまい、その比表面積はた

50

たとえば  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下となってしまう。

粉末の比表面積と平均粒子径とは反比例の関係にあり、この比表面積を粉末の平均粒子径に換算すると、たとえば  $1 \mu\text{m}$  以上となる。一方、電子部品としての信頼性を十分に確保するためには、誘電体層の層間に2つ以上の誘電体粒子が配置されていることが好ましい。したがって、比表面積が小さい粉末を用いた場合、誘電体層の薄層化が困難となる。

【0014】

ところが、上記のように、結晶構造において、Tiが占める位置(Bサイト)をGaにより特定の割合で置換することで、六方晶構造への変態温度を下げるができる。すなわち、1460よりも低い温度であっても、六方晶構造が維持された状態とすることができ、その結果、比較的比表面積値を大きくすることができる。

10

【0015】

一方、Baが占める位置(Aサイト)は、元素Mにより特定の割合で置換されている。このような元素が含有されていることで、所望の特性を有する粉末を得ることができる。たとえば、元素Mとして、La等の希土類元素が含有されている場合、非常に高い比誘電率(たとえば10000以上)を示すことができる。

これに加え、本発明においては、結晶構造において、Baが占める位置(Aサイト)に存在する元素と、Tiが占める位置(Bサイト)に存在する元素と、の存在比(A/B)の範囲を上記のようにしている。

A/Bを上記の範囲に制御することで、チタン酸バリウム粒子の粒成長が抑制される。その結果、得られる六方晶チタン酸バリウム粉末の比表面積をさらに大きくすることができる。具体的には、比表面積が  $2 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である六方晶チタン酸バリウム粉末を得ることができる。

20

【0016】

一般式  $(\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x)_\text{A} (\text{Ti}_{1-y}\text{Ga}_y)_\text{B} \text{O}_3$  (但し、Mは、Sm、Nd、Dy、Gd、Ho、Y、Er、Yb、La、CeおよびBiから選ばれる少なくとも1つである)で表され、結晶構造が六方晶構造を有するチタン酸バリウムを主成分として含まれる六方晶系チタン酸バリウムであって、前記Mの12配位時の有効イオン半径が、12配位時の  $\text{Ba}^{2+}$  の有効イオン半径に対して  $\pm 25\%$  以内であり、前記A、前記B、前記xおよび前記yが、 $0.975 < (A/B) < 1.015$ 、 $0.0015 < x < 0.005$ 、 $0.075 < y < 0.15$  の関係を満足する六方晶系チタン酸バリウムからなる。

30

【0017】

また、本発明に係る電子部品は、上記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。

本発明に係る電子部品の製造方法は、上記に記載の六方晶系チタン酸バリウム粉末を含む誘電体ペーストを用いて誘電体ペースト層を形成する工程と、前記誘電体ペースト層を焼成する工程とを含む。

また、本発明に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末を製造する方法は、上記のいずれかに記載の六方晶系チタン酸バリウム粉末を製造する方法であって、チタン酸バリウムの原料、元素Mの原料およびGaの原料を準備する工程と、前記チタン酸バリウムの原料、前記Mの原料および前記Gaの原料を熱処理する工程と、を有する。

40

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、著しく高い比誘電率を示すと共に、絶縁抵抗にも優れ、十分な信頼性が確保されたセラミックコンデンサ等の電子部品の誘電体層を製造するのに好適な六方晶系チタン酸バリウム粉末および誘電体磁器組成物が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【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である。

50

【図2】図2(A)および図2(B)は、本発明の実施例および比較例に係る試料のX線回折チャートである。

【図3】図3は、本発明の実施例に係る試料の粒度分布を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を、以下に示す実施形態に基づき説明する。

【0021】

<積層セラミックコンデンサ>

図1に示すように、電子部品の代表例である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構成のコンデンサ素子本体10を有する。この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と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよい。

10

【0022】

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。一対の外部電極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。

【0023】

誘電体層2は、本実施形態に係る誘電体磁器組成物を含有する。本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、六方晶系チタン酸バリウムを主相とし、特定の副成分を含む。なお、下記において、各種酸化物の組成式が示されるが、酸素(O)量は、化学量論組成から若干偏倚してもよい。

20

【0024】

まず、本実施形態に係る誘電体磁器組成物において主成分であって、主相を構成する六方晶系チタン酸バリウムについて説明する。六方晶系チタン酸バリウムからなる主相は、原料として下記の六方晶系チタン酸バリウム粉末を用い、これを副成分とともに焼成することで形成される。

【0025】

<六方晶系チタン酸バリウム粉末>

本実施形態に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末は、六方晶構造を有するチタン酸バリウム(六方晶チタン酸バリウム)粉末を主成分としている。具体的には、本実施形態に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末100質量%に対して、50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、六方晶チタン酸バリウムが含有されている。

30

【0026】

なお、本実施形態に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末には、六方晶チタン酸バリウム以外に、正方晶構造あるいは立方晶構造を有するチタン酸バリウムと、オルソチタン酸バリウム( $Ba_2TiO_4$ )・2ガリウム1バリウム酸化物( $BaGa_2O_4$ )が含まれていてもよい。

40

【0027】

本実施形態に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末は、一般式を用いて、 $(Ba_{1-x}M_x)A(Ti_{1-y}Ga_y)_B O_3$ と表すことができる。

【0028】

上記式中の  $x$  は、Baに対する元素Mの置換割合(六方晶系チタン酸バリウム粉末中のMの含有量)を示しており、0.0015～0.005、好ましくは0.003～0.005である。Mの含有量が少なすぎると、所望の特性が得られない傾向にある。逆に、Mの含有量が多すぎると、六方晶構造への変態温度が高くなってしまい、比表面積の大きい粉末が得られない傾向にある。

50

## 【0029】

Baは六方晶構造においてBa<sup>2+</sup>としてAサイト位置を占めているが、本実施形態では、Mが上記の範囲でBaを置換し、Aサイト位置に存在している。すなわち、元素Mはチタン酸バリウムに固溶している。MがAサイト位置に存在することで、所望の特性を得ることができる。

## 【0030】

元素Mは、12配位時のBa<sup>2+</sup>の有効イオン半径(1.61pm)に対して、±2.5%以内の有効イオン半径(12配位時)を有する。Mがこのような有効イオン半径を有することで、Baを容易に置換することができる。

## 【0031】

具体的には、元素Mとして、Sm、Nd、Dy、Gd、Ho、Y、Er、Yb、La、CeおよびBiから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。元素Mは所望の特性に応じて選ばれよい。具体的には、非常に高い比誘電率を発現させるには、La、Ce、Biから少なくとも1つを選ぶのが好ましい。

## 【0032】

上記式中の  $\alpha$  は、Tiに対するGaの置換割合(六方晶系チタン酸バリウム粉末中のGaの含有量)を示しており、0.075 ≤  $\alpha$  ≤ 0.15、好ましくは0.075 ≤  $\alpha$  ≤ 0.125、より好ましくは0.10 ≤  $\alpha$  ≤ 0.125である。Gaの含有量が少なすぎても多すぎても、六方晶構造への変態温度が高くなってしまい、比表面積の大きい粉末が得られない傾向にある。

## 【0033】

Tiは六方晶構造においてTi<sup>4+</sup>としてBサイト位置を占めているが、本実施形態では、Gaが上記の範囲でTiを置換し、Bサイト位置に存在している。すなわち、Gaはチタン酸バリウムに固溶している。GaがBサイト位置に存在することで、チタン酸バリウムにおいて正方晶・立方晶構造から六方晶構造への変態温度を下げるができる。

## 【0034】

上記式中のAとBとは、それぞれ、Aサイトを占める元素(BaおよびM)の割合と、Bサイトを占める元素(TiおよびGa)の割合とを示している。本実施形態では、0.975 ≤ A/B ≤ 1.015、好ましくは0.985 ≤ A/B ≤ 1.008である。

## 【0035】

A/Bが小さすぎると、チタン酸バリウム生成時における反応性が高くなり、温度に対して粒成長しやすくなる。そのため、細かい粒子が得られにくく、所望の比表面積が得られない傾向にある。

本実施形態では、前記  $\alpha$  と前記  $\beta$  との比( $\alpha/\beta$ )が、( $\alpha/\beta$ ) ≤ 0.005の関係を満足するようにしても良い。元素MがAサイトを置換した量(Aサイト置換量)と、GaがBサイトを置換した量(Bサイト置換量)と、の比を示す  $\alpha/\beta$  をこのような範囲とすることで、本発明の効果をさらに高めることができる。

## 【0036】

本実施形態に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末は、上述の構成を有し、後述する方法により製造されることで、製造直後においてBET法により測定される比表面積は2m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは3m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは5m<sup>2</sup>/g以上となる。

## 【0037】

その結果、たとえば積層セラミック電子部品の誘電体層を薄層化した場合(たとえば層間厚み1μm)であっても、層間に配置されるチタン酸バリウム粒子の数を少なくとも2個以上とすることができ、十分な信頼性(高温負荷寿命)を確保することができる。

## 【0038】

なお、得られる粉末を、ボールミル等を用いて粉碎することで、比表面積を大きくすることはできるが、この場合、粒度分布がブロードになってしまう。その結果、粒子径にバラツキが生じ、信頼性にもバラツキが生じるため好ましくない。また、粉碎時に粉末に加わる衝撃(エネルギー)等が悪影響を与えるため好ましくない。したがって、六方晶チタ

10

20

30

40

50

ン酸バリウムが生成した状態において、その比表面積が大きいことが好ましい。

【0039】

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

【0040】

<六方晶系チタン酸バリウム粉末の製造方法>

次に、本実施形態に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末を製造する方法について説明する。

【0041】

まず、チタン酸バリウムの原料、元素Mの原料およびGaの原料を準備する。

10

【0042】

チタン酸バリウムの原料としては、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )や、チタン酸バリウムを構成する酸化物( $BaO$ 、 $TiO_2$ )やその混合物を用いることができる。さらに、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、たとえば、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。具体的には、チタン酸バリウムの原料として、 $BaTiO_3$ を用いてもよいし、 $BaCO_3$ および $TiO_2$ を用いてもよい。本実施形態では、 $BaCO_3$ および $TiO_2$ を用いることが好ましい。

【0043】

なお、チタン酸バリウムの原料として $BaTiO_3$ を用いる場合、正方晶構造を有するチタン酸バリウムであってもよいし、立方晶構造を有するチタン酸バリウムであってもよいし、六方晶構造を有するチタン酸バリウムであってもよい。また、これらの混合物であってもよい。

20

【0044】

上記原料の比表面積は、好ましくは $5 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $10 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。比表面積を測定する方法としては、特に制限されないが、たとえばBET法などが挙げられる。

【0045】

また、元素Mの原料としては、元素Mの化合物、たとえば、酸化物、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。Gaの原料も、元素Mの原料と同様にすればよい。

30

【0046】

これらの原料の比表面積は、好ましくは $5 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $10 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0047】

次に準備した原料を、所定の組成比となるように秤量して混合、必要に応じて粉碎し、原料混合物を得る。混合・粉碎する方法としては、たとえば、水等の溶媒とともに原料をボールミル等の公知の粉碎容器に投入し、混合・粉碎する湿式法が挙げられる。また、乾式ミキサーなどを用いて行う乾式法により、混合・粉碎してもよい。このとき、投入した原料の分散性を向上させるために、分散剤を添加するのが好ましい。分散剤としては公知のものをいれればよい。

40

【0048】

次に、得られた原料混合物を、必要に応じて乾燥した後、熱処理を行う。熱処理における昇温速度は、好ましくは $50 \sim 900$  / 時間である。また、熱処理における保持温度は、六方晶構造への変態温度よりも高くすればよい。本実施形態では、六方晶構造への変態温度は $1460$ よりも低くなっており、しかもA/B、Aサイト置換量( )およびBサイト置換量( )等により変化するため、保持温度もそれに応じて変化させればよい。粉末の比表面積を大きくするために、たとえば $1100 \sim 1150$  とすることが好ましい。保持時間は、好ましくは $0.5 \sim 3$  時間、より好ましくは $1 \sim 2$  時間である。

【0049】

50

熱処理時の雰囲気は、還元性雰囲気が好ましい。還元性雰囲気時のガスとしては、特に限定されないが、窒素、アルゴン、水素、一酸化炭素、水蒸気、ヘリウムなどが例示され、好ましくは、水素と窒素との混合ガスであり、さらに好ましくは1～5体積%の水素ガスが含まれる窒素ガスが好ましい。還元性雰囲気時の雰囲気圧力は、 $10^5 \sim 10$  Paが好ましい。

【0050】

BサイトのTiをGaで置換する六方晶構造のチタン酸バリウム粉末は、大気中での熱処理においても製造が可能であるが、還元性雰囲気で製造することで、さらに比誘電率を向上させることができる。また、このようなチタン酸バリウム粉末を用いることで、ニッケルなどの卑金属を含む内部電極を有する積層セラミックコンデンサを還元性雰囲気で焼成する際の安定性が向上する。

10

【0051】

このような熱処理を行うことで、GaがBaTiO<sub>3</sub>に固溶し、Bサイトに位置するTiをGaで置換することができる。その結果、六方晶構造への変態温度を熱処理時の保持温度よりも低くできるため、六方晶系チタン酸バリウムが容易に生成する。また、元素MはBaTiO<sub>3</sub>に固溶し、Aサイト位置のBaを置換することで、所望の特性を発現させる。

【0052】

なお、保持温度が低すぎると、反応しきれない原料（たとえばBaCO<sub>3</sub>など）が異相として生成する傾向にある。

20

【0053】

そして、熱処理での保持時間を経過した後、六方晶構造を維持するために、熱処理時の保持温度から室温まで冷却する。具体的には、冷却速度を好ましくは200 / 時間以上とする。

【0054】

このようにすることで、室温においても六方晶構造が維持された六方晶チタン酸バリウムを主成分として含む六方晶系チタン酸バリウム粉末が得られる。得られる粉末が、六方晶系チタン酸バリウム粉末であるか否かを判断する方法は特に制限されないが、本実施形態では、X線回折測定により判断する。

【0055】

まず、X線回折測定により得られるX線回折チャートより、チタン酸バリウム（六方晶、立方晶、正方晶、オルソチタン酸バリウム、2ガリウム1バリウム酸化物）に由来するピーク以外のピークが存在するか否かを判断する。このようなピークが存在していると、得られる粉末において未反応物（BaCO<sub>3</sub>等）が生じていることとなり、好ましくない。

30

【0056】

未反応物が生じていない場合、六方晶チタン酸バリウムが生成した比率を算出して判断する。具体的には、六方晶チタン酸バリウム、正方晶チタン酸バリウムおよび立方晶チタン酸バリウム・オルソチタン酸バリウム、2ガリウム1バリウム酸化物の最大ピーク強度の合計を100%として、六方晶チタン酸バリウムの最大ピーク強度が占める比率を、六方晶チタン酸バリウムの生成比率（存在比率）とする。この比率が50%以上の場合に、六方晶チタン酸バリウムを主成分として含む六方晶系チタン酸バリウム粉末が得られることになる。

40

【0057】

この六方晶系チタン酸バリウム粉末は、通常六方晶チタン酸バリウムが安定に存在する温度（1460以上）よりも低い温度から急冷されて得られるため、細かい粒子として得られる。しかも、六方晶系チタン酸バリウム粉末の組成やA/B比などを上記の範囲に制御しているため、より細かい粒子が得られる。具体的には、本実施形態に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末の比表面積は、好ましくは $2 \text{ m}^2 / \text{ g}$ 以上、より好ましくは $3 \text{ m}^2 / \text{ g}$ 以上、さらに好ましくは $5 \text{ m}^2 / \text{ g}$ 以上である。

50

## 【0058】

なお、上記の比表面積は、得られる六方晶系チタン酸バリウム粉末が生成した状態での値であり、しかも極めて粒度分布がシャープで単一のピークを有している。

## 【0059】

このようにして得られる六方晶系チタン酸バリウム粉末と、必要に応じて副成分とを用いて、誘電体ペーストを作製し、誘電体ペーストと内部電極用ペーストとで積層体グリーンチップを形成し、そのグリーンチップを焼成することで、誘電体層および電極層を有する電子部品を製造する。

## 【0060】

<積層セラミックコンデンサ>

図1に示した、電子部品の代表例である積層セラミックコンデンサ1における誘電体層2の厚さは、特に限定されないが、一層あたり5 $\mu$ m以下であることが好ましく、より好ましくは3 $\mu$ 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1 $\mu$ m程度である。本実施形態に係る誘電体磁器組成物によれば、層厚1 $\mu$ m以上で比誘電率が50以上を示す。誘電体層2の積層数は、特に限定されないが、200以上であることが好ましい

10

## 【0061】

誘電体層2に含まれる誘電体粒子の平均結晶粒径は、特に限定されず、誘電体層2の厚さなどに応じて、例えば0.1~1.0 $\mu$ mの範囲から適宜決定すればよく、好ましくは0.1~0.5 $\mu$ mである。なお、誘電体層中に含まれる誘電体粒子の平均結晶粒径は、次のように測定される。まず、得られたコンデンサ試料を内部電極に垂直な面で切断し、その切断面を研磨する。そして、その研磨面にケミカルエッチングを施し、その後、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察を行い、コード法により誘電体粒子の形状を球と仮定して算出する。

20

## 【0062】

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質量%以上であることが好ましい。

30

## 【0063】

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4の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10~50 $\mu$ m程度であることが好ましい。

## 【0064】

本実施形態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、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。

## 【0065】

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する。具体的には、主成分の原料と副成分の原料とを、ボールミル等により混合し、誘電体磁器組成物粉末を得る。

40

## 【0066】

主成分の原料としては、上記の六方晶系チタン酸バリウム粉末を用いる。副成分の原料としては、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。

## 【0067】

得られ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

50

組成物の組成となるように決定すればよい。

【0068】

上記の主成分および副成分には、さらに仮焼成などを行っても良い。なお、仮焼き条件としては、たとえば、仮焼き温度を、好ましくは800～1100、仮焼き時間を、好ましくは1～4時間とすれば良い。

【0069】

次いで、得られた誘電体磁器組成物粉末を塗料化して、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。

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

内部電極層用ペーストは、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。

【0073】

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。

【0074】

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質量%程度、溶剤は10～50質量%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質量%以下とすることが好ましい。

【0075】

印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよ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。

【0076】

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。

【0077】

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。

【0078】

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

10

20

30

40

50

を加湿して用いることが好ましい。

【0079】

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、 $10^{-9} \sim 10^{-4}$  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。

【0080】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは900～1200、より好ましくは1000～1100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、内部電極層を構成する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。

10

【0081】

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。

【0082】

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。

20

【0083】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-3}$  Pa以上、特に $10^{-2} \sim 10$  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。

【0084】

アニールの際の保持温度は、1100以下、特に500～900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およ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。

30

【0085】

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 $N_2$ ガス等を用いることが好ましい。

【0086】

上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、 $N_2$ 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。

40

【0087】

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。

【0088】

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 $N_2$ と $H_2$ との混合

50

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の表面に、めっき等により被覆層を形成する。

【0089】

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。

【0090】

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。

【0091】

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。また、上述した実施形態では、本発明に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末をいわゆる固相法により製造したが、シュウ酸塩法、ゾル-ゲル法などにより製造してもよい。

【実施例】

【0092】

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。

【0093】

<実験例1>

<六方晶系チタン酸バリウム粉末の調製>

まず、チタン酸バリウムの原料として、 $\text{BaCO}_3$ （比表面積： $25\text{ m}^2/\text{g}$ ）および $\text{TiO}_2$ （比表面積： $50\text{ m}^2/\text{g}$ ）を準備した。また、元素Mの原料として、 $\text{La}(\text{OH})_3$ （比表面積： $10\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Gaの原料として、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ （比表面積： $15\text{ m}^2/\text{g}$ ）を準備した。

【0094】

これらの原料を、一般式 $(\text{Ba}_1 - \text{M})_A (\text{Ti}_1 - \text{Ga})_B \text{O}_3$ における、 $\text{M}$ 、 $A/B$ が、それぞれ表1に示す値となるように秤量して、水および分散剤とともにボールミルにて混合した。得られた混合粉を、以下の熱処理条件で処理し、六方晶系チタン酸バリウム粉末を作製した。

【0095】

熱処理条件は、昇温速度： $200$  / 時間、保持温度：表1に示す温度、温度保持時間： $2$  時間、冷却速度： $200$  / 時間、雰囲気ガス：窒素+水素（3体積%）の還元性雰囲気とした。

【0096】

得られた六方晶系チタン酸バリウム粉末に対して、下記に示すX線回折を行った。また、BET法による比表面積を測定した。比表面積の結果を表3に示す。

【0097】

<X線回折>

X線回折は、X線源としてCu-K線を用い、その測定条件は、電圧45kV、電流40mAで、 $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$ の範囲を、走査速度 $0.02\text{ deg}/\text{min}$ 、積算時間30secであった。

【0098】

測定により得られたX線回折チャートから、 $2\theta = 45^\circ$ 付近において、各ピークを同定し、チタン酸バリウム（六方晶、正方晶、立方晶）や異相が存在しているかどうかを評価した。結果を表1に示す。試料番号5および試料番号12についてのX線回折チャートを図2（A）および図2（B）に示す。

また、試料番号5（実施例）の試料について、粒度分布を調べた結果を図3に示す。図3に示すように、実施例の試料では、シャープな粒度分布が得られていることが確認でき

10

20

30

40

50

た。

【 0 0 9 9 】

次いで、チタン酸バリウム（h - BaTiO<sub>3</sub>）、正方晶チタン酸バリウム（t - BaTiO<sub>3</sub>）および立方晶チタン酸バリウム（c - BaTiO<sub>3</sub>）、オルソチタン酸バリウム・1バリウム2ガリウム酸化物の最大ピーク強度を算出した。そして、h - BaTiO<sub>3</sub>、t - BaTiO<sub>3</sub> および c - BaTiO<sub>3</sub>、オルソチタン酸バリウム・1バリウム2ガリウム酸化物の最大ピーク強度の合計に対する h - BaTiO<sub>3</sub> の最大ピーク強度が占める比率を算出し、六方晶チタン酸バリウム（h - BaTiO<sub>3</sub>）の比率を求めた。得られた比率の結果を表2に示す。

【 0 1 0 0 】

（表1）

試料 番号	(Ba <sub>1-α</sub> La <sub>α</sub> ) <sub>A</sub> (Ti <sub>1-β</sub> Ga <sub>β</sub> ) <sub>B</sub> O <sub>3</sub>			X線回折における同定相 熱処理温度				
	Aサイト 置換量 α	Bサイト 置換量 β	A/B	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
	1	0.003	0.1	0.95	NG	NG	NG	NG
2	0.003	0.1	0.975	NG	NG	混相	混相	混相
3	0.003	0.1	0.985	NG	混相	混相	混相	混相
4	0.003	0.1	0.995	NG	混相	混相	混相	混相
5	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
6	0.003	0.1	1.008	NG	混相	混相	混相	混相
7	0.003	0.1	1.015	NG	混相	混相	混相	混相
8	0	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
9	0.0015	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
5	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
10	0.005	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
11	0.01	0.1	1.000	NG	NG	NG	混相	混相
12	0.03	0.1	1.000	NG	NG	NG	NG	NG
13	0.003	0.025	1.000	NG	NG	NG	NG	NG
14	0.003	0.05	1.000	NG	NG	NG	NG	混相
15	0.003	0.075	1.000	NG	NG	混相	混相	混相
5	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
16	0.003	0.125	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
17	0.003	0.15	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
18	0.003	0.2	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
19	0	Mn 0.14	1.008	NG	NG	NG	NG	NG
20	0.003	Mn 0.14	1.008	NG	NG	NG	NG	NG

「混相」は、h-BT、t-BT、c-BT、オルソチタン酸バリウム・1バリウム2ガリウム酸化物のうち、2相以上が同定されたことを示す  
「NG」は、チタン酸バリウムに由来するピーク以外のピークが存在することを示す

【 0 1 0 1 】

10

20

30

【表 2】

表2

試料 番号	$(\text{Ba}_{1-\alpha}\text{La}_\alpha)_\text{A}(\text{Ti}_{1-\beta}\text{Ga}_\beta)_\text{B}\text{O}_3$			h-BaTiO <sub>3</sub> の生成比率 [%]				
	Aサイト	Bサイト	A/B	熱処理温度				
	置換量 $\alpha$	置換量 $\beta$		1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1	0.003	0.1	0.95	-	-	-	-	-
2	0.003	0.1	0.975	-	-	54.0	72.1	78.3
3	0.003	0.1	0.985	-	11.5	56.7	75.4	79.1
4	0.003	0.1	0.995	-	14.3	61.4	77.8	80.2
5	0.003	0.1	1.000	-	14.6	62.4	79.3	81.5
6	0.003	0.1	1.008	-	13.2	60.9	73.5	77.8
7	0.003	0.1	1.015	-	12.2	60.2	70.1	76.6
8	0	0.1	1.000	-	20.8	95.6	96.4	96.9
9	0.0015	0.1	1.000	-	15.1	80.6	88.5	91.2
5	0.003	0.1	1.000	-	14.6	62.4	79.3	81.5
10	0.005	0.1	1.000	-	-	60.1	75.7	76.8
11	0.01	0.1	1.000	-	-	-	34.2	67.4
12	0.03	0.1	1.000	-	-	-	-	-
13	0.003	0.025	1.000	-	-	-	-	-
14	0.003	0.05	1.000	-	-	-	-	12.8
15	0.003	0.075	1.000	-	-	52.7	60.1	74.3
5	0.003	0.1	1.000	-	14.6	62.4	79.3	81.5
16	0.003	0.125	1.000	-	14.2	60.1	76.9	85.6
17	0.003	0.15	1.000	-	12.8	57.3	71.8	82.2
18	0.003	0.2	1.000	-	8.4	47.8	68.5	75.9
19	0	Mn 0.14	1.008	-	-	-	-	-
20	0.003	Mn 0.14	1.008	-	-	-	-	-

試料番号2~7、9、10、15~17は実施例を示し、試料番号1、8、11~14、18~20は比較例を示す

【 0 1 0 2 】

10

20

【表3】

表3

試料 番号	$(\text{Ba}_{1-\alpha}\text{La}_{\alpha})_A(\text{Ti}_{1-\beta}\text{Ga}_{\beta})_B\text{O}_3$			得られた粉末の比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]				
	Aサイト	Bサイト	A/B	熱処理温度				
	置換量 $\alpha$	置換量 $\beta$		1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
1	0.003	0.1	0.95	-	-	-	-	-
2	0.003	0.1	0.975	-	-	2.5	0.2	測定不可
3	0.003	0.1	0.985	-	5.8	3.2	0.9	測定不可
4	0.003	0.1	0.995	-	6.4	3.9	1.2	測定不可
5	0.003	0.1	1.000	-	6.8	4.2	1.2	測定不可
6	0.003	0.1	1.008	-	6.2	3.6	0.3	測定不可
7	0.003	0.1	1.015	-	6.0	3.3	測定不可	測定不可
8	0	0.1	1.000	-	5.7	3.4	0.6	測定不可
9	0.0015	0.1	1.000	-	6.4	3.9	0.9	測定不可
5	0.003	0.1	1.000	-	6.8	4.2	1.2	測定不可
10	0.005	0.1	1.000	-	-	4.2	2.0	測定不可
11	0.01	0.1	1.000	-	-	-	2.1	測定不可
12	0.03	0.1	1.000	-	-	-	-	-
13	0.003	0.025	1.000	-	-	-	-	-
14	0.003	0.05	1.000	-	-	-	-	測定不可
15	0.003	0.075	1.000	-	-	4.4	2.3	測定不可
5	0.003	0.1	1.000	-	6.8	4.2	1.2	測定不可
16	0.003	0.125	1.000	-	6.3	2.8	0.2	測定不可
17	0.003	0.15	1.000	-	5.9	2.3	測定不可	測定不可
18	0.003	0.2	1.000	-	5.1	1.2	測定不可	測定不可
19	0	Mn 0.14	1.008	-	-	-	-	-
20	0.003	Mn 0.14	1.008	-	-	-	-	-

試料番号2~7、9、10、15~17は実施例を示し、試料番号1、8、11~14、18~20は比較例を示す

## 【0103】

図2(A)および図2(B)より、試料番号5(実施例)では、 $h\text{-BaTiO}_3$  と  $t\text{-BaTiO}_3$ 、 $c\text{-BaTiO}_3$ 、オルソチタン酸バリウムおよび1バリウム2ガリウム化合物とが確認された。なお、 $t\text{-BaTiO}_3$  および  $c\text{-BaTiO}_3$  はピークが近いため、区別していない。

これに対し、試料番号12(比較例)では、 $2\theta = 26^\circ$  近傍のピーク強度から、 $h\text{-BaTiO}_3$  が50%以下の生成率であることが確認された。

## 【0104】

表1より、Aサイト置換量が多すぎる場合、図2(B)に示すように、 $h\text{-BaTiO}_3$  の比率が低下し、好ましくない傾向にあることが確認できた。

また、A/Bが小さすぎる場合、熱処理温度が低い場合、およびBサイト置換量が少なすぎる場合には、熱処理温度を上げて、 $h\text{-BaTiO}_3$  の比率が低く、好ましくない傾向にあることが確認できた。

## 【0105】

表2においては、 $h\text{-BaTiO}_3$  生成率を測定しなかった試料は「-」で示した。表2より、Aサイト置換量が多いほど、あるいはBサイト置換量が多すぎるほど、 $h\text{-BaTiO}_3$  生成率が低くなり、好ましくない傾向にあることが確認できた。

## 【0106】

表2および表3より、Aサイト置換量およびBサイト置換量を本発明の範囲内とし、熱処理温度を適切に制御することで、 $h\text{-BaTiO}_3$  生成率が高く、比表面積が  $2\text{ m}^2/\text{g}$  以上の六方晶系チタン酸バリウム粉末が得られることが確認できた。

## 【0107】

なお、表1~3には、比較例として、Gaの代わりに、Mnを  $= 0.14$  で置換する

10

20

30

40

50

と共に、 $x = 0$  または  $0.003$  とした以外は、試料番号 6 と同様にして粉末を作製しようとした結果を、試料番号 19 および 20 として示す。Mn 置換では、Ga 置換と異なり、 $1200^\circ\text{C}$  以下の還元性雰囲気では、比表面積が  $2\text{ m}^2/\text{g}$  以上の六方晶系チタン酸バリウム粉末が得られないことが確認できた。

【0108】

< 実験例 2 >

元素 M の原料として  $\text{La}(\text{OH})_3$  の代わりに表 4 に示す元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物を用いた以外は、実験例 1 と同様にして、粉末を作製し、比表面積および X 線回折測定を行った。結果を表 4 ~ 6 に示す。

【0109】

(表 4)

試料番号	$(\text{Ba}_{1-\alpha}\text{M}_\alpha)_\text{A}(\text{Ti}_{1-\beta}\text{Ga}_\beta)_\text{B}\text{O}_3$				X線回折における同定相				
	Aサイト		Bサイト	A/B	熱処理温度				
	元素M	置換量 $\alpha$	置換量 $\beta$		1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
5	La	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
25	Nd	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
26	Sm	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
27	Dy	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
28	Gd	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
29	Ho	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
30	Y	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
31	Er	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
32	Yb	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
33	Ce	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相
34	Bi	0.003	0.1	1.000	NG	混相	混相	混相	混相

「混相」は、h-BT、t-BT、c-BT、オルソチタン酸バリウム・1/バリウム2ガリウム酸化物のうち、2相以上が同定されたことを示す  
「NG」は、チタン酸バリウムに由来するピーク以外のピークが存在することを示す

【0110】

【表 5】

表5

試料番号	$(\text{Ba}_{1-\alpha}\text{M}_\alpha)_\text{A}(\text{Ti}_{1-\beta}\text{Ga}_\beta)_\text{B}\text{O}_3$				h-BaTiO <sub>3</sub> の生成比率 [%]				
	Aサイト		Bサイト	A/B	熱処理温度				
	元素M	置換量 $\alpha$	置換量 $\beta$		1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
5	La	0.003	0.1	1.000	-	14.6	62.4	79.3	81.5
25	Nd	0.003	0.1	1.000	-	13.8	60.5	75.7	77.5
26	Sm	0.003	0.1	1.000	-	13.5	61.2	76.7	78.6
27	Dy	0.003	0.1	1.000	-	14.3	61.9	79.0	80.6
28	Gd	0.003	0.1	1.000	-	15.1	63.1	77.9	79.8
29	Ho	0.003	0.1	1.000	-	13.7	62.5	79.1	80.6
30	Y	0.003	0.1	1.000	-	13.9	59.9	75.3	77.2
31	Er	0.003	0.1	1.000	-	14.2	60.8	76.5	78.4
32	Yb	0.003	0.1	1.000	-	14.9	63.1	80.1	93.1
33	Ce	0.003	0.1	1.000	-	15.9	62.9	78.5	80.1
34	Bi	0.003	0.1	1.000	-	13.8	61.5	77.3	78.8

試料番号5、25~34は実施例を示す

【0111】

【表6】

表6

試料 番号	(Ba <sub>1-α</sub> M <sub>α</sub> ) <sub>A</sub> (Ti <sub>1-β</sub> Ga <sub>β</sub> ) <sub>B</sub> O <sub>3</sub>				得られた粉末の比表面積 [m <sup>2</sup> /g]				
	Aサイト		Bサイト	A/B	熱処理温度				
	元素M	置換量 α	置換量 β		1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C
5	La	0.003	0.1	1.000	-	6.8	4.2	1.2	測定不可
25	Nd	0.003	0.1	1.000	-	6.8	4.4	1.3	測定不可
26	Sm	0.003	0.1	1.000	-	6.9	4.3	1.2	測定不可
27	Dy	0.003	0.1	1.000	-	6.8	4.1	1.1	測定不可
28	Gd	0.003	0.1	1.000	-	6.9	4.3	1.4	測定不可
29	Ho	0.003	0.1	1.000	-	6.8	4.5	1.3	測定不可
30	Y	0.003	0.1	1.000	-	6.5	4.4	1.2	測定不可
31	Er	0.003	0.1	1.000	-	7.2	4.2	1.4	測定不可
32	Yb	0.003	0.1	1.000	-	6.7	4.2	1.0	測定不可
33	Ce	0.003	0.1	1.000	-	6.6	4.0	1.1	測定不可
34	Bi	0.003	0.1	1.000	-	7.1	4.3	1.3	測定不可

試料番号5、25～34は実施例を示す

## 【0112】

以上より、本発明に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末は、六方晶チタン酸バリウムを主成分として含んでおり、その比表面積が  $2 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であり、その粒度分布が狭いことが確認できた。

## 【0113】

## &lt; 実験例3 &gt;

実験例1および表4で作製された本願発明に係る六方晶系チタン酸バリウム粉末のうち、1100 で熱処理した誘電体粉末（試料1, 2, 5, 8～11, 14, 15, 17, 18, 25～34）を準備した。これらの誘電体粉末試料：100質量%に対して、ポリビニルアルコール水溶液：10質量%を添加し、次いで造粒して、メッシュパスを通した。その後、得られた造粒粉を30Paの圧力で成形することにより、直径12mm、厚さ約1mmの円板状のグリーン成形体を得た。

## 【0114】

次いで、得られたグリーン成形体を、窒素+水素（3体積%）雰囲気中で、1300、2時間の条件で焼成することにより、円板状の焼結体を得た。そして、得られた焼結体の主表面にインジウムガリウム電極を塗布し、焼付け処理を行うことによって、円板状のセラミックコンデンサの試料を得た。得られたコンデンサ試料の誘電体層10の厚みは約0.6mmであった。そして、得られた各コンデンサ試料（試料1a, 2a, 5a, 8a～11a, 14a, 15a, 17a, 18a, 25a～34a）について、以下の方法により、「比誘電率」、「絶縁抵抗」および「誘電損失tan」は以下のように測定した。

## 【0115】

## &lt; 比誘電率、絶縁抵抗および誘電損失tan &gt;

コンデンサ試料に対し、基準温度20において、デジタルLCRメータ（横河電機（株）製YHP4274A）にて、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧）0.5Vrms/μmの条件下で、静電容量Cを測定した。そして、得られた静電容量、積層セラミックコンデンサの誘電体厚みおよび内部電極同士の重なり面積から、比誘電率（単位なし）を算出した。

## 【0116】

その後、絶縁抵抗計（アドバンテスト社製R8340A）を用いて、25においてDC50Vを、コンデンサ試料に60秒間印加した後の絶縁抵抗IRを測定した。

## 【0117】

誘電損失（tan）は、コンデンサ試料に対し、25において、デジタルLCRメ

10

20

30

40

50

ータ（YHP社製4274A）にて、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧）0.5Vrmsの条件下で測定した。

【0118】

【表7】

表7

試料番号	Aサイト		Bサイト	A/B	h-BaTiO <sub>3</sub> の生成比率 [%] (1100°C)	得られた粉末の比表面積 [m <sup>2</sup> /g] (1100°C)	ε	tan δ [%]	絶縁抵抗[Ω]
	元素M	置換量 α	置換量 β						
8a	La	0.0000	0.100	1.000	95.6	3.4	5272	1.2	4.19E+10
9a	La	0.0015	0.100	1.000	80.6	3.9	89043	6.2	8.55E+07
5a	La	0.0030	0.100	1.000	62.4	4.2	235677	6	9.87E+07
10a	La	0.0050	0.100	1.000	60.1	4.2	132590	7.3	8.30E+07
11a	La	0.0100	0.100	1.000	-	-	15304	24.8	1.88E+05
14a	La	0.0030	0.050	1.000	-	-	-	40.1	5.92E+03
15a	La	0.0030	0.075	1.000	52.7	4.4	190589	6.3	8.97E+07
17a	La	0.0030	0.150	1.000	57.3	2.3	103487	6.5	8.97E+07
18a	La	0.0030	0.200	1.000	47.8	1.2	8422	4.8	4.35E+08
1a	La	0.0030	0.100	0.950	-	-	-	48.6	3.91E+03
2a	La	0.0030	0.100	0.975	54.0	2.5	197423	9.8	9.13E+07
7a	La	0.0030	0.100	1.015	60.2	3.3	185983	6.1	9.33E+07
25a	Nd	0.0030	0.100	1.000	60.5	4.4	58930	7.1	9.21E+07
26a	Sm	0.0030	0.100	1.000	61.2	4.3	104487	6.5	8.91E+07
27a	Dy	0.0030	0.100	1.000	61.9	4.1	90034	6.5	9.25E+07
28a	Gd	0.0030	0.100	1.000	63.1	4.3	104723	6.7	8.98E+07
29a	Ho	0.0030	0.100	1.000	62.5	4.5	135829	6	9.56E+07
30a	Y	0.0030	0.100	1.000	59.9	4.4	94733	7.3	9.34E+07
31a	Er	0.0030	0.100	1.000	60.8	4.2	116436	6.3	8.30E+07
32a	Yb	0.0030	0.100	1.000	63.1	4.2	99576	6.5	8.97E+07
33a	Ce	0.0030	0.100	1.000	62.9	4.0	204367	7.3	8.97E+07
34a	Bi	0.0030	0.100	1.000	61.5	4.3	210588	8.2	8.14E+07
35a	La	0.0030	0.100	1.000	70.1	3.6	28772	5.1	7.81E+08

試料番号2a、5a、7a、9a、10a、15a、17a、25a～35aは実施例を示し、試料番号1a、8a、11a、14a、18aは比較例を示す

【0119】

表7より、誘電体磁器組成物の組成が、本発明の範囲内である場合（試料番号5a, 9a, 10a, 15a, 17a, 2a, 7a, 25a～34a）には、誘電率が50,000以上となり、tan δが10%以下となり、絶縁抵抗が10<sup>7</sup>以上と成り、信頼性が向上することが確認できた。

【0120】

これに対し、誘電体磁器組成物の組成が、本発明の範囲外である場合（試料番号8a, 11a, 14a, 18a, 1a）には、比誘電率、誘電損失（1kHz、100kHz）、絶縁抵抗、h-BT精製比率、比表面積の少なくとも1つが、悪化していることが確認できる。

【0121】

なお、表7における試料番号35aは、還元性雰囲気ではなく、大気中において（粉体合成の）熱処理を行った以外は、試料番号5aと同様にして、コンデンサ試料を作製して、同様な評価を行った結果を示す。表7に示すように、大気中において熱処理を行った場合においても、実施例（試料番号35a）においては、比較例に係る試料番号8a, 11a, 14a, 18a, 1aのコンデンサ試料よりも特性がよいことが確認された。ただし、還元性雰囲気中で熱処理された試料番号5a, 9a, 10a, 15a, 17a, 2a, 7a, 25a～34aの実施例と比較することで、大気中で熱処理するよりも、還元性雰囲気中で熱処理することが好ましいことも確認できた。

【0122】

以上より、本発明に係る六方晶系チタン酸バリウムを主相とする誘電体磁器組成物によ

10

20

30

40

50

れば、高い比誘電率を示すと共に、絶縁抵抗にも優れ、十分な信頼性が確保されたセラミックコンデンサ等の電子部品を得ることができる。

【符号の説明】

【 0 1 2 3 】

1 ... 積層セラミックコンデンサ

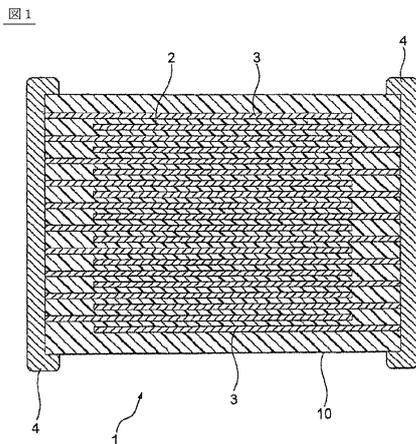
2 ... 誘電体層

3 ... 内部電極層

4 ... 外部電極

10 ... コンデンサ素子本体

【図1】



【図2】

図2

図2 (A)

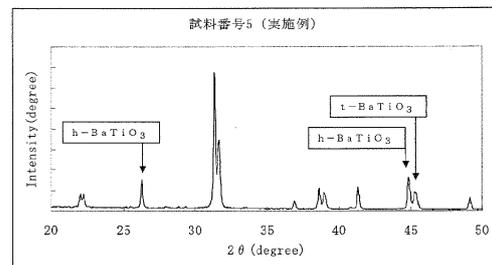
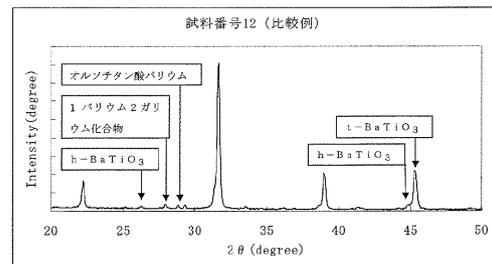
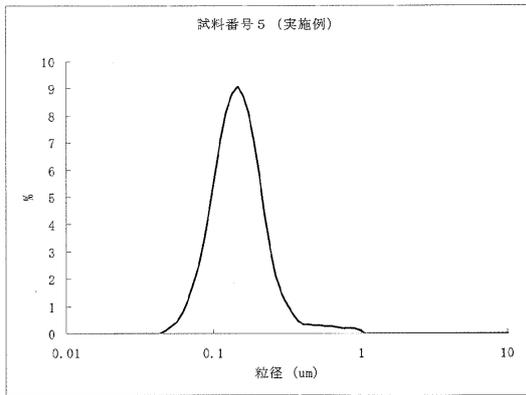


図2 (B)



【 図 3 】

図 3



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 G 4/12 3 5 8

(72)発明者 増田 健一郎  
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 宮崎 園子

(56)参考文献 国際公開第2009/136449(WO,A1)  
特開2010-024126(JP,A)  
特開2009-242213(JP,A)  
特開平07-187773(JP,A)  
国際公開第2010/098033(WO,A1)  
A. FETEIRA et al., Synthesis and characterisation of Ga-doped hexagonal BaTiO<sub>3</sub>, *Crystal Engineering*, 2002年, Vol.5, No.3-4, p.439-448  
Antonio FETEIRA et al., Microwave Dielectric Properties of Gallium-Doped Hexagonal Barium Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 米国, 2003年 3月, Vol.86, No.3, p.511-513

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 1 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0  
C 0 4 B 3 5 / 4 2 - 3 5 / 5 1  
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )