

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090260 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/46, H01B 3/12, H01G 4/12
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002885
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 23 日 (23.02.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-079696 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊東 和重 (ITO, Kazushige) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 原治也 (HARA, Haruya) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 井口 俊宏 (IGUCHI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 茂樹 (SATO, Shigeki) [JP/JP];

〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 陽 (SATO, Akira) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 小島 隆 (KOJIMA, Takashi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 吉村 俊一 (YOSHIMURA, Shunichi); 〒1120013 東京都文京区音羽一丁目 2 0 番 1 6 号 P A L 音羽ビル 7 階 Tokyo (JP).

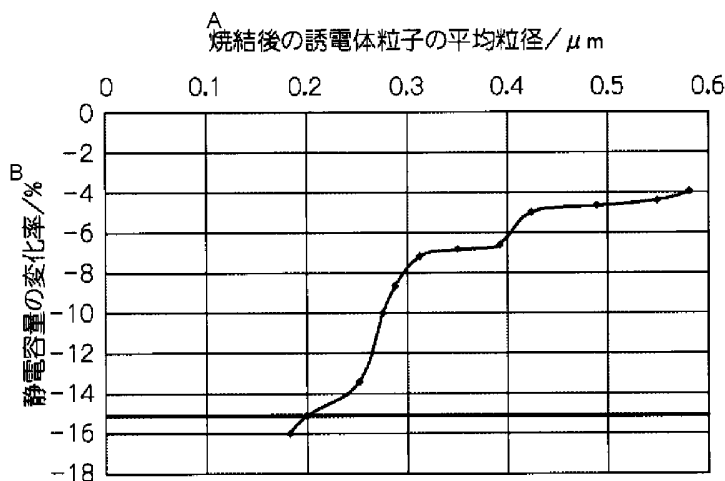
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層型セラミックコンデンサ

A... AV. DIAM. OF DIELECTRIC GRAIN AFTER SINTERING (μm)

B... RATE OF CHANGE OF CAPACITANCE (%)

consisting of CaZrO_3 or $\text{CaO}+\text{ZrO}_2$ and more than 0 but not more than 9 mol of sixth subordinate component consisting of an oxide of R2 (R2 representing at least one member selected from among Y, Dy, Ho, Tb, Gd and Eu), which dielectric layer is constructed of crystal grains of 0.2 to 0.55 μm average grain diameter.

(57) Abstract: A laminated ceramic capacitor whose capacity temperature characteristics satisfy the X8R characteristics of EIA standards and whose capacity change over time is slight. There is provided a dielectric layer comprising barium titanate as a main component and, per 100 mol thereof, 0.1 to 3 mol of first subordinate component consisting of at least one member selected from among MgO , CaO , BaO and SrO , 2 to 10 mol of second subordinate component containing silicon oxide as a main component, 0.01 to 0.5 mol of third subordinate component consisting of at least one member selected from among V_2O_5 , MoO_3 and WO_3 , 0.5 to 7 mol (in terms of ratio of R1 per se) of fourth subordinate component consisting of an oxide of R1 (R1 representing at least one member selected from among Sc, Er, Tm, Yb and Lu), more than 0 but not more than 5 mol of fifth subordinate component

[続葉有]

WO 2005/090260 A1



BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足し且つ容量の経時変化の小さい積層型セラミックコンデンサを提供する。そのために、誘電体層の組成を、主成分であるチタン酸バリウム100モルに対し、MgO、CaO、BaO及びSrOから選択される少なくとも1種からなる第1副成分: 0.1~3モル、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分: 2~10モル、V₂O₅、MoO₃及びWO₃から選択される少なくとも1種からなる第3副成分: 0.01~0.5モル、R₁の酸化物(但し、R₁はSc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種)からなる第4副成分: 0.5~7モル(但し、R₁単独での比率)、CaZrO₃又はCaO+ZrO₂からなる第5副成分: 0を超え5モル以下、R₂の酸化物(但し、R₂はY、Dy、Ho、Tb、Gd、及びEuから選択される少なくとも1種)からなる第6副成分: 0を超え9モル以下とし、前記誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径を0.2μm以上0.55μm以下とした。

明 細 書

積層型セラミックコンデンサ

技術分野

- [0001] 本発明は、積層型セラミックコンデンサに関し、さらに詳しくは、容量の経時変化に優れ、X8R特性を満たす積層型セラミックコンデンサに関するものである。

背景技術

- [0002] 電子部品としての積層型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いる。近年、機器の小型・高性能化に伴い、積層型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。
- [0003] 積層型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、還元性雰囲気中で行なう必要がある。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。
- [0005] しかし、非還元性の誘電体材料を用いた積層型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（すなわちIR寿命が短く）、信頼性が低いという問題がある。
- [0006] また、誘電体を直流電界にさらすと、比誘電率 ϵ_r が経時的に低下するという問題が生じる。また、コンデンサには、直流電圧を重畳して使用する場合があり、一般に強誘電体を主成分とする誘電体を有するコンデンサに直流電圧を印加すると、誘電率が印加された直流電圧に依存して変化する特性（DCバイアス特性という。）や、直流

電圧印加時の容量温度特性(T_c バイアス特性という。)が低下するという問題もある。特に近年の要請に伴ってチップコンデンサを小型化及び大容量化するために誘電体層を薄くすると、直流電圧を印加したときの誘電体層にかかる電界が強くなるため、比誘電率 ϵ_r の経時変化、すなわち容量の経時変化が著しく大きくなってしまったり、DCバイアス特性や T_c バイアス特性が低下するという問題が顕著になってくる。

[0007] さらに、コンデンサには、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、厳しい条件下で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)モジュール等の各種電子装置に積層型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、駆動制御及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。

[0008] 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°C 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 $+130^{\circ}\text{C}$ 程度以上まで温度が上がる事が予想される。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。

[0009] 温度特性に優れた温度補償用コンデンサ材料としては、 $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系等が一般に知られているが、これらの組成物は比誘電率が非常に低い(一般には100以下)ので、容量の大きいコンデンサを作製することが実質的に不可能である。

[0010] 誘電率が高く、平坦な容量温度特性を有する誘電体磁器組成物として、 BaTiO_3 を主成分とし、 Nb_2O_5 – Co_3O_4 、 MgO – Y 、希土類元素(Dy , Ho 等)、 Bi_2O_3 – TiO_2 等を添加した組成が知られている。しかしながら、 BaTiO_3 系の高誘電率材料は、EIA規格のX7R特性($-55\sim 125^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足することしかできず、上記した厳しい環境で使用される自動車の電子装置には対応できない。上記電子装置には、EIA規格のX8R特性($-55\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足す

る誘電体磁器組成物が必要とされる。

[0011] 本出願人は、比誘電率が高く、X8R特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成を可能にすることを目的として、既に以下に示す誘電体磁器組成物を提案している(例えば、特許文献1、2を参照)。

[0012] 特許文献1には、チタン酸バリウムを含む主成分と、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 及び Cr_2O_3 から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、 V_2O_5 、 MoO_3 及び WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、R1の酸化物(但し、R1はSc, Er, Tm, Yb及びLuから選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と、 CaZrO_3 又は $\text{CaO} + \text{ZrO}_2$ を含む第5副成分とを少なくとも有し、主成分100モルに対する各成分の比率が、第1副成分:0.1〜3モル、第2副成分:2〜10モル、第3副成分:0.01〜0.5モル、第4副成分:0.5〜7モル(但し、第4副成分のモル数は、R1単独での比率)、第5副成分: $0 < \text{第5副成分} \leq 5$ モルである誘電体磁器組成物が開示されている。

[0013] 特許文献2には、チタン酸バリウムを含む主成分と、AEの酸化物(但し、AEはMg、Ca、Ba及びSrから選択される少なくとも1種)を含む第1副成分と、Rの酸化物(但し、RはY、Dy、Ho及びErから選択される少なくとも1種)を含む第2副成分とを有し、主成分100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分: $0 \text{モル} < \text{第1副成分} < 0.1 \text{モル}$ 、第2副成分: $1 \text{モル} < \text{第2副成分} < 7 \text{モル}$ である誘電体磁器組成物が開示されている。

特許文献1:特許第3348081号

特許文献2:特許第3341003号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 上記特許文献1、2に記載の誘電体磁器組成物によれば、比誘電率が高く、容量温度特性がEIA規格のX8R特性($-55 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足し、また、Pb、Bi、Zn等を含有していないために還元性雰囲気中での焼成が可能である。しかしながら、同文献1、2に記載の誘電体磁器組成物では、積層型セラミックコンデンサをより一層小型化して大容量化するために誘電体層をさらに薄層化及び多

層化した場合や、定格電圧を向上させた場合に、Tcバイアス特性と容量の経時劣化とが著しく悪化するという問題が生じることがあった。

- [0015] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的は、小型化大容量化を目的として誘電体層をさらに薄層化及び多層化した場合や定格電圧を向上させた場合においても、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足し且つ容量の経時変化の小さい積層型セラミックコンデンサを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 上記目的を達成するために、本発明の積層型セラミックコンデンサは、チタン酸バリウムを含む主成分と、酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)及び酸化ストロンチウム(SrO)から選択される少なくとも1種からなる第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化モリブデン(MoO_3)及び酸化タングステン(WO_3)から選択される少なくとも1種からなる第3副成分と、R1の酸化物(但し、R1はSc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種)からなる第4副成分と、 $CaZrO_3$ 又は $CaO + ZrO_2$ からなる第5副成分と、R2酸化物(但し、R2はY、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも1種)からなる第6副成分とを少なくとも有し、前記チタン酸バリウム100モルに対する前記各副成分の比率が、第1副成分:0.1〜3モル、第2副成分:2〜10モル、第3副成分:0.01〜0.5モル、第4副成分:0.5〜7モル(但し、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である)、第5副成分:0を超え5モル以下、第6副成分:0を超え9モル以下である誘電体磁器組成物の結晶粒子で構成された焼結体からなる誘電体層と、内部電極層とが交互に積層された積層体を有する積層型セラミックコンデンサであって、前記誘電体層を構成する前記結晶粒子の平均粒径が $0.2\mu m$ 以上 $0.55\mu m$ 以下であることを特徴とする。
- [0017] 誘電体層がこの平均粒径範囲の結晶粒子で構成された積層型セラミックコンデンサによれば、容量温度特性がEIA規格のX8R特性($-55\sim 150^\circ C$ 、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足し、且つ容量の経時変化が小さくなる。
- [0018] 本発明の積層型セラミックコンデンサは、上記本発明の積層型セラミックコンデンサにおいて、酸化マンガン(MnO)又は酸化クロム(Cr_2O_3)からなる第7副成分をさらに

含有し、前記チタン酸バリウム100モルに対する第7副成分の比率が0.01〜0.5モルであることが好ましい。

[0019] 本発明の積層型セラミックコンデンサは、上記本発明の積層型セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.35\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0020] 誘電体層がこの平均粒径範囲の結晶粒子で構成された積層型セラミックコンデンサによれば、上記の特性に加え、 T_c バイアス特性に優れている。

[0021] 本発明の積層型セラミックコンデンサは、上記本発明の積層型セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体層を構成する結晶粒子の最大粒径(D_{100})と平均粒径(D_{50})との差(以下、 $D_{100}-D_{50}$ 値ということがある。)が $0.4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

[0022] 誘電体層が $0.4\mu\text{m}$ 以下の $D_{100}-D_{50}$ 値で構成された積層型セラミックコンデンサによれば、 T_c バイアス特性に優れている。

発明の効果

[0023] 以上説明したように、本発明の積層型セラミックコンデンサによれば、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径等の範囲で特定したので、そうした結晶粒子で構成された誘電体層を有する積層型セラミックコンデンサは、容量温度特性がEIA規格のX8R特性($-55\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $\Delta C/C=\pm 15\%$ 以内)を満足すると共に、容量の経時変化が小さくなり、 T_c バイアス特性に優れたものとなる。そのため、小型化・大容量化を目的として誘電体層をさらに薄層化した場合や、定格電圧を向上させた場合において、その有用性は顕著となり、特に厳しい使用環境下で使用される自動車用途においては有効である。また、本発明の積層型セラミックコンデンサは、使用する誘電体磁器組成物がPb, Bi, Zn等を含有していないので、還元性雰囲気中での焼成が可能であり、直流電界下での容量の経時変化が小さいという効果もある。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は本発明の積層型セラミックコンデンサの一例を概略的に示す部分切り欠き斜視図である。

[図2]図2は本発明の積層型セラミックコンデンサの基本構造を概略的に示す断面図

である。

[図3]図3は誘電体層を構成する誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径と容量温度特性(静電容量の変化率)との関係を示すグラフである。

[図4]図4は誘電体層を構成する誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径と容量の経時変化特性(静電容量の変化率)との関係を示すグラフである。

[図5]図5は誘電体層を構成する誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径とT_cバイアス特性(静電容量の変化率)との関係を示すグラフである。

[図6]図6は誘電体層を構成する誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)のD100-D50値とT_cバイアス特性(静電容量の変化率)との関係を示すグラフである。

[図7]図7は誘電体層を構成する誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径と平均寿命(平均寿命時間)との関係を示すグラフである。

符号の説明

- [0025] 1…積層型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…積層誘電体素子本体

発明を実施するための最良の形態

- [0026] 以下、本発明の積層型セラミックコンデンサについて、図面を参照しつつ説明する。なお、以下に説明する実施形態により本発明の範囲は制限されない。

- [0027] (積層型セラミックコンデンサ)

図1は、本発明の積層型セラミックコンデンサの一例を概略的に示す部分切り欠き斜視図である。また、図2は、本発明の積層型セラミックコンデンサの基本構造を概略的に示す断面図である。

- [0028] 本発明の積層型セラミックコンデンサは、図1及び図2に示されるように、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された積層体(以下、積層誘電体素子本体10又は素子本体10という。)を有している。積層誘電体素子本体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

成されている。積層誘電体素子本体10の形状は、通常、直方体状であるが特に制限されない。また、その寸法も特に制限はないが、通常、長辺:0.6〜5.6mm程度×短辺:0.3〜5.0mm程度×高さ:0.3〜1.9mm程度である。

[0029] 誘電体層2は、チタン酸バリウムを含む主成分と、酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)及び酸化ストロンチウム(SrO)から選択される少なくとも1種からなる第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化モリブデン(MoO_3)及び酸化タングステン(WO_3)から選択される少なくとも1種からなる第3副成分と、R1の酸化物(但し、R1はSc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種)からなる第4副成分と、 $CaZrO_3$ 又は $CaO+ZrO_2$ からなる第5副成分と、R2酸化物(但し、R2はY、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも1種)からなる第6副成分とを少なくとも有する誘電体磁器組成物の結晶粒子で構成された焼結体からなる。

[0030] チタン酸バリウム($BaTiO_3$)に対する上記各副成分の比率は、 $BaTiO_3$ 100モルに対し、第1副成分:0.1〜3モル、第2副成分:2〜10モル、第3副成分:0.01〜0.5モル、第4副成分:0.5〜7モル、第5副成分: $0 < \text{第5副成分} \leq 5$ モルであり、好ましくは、第1副成分:0.5〜2.5モル、第2副成分:2.0〜5.0モル、第3副成分:0.1〜0.4モル、第4副成分:0.5〜5.0モル、第5副成分:0.5〜3モル、第6副成分:0を超え9モル以下である。

[0031] なお、第4副成分の上記比率は、R1酸化物のモル比ではなく、R1単独のモル比である。すなわち、例えば第4副成分としてYbの酸化物を用いた場合、第4副成分の比率が1モルであることは、 Yb_2O_3 の比率が1モルなのではなく、Ybの比率が1モルであることを意味する。

[0032] 本明細書では、チタン酸バリウム及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。但し、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。

[0033] 上記各副成分の含有量の限定理由は以下のとおりである。

[0034] 第1副成分は、酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(B

aO)及び酸化ストロンチウム(SrO)から選択される少なくとも1種からなるものである。この第1副成分の含有量が0.1モル未満では、容量温度変化率が大きくなってしまう。一方、第1副成分の含有量が3モルを超えると、焼結性が悪化する。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。

[0035] 第2副成分は、酸化シリコンを主成分として含有するものである。この第2副成分の含有量が2モル未満では、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、第2副成分の含有量が10モルを超えると、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。こうした第2副成分は、酸化シリコン(SiO_2)を主成分とし、MO(但し、Mは、Ba、Ca、Sr及びMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、酸化リチウム(Li_2O)及び酸化ホウ素(B_2O_3)から選ばれる少なくとも1種を含むものであることが好ましい。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。より好ましくは、第2副成分が、 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x\text{SiO}_{2+x}$ (但し、 $x=0.7\sim 1.2$)で表される。第2副成分のより好ましい態様としての $[(\text{Ba}, \text{Ca})_x\text{SiO}_{2+x}]$ 中の酸化バリウム(BaO)及び酸化カルシウム(CaO)は第1副成分にも含まれるが、複合酸化物である $(\text{Ba}, \text{Ca})_x\text{SiO}_{2+x}$ は融点が高いためチタン酸バリウムに対する反応性が良好なので、本発明ではBaO及び／又はCaOを上記複合酸化物としても添加することが好ましい。第2副成分のより好ましい態様としての $(\text{Ba}, \text{Ca})_x\text{SiO}_{2+x}$ 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 SiO_2 が多すぎると、主成分の BaTiO_3 と反応して誘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、一方だけを含有するものであってもよい。

[0036] 第3副成分は、酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化モリブデン(MoO_3)及び酸化タングステン(WO_3)から選択される少なくとも1種からなるものである。この第3副成分は、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有する。第3副成分の含有量が0.01モル未満では、このような効果が不十分となる。一方、第3副成分の含有量が0.5モルを超えると、IRが著しく低下する。なお、第3副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

- [0037] 第4副成分は、R1の酸化物(但し、R1はSc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種)からなるものである。この第4副成分は、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を有する。第4副成分の含有量が0.5モル未満では、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う。一方、第4副成分の含有量が7モルを超えると、焼結性が悪化する傾向にある。第4副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Yb酸化物が好ましい。
- [0038] 第5副成分は、 CaZrO_3 又は $\text{CaO} + \text{ZrO}_2$ からなるものである。この第5副成分は、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を有する。また、CR積、直流絶縁破壊強度を改善する効果がある。第5副成分の含有量が5モルを超えると、IR加速寿命が悪化したり、容量温度特性(X8R特性)が悪くなることがある。第5副成分である CaZrO_3 の添加形態は特に限定されず、CaO等のCaから構成される酸化物、 CaCO_3 等の炭酸塩、有機化合物、 CaZrO_3 等を挙げることができる。CaとZrとの比率は特に限定されず、チタン酸バリウムに固溶させない程度に決定すればよいが、Zrに対するCaのモル比(Ca/Zr)については、好ましくは0.5〜1.5、より好ましくは0.8〜1.5、さらに好ましくは0.9〜1.1である。
- [0039] 第4副成分(R1酸化物)及び第5副成分(CaZrO_3 又は、 $\text{CaO} + \text{ZrO}_2$)の含有量を調整することで、容量温度特性(X8R特性)を平坦化し、高温加速寿命等を改善することができる。特に、上述した数値範囲内では、異相の析出が抑制され、組織の均一化を図ることができる。
- [0040] 第6副成分は、R2酸化物(但し、R2はY、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも1種)からなるものである。この第6副成分は、IR及びIR寿命を改善する効果を示し、容量温度特性への悪影響も少ない。但し、R2の含有量がチタン酸バリウム100モルに対して9モルを超えると、焼結性が悪化する傾向にある。チタン酸バリウム100モルに対するR2の含有量は9モル以下であることが好ましく、0.5〜9モルであることがより好ましい。第6副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Y酸化物が好ましい。
- [0041] 第4副成分及び第6副成分の合計の含有量は、チタン酸バリウム100モルに対し、

好ましくは13モル以下、さらに好ましくは10モル以下(但し、第4副成分及び第6副成分のモル数は、R1及びR2単独での比率である)であり、焼結性を良好に保つことができる。

[0042] また、誘電体磁器組成物には、第7副成分として酸化マンガン(MnO)又は酸化クロム(Cr_2O_3)が含有されていてもよい。この第7副成分は、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有する。このような効果を十分に得るためには、チタン酸バリウム100モルに対する第7副成分の比率が0.01モル以上であることが好ましい。但し、第7副成分の含有量が多すぎると容量温度特性に悪影響を与えるので、好ましくは0.5モル以下とする。なお、第7副成分のモル数は、Mn又はCr単独の比率である。

[0043] また、誘電体磁器組成物中には、上記各酸化物のほか、酸化アルミニウム(Al_2O_3)が含まれていてもよい。 Al_2O_3 は容量温度特性にあまり影響を与えず、焼結性、IR及びIR寿命を改善する効果を示す。但し、 Al_2O_3 の含有量が多すぎると焼結性が悪化してIRが低くなるため、 Al_2O_3 の含有量は、好ましくは、チタン酸バリウム100モルに対して1モル以下、さらに好ましくは、誘電体磁器組成物全体の1モル以下である。

[0044] 上記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、誘電体磁器組成物の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)等によって測定することができる。なお、Sr、Zr及びSnの少なくとも1種が、ペロブスカイト構造を構成するチタン酸バリウム中のBa又はTiを置換している場合、キュリー温度が低温側にシフトするため、125℃以上での容量温度特性が悪くなる。このため、これらの元素を含むチタン酸バリウム系複合酸化物[例えば $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$]を主成分として用いないことが好ましい。但し、Sr、Zr及びSnの少なくとも1種が不純物として含有されるレベル(例えば誘電体磁器組成物全体の0.1モル%程度以下)であれば、特に問題はない。

[0045] 次に、誘電体層2を構成する結晶粒子(以下、「誘電体粒子」という。)について説明する。

[0046] 誘電体粒子は、上述した誘電体層2を構成するものであり、本発明においては、そ

の誘電体粒子の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $0.55\mu\text{m}$ 以下であることに特徴がある。誘電体粒子の平均粒径がこの範囲内にあることにより、製造された積層型セラミックコンデンサは、その容量温度特性がEIA規格のX8R特性($-55\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足し、且つ容量の経時変化が小さいという効果を奏する。

- [0047] 誘電体粒子の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 未満では、誘電体層2を薄層化したとき(例えば層間での厚さを $3.5\mu\text{m}$ より小さくしたとき)や、積層誘電体素子本体10を多層化したとき(例えば誘電体層2の層数を100以上にしたとき)に、X8R特性を満たさなくなることがある。また、誘電体粒子の平均粒径が $0.55\mu\text{m}$ を超えると、容量の経時変化が大きくなって安定したコンデンサとして使用することができなくなることがある。
- [0048] また、本発明においては、その誘電体粒子の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $0.35\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。誘電体粒子の平均粒径がこの範囲内にあることにより、製造された積層型セラミックコンデンサは、その容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足すると共に容量の経時変化が小さいという上記の特性に加え、 T_c バイアス特性に優れるという効果を奏する。特に、この態様においては、誘電体粒子の平均粒径が $0.35\mu\text{m}$ 以下であることにより、 T_c バイアス特性の優れた積層型セラミックコンデンサを得ることができる。
- [0049] また、本発明においては、その誘電体粒子の最大粒径(D100)と平均粒径(D50)との差(D100-D50値)が $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。誘電体粒子がD100-D50値で $0.4\mu\text{m}$ 以下であることにより、製造された積層型セラミックコンデンサは、その容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足すると共に容量の経時変化が小さいという上記の特性に加え、 T_c バイアス特性に優れるという効果を奏する。
- [0050] なお、本発明において、誘電体粒子の平均粒径は、コード法により決定される。また、D100-D50値は、誘電体粒子の最大粒径(D100)と平均粒径(D50)との差を表しているが、その最大粒径と平均粒径とは、誘電体層2を構成する誘電体粒子の粒度分布を予め求め、その粒度分布から得られた最大粒径と平均粒径とを用いて算出される。D100-D50値が小さいということは、誘電体層2を構成する誘電体粒子の大きさのバラツキが少ないことを意味している。
- [0051] また、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足するとは、製造された積層型セ

ラミックコンデンサが、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ましく用いることができることを示すものである。そして、このような温度範囲において、容量の温度特性がEIAJ規格のR特性を満足し、さらにX8R特性(−55～150℃、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)も満足することを意味している。また、JIS規格のB特性[−25～85℃で容量変化率 $\pm 10\%$ 以内(基準温度20℃)]、EIA規格のX7R特性(−55～125℃、 $\Delta C = \pm 15\%$ 以内)も同時に満足することが可能である。

[0052] また、容量の経時変化に優れるとは、製造された積層型セラミックコンデンサを例えば85℃の温度環境下で例えば7V/ μm の直流電圧を印加した場合等において、1000時間後における容量の変化率が10%以内であることを意味している。

[0053] また、Tcバイアス特性に優れるとは、製造された積層型セラミックコンデンサに、通常0.02V/ μm 以上、特に0.2V/ μm 以上、さらには0.5V/ μm 以上、一般に5V/ μm 程度以下の交流電界と、これに重畳して5V/ μm 以下の直流電界とが加えられた場合においても、容量の温度特性が安定であり、Tcバイアス時の容量変化率が例えば40%以内であることを意味している。

[0054] 誘電体層2の積層数や厚さ等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、誘電体層2の厚さとしては、通常30 μm 以下であり、小型大容量化の観点からは、誘電体層2の厚さを10 μm 以下とすることが好ましい。このように薄層化した誘電体層2を有する積層型セラミックコンデンサは、小型化大容量化を実現できると共に、その誘電体層2を構成する誘電体粒子の平均粒径等が特定されることにより、容量温度特性等の改善に有効である。なお、誘電体層2の厚さの下限は特に制限されないが、強いて挙げれば0.5 μm 程度である。また、誘電体層2の積層数は、通常、50～1000程度である。

[0055] 内部電極層3は、以上説明した誘電体層2と交互に設けられ、各端面が積層誘電体素子本体10の対向する2つの端部の表面に交互に露出するように積層されている。また、一対の外部電極4は、積層誘電体素子本体10の両端部に形成され、交互に配置されたニッケル内部電極層3の露出端面に接続されて、積層型セラミックコンデンサを構成している。

[0056] 内部電極層3は、実質的に電極として作用する卑金属の導電材から構成される。具

体的には、Ni又はNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, Co, Al, W等の1種又は2種以上と、Niとの合金が好ましく、合金中のNi含有量が95重量%以上であることが好ましい。また、Ni又はNi合金中には、P, C, Nb, Fe, Cl, B, Li, Na, K, F, S等の各種微量成分が0.1重量%以下含有されていてもよい。内部電極層3の積層数や厚さ等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、厚さとしては、通常 $0.1\mu\text{m}$ 〜 $3.0\mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 〜 $2.0\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0057] 外部電極4は、積層誘電体素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する電極であり、積層誘電体素子本体10の両端部に一対形成されている。外部電極4としては、通常、Ni, Pd, Ag, Au, Cu, Pt, Rh, Ru, Ir等の少なくとも1種又はそれらの合金を用いることができる。通常は、Cu、Cu合金、Ni又はNi合金等や、Ag、Ag-Pd合金、In-Ga合金等が使用される。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 〜 $200\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

[0058] (積層型セラミックコンデンサの製造方法)

本発明の積層型セラミックコンデンサは、従来の積層型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、外部電極を印刷又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。

[0059] 誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

[0060] 誘電体原料には、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ができる。誘電体原料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。この誘電体原料は、通常、平均粒径 0.1 〜 $3\mu\text{m}$ 程度の粉末が用いられる。所望の平均粒径は、原料の混合時間を適宜調整することにより得ることができる。

[0061] 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、印刷法やシート法等、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

[0062] また、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤等を水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えばポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂等を用いればよい。

[0063] 内部電極層用ペーストは、上記した各種誘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。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。

[0064] 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。

[0065] 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。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。

[0066] 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、通常の場合で行えばよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、空気雰囲気において、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200〜300℃、温度保持時間を好ましくは0.5〜24時間、より好ましくは5〜20時間とする。

[0067] 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^{-8} ～ 10^{-12} 気圧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。

[0068] 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1200～1360℃、さらに好ましくは1200～1340℃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。

[0069] 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、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。

[0070] 還元性雰囲気中で焼成した場合、積層誘電体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。

[0071] アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-10} 気圧以上、特に 10^{-7} ～ 10^{-6} 気圧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。

[0072] 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。

- [0073] 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ー20時間、より好ましくは6ー10時間、冷却速度を好ましくは50ー500℃／時間、より好ましくは100ー300℃／時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、例えば、加湿したN₂ガス等を用いることが好ましい。
- [0074] 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ー75℃程度が好ましい。
- [0075] 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。
- [0076] 上記のようにして得られた積層誘電体素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラスト等により端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷又は転写して焼成し、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ー800℃にて10分間ー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。このようにして製造された本発明の積層型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等実装され、各種電子機器等に使用される。
- [0077] 以上本発明の積層型セラミックコンデンサ及びその製造方法について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

実施例

[0078] 以下の実験例により本発明を詳細に説明する。但し、本発明は、以下の記載内容に限定されるものではない。

[0079] (実験1)

先ず、誘電体材料を作製するための出発原料として、それぞれの平均粒径が0.1〜1 μm に含まれる主成分原料(BaTiO_3)及び第1〜第7副成分原料を用意した。特に BaTiO_3 については、原料粉末の平均粒径が約0.1〜0.33 μm であり且つ N_2 吸着法を用いて測定された比表面積が3〜8.5の範囲のもの、具体的には固相法で合成した比表面積が2.7, 3.5, 3.8, 4.1, 4.4, 4.8, 5.0, 5.4, 6.0, 7.0, 7.7, 8.5の12種類の BaTiO_3 粉末を使用した。なお、比表面積が前記範囲となる BaTiO_3 は、固相法に限らず、一般的な液相合成によっても得ることができる。

[0080] MgO 及び MnO の原料には炭酸塩(第1副成分: MgCO_3 、第7副成分: MnCO_3)を用い、他の原料には酸化物(第2副成分:($\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}$) SiO_3 、第3副成分: V_2O_5 、第4副成分: Yb_2O_3 、第5副成分: CaZrO_3 、第6副成分: Y_2O_3)を用いた。なお、第2副成分である($\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}$) SiO_3 は、 BaCO_3 、 CaCO_3 及び SiO_2 をボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、1150℃で空気中で焼成し、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。また、第5副成分である CaZrO_3 は、 CaCO_3 及び ZrO_2 をボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、1150℃で空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより24時間湿式粉砕することにより製造した。

[0081] 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、第1副成分としての MgCO_3 を1.1モル、第2副成分としての($\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}$) SiO_3 を2.5モル、第3副成分としての V_2O_5 を0.06モル、第4副成分としての Yb_2O_3 を2.00モル、第5副成分としての CaZrO_3 を2.00モル、第6副成分としての Y_2O_3 を3.00モル、第7副成分としての MnCO_3 を0.3モル配合して、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。

[0082] このようにして得られた乾燥後の誘電体原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、塩化メチレン40重量部と、酢酸エチル20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てペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

- [0083] 次いで、平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ 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92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てペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。
- [0084] 次いで、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ のCu粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)35重量部及びブチルカルビトール7重量部とを混練してペースト化し、外部電極用ペーストを得た。
- [0085] 次いで、上記誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上に、厚さ $4.5\ \mu\text{m}$ の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のち、PETフィルムからグリーンシートを剥離した。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。内部電極を有するシートの積層数は4層とした。
- [0086] 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、焼成及びアニールを行って、積層セラミック焼成体を得た。脱バインダ処理は、昇温時間 $15^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 280°C 、保持時間8時間、空気雰囲気で行った。また、焼成は、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 $1270\sim 1320^\circ\text{C}$ 、保持時間2時間、冷却速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、加湿した $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス雰囲気(酸素分圧は 10^{-11} 気圧)の条件で行った。アニールは、保持温度 900°C 、温度保持時間9時間、冷却速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、加湿した N_2 ガス雰囲気(酸素分圧は 10^{-7} 気圧)の条件で行った。なお、焼成の際の雰囲気ガスの加湿には、水温を 20°C としたウェッターを用い、アニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を 30°C としたウェッターを用いた。
- [0087] 次いで、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のち、外部電極用ペーストを端面に転写し、加湿した $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 雰囲気中において、 800°C にて10分間焼成して外部電極を形成して積層型セラミックコンデンサのサンプルを得た。
- [0088] このようにして、誘電体層を構成する誘電体粒子の平均粒径が表1に記載のものとなった積層型セラミックコンデンサのサンプルを作製した。このときの誘電体粒子の平均粒径は、本願においてはコード法により求めたコード長を1.5倍したものを粒径と定義し、測定された相当数(例えば300個)の粒径データの平均値で表した。また、

誘電体粒子のD100-D50値は、積層セラミック焼成体を研磨して厚さ方向の断面をとり、この断面を化学エッチングもしくは熱エッチングして結晶粒子が観察できるようにしてからSEM(走査型電子顕微鏡)写真を撮り、この写真を画像処理して300個の結晶粒子についての円相当径を算出し、これらの円相当径の累積度数分布から求めた最大粒径(D100)と平均粒径(D50)との差で表した。なお、この実験例においては、300個の結晶粒子についての粒径データから平均粒径や誘電体粒子のD100-D50値を求めているが、求める粒径データの数はずしも300個である必要はなく、それ以外の数であっても構わない。

[0089] 得られた各サンプルのサイズは、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、誘電体層の1層当たりの厚さは3.5 μ mであり、内部電極層の1層当たりの厚さは1.0 μ mであった。また、得られた積層型セラミックコンデンサのサンプルは、還元雰囲気での焼成においても還元されることがなく、また内部電極として使用したニッケルもIR不良が生じる程度の酸化はみられなかった。

[0090] (各特性の評価方法と結果)

作製された積層型セラミックコンデンサのサンプルについて、容量温度特性、容量の経時変化特性、Tcバイアス特性、及び平均寿命を評価した。

[0091] (i)容量温度特性は、得られたコンデンサのサンプルに対し、-55～150℃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(%)を測定することにより評価した。静電容量の測定にはLCRメータを用い、周波数1kHz・入力信号レベル1Vrmsの条件下で測定した。測定結果に対しては、X8R特性(-55～150℃、 $\Delta C = \pm 15\%$ 以内)を満足するか否かで評価し、満足するものを○、満足しないものを×とした。その結果を表1と図3に示した。

[0092] 表1及び図3の結果から明らかなように、誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径が0.20 μ m～0.582 μ mの範囲内で静電容量の変化率が15%以内になっており、X8R特性を満たしているのが確認された。

[0093] (ii)容量の経時変化特性は、得られたコンデンサのサンプルに対し、85℃の温度環境下で7.0V/ μ mの直流電圧を印加した際の、1000時間経過前後の静電容量の変化率(%)を測定することにより評価した。静電容量の測定にはLCRメータを用

い、1000時間前後のサンプルを周波数1kHz・入力信号レベル1Vrmsの条件下で測定し、その結果を表1及び図4に示した。測定結果に対しては、1000時間前後の静電容量の変化率が10%以内となるか否かで評価した。

[0094] 表1及び図4の結果から明らかなように、誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径が $0.18\mu\text{m}$ 〜 $0.55\mu\text{m}$ の範囲内で容量変化率(1000時間前後)が10%以内になっているのが確認された。

[0095] (iii)Tcバイアス特性は、得られたコンデンサのサンプルに対し、 -55°C 〜 $+150^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で、 $7.0\text{V}/\mu\text{m}$ の直流電圧を印加した際の静電容量の変化率(%)を測定することにより評価した。静電容量の測定にはLCRメータを用い、周波数1kHz・入力信号レベル1Vrmsの条件下で測定した。測定結果に対しては、静電容量の変化率が40%以内となるか否かで評価した。

[0096] 表1及び図5の結果から明らかなように、誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径が $0.18\mu\text{m}$ 〜 $0.38\mu\text{m}$ の範囲内で容量変化率が40%以内になっているのが確認された。また、このTcバイアス特性について、D100-D50値との関係について調べた結果を図6に示した。図6の結果から明らかなように、D100-D50値が $0.4\mu\text{m}$ 以下の場合に、容量変化率が40%以内になっているのが確認された。

[0097] なお、こうした結果は、誘電体粒子が小さくそのバラツキが小さいほどTcバイアス特性に優れることを示しているが、その理由については、粒子径の揃った小さい誘電体粒子で誘電体層が構成されることにより強誘電性が低減することに依存したものであると考えられる。

[0098] (iv)平均寿命は、得られたコンデンサのサンプル計12個に対し、 200°C の温度条件下で、 $15.0\text{V}/\mu\text{m}$ の直流電圧を印加した際に、抵抗が1桁変化するまでの時間で評価する加速試験を行い、その平均値(平均寿命時間)を基に評価した。抵抗値は、コンデンサの漏れ電流から計算して求めた。なお、この加速試験の結果は、得られた平均寿命時間が1.5時間以上であれば、積層型セラミックコンデンサとして十分な信頼性を有するものとして評価される。

[0099] 表1及び図7の結果から明らかなように、この実験で得られたサンプルはいずれも1.5時間以上の平均寿命を示しており、積層型セラミックコンデンサとして十分な信頼

性を有している。

[0100] [表1]

【表 1】

No.	BaTiO ₃ 粒子 の比表面積	焼成温度 (°C)	誘電体粒子の 平均粒径 (μ m)	D100-D50 値 (μ m)	容量温度特性		経時変化 変化率 (%)	Tc ハイステリ 変化率 (%)	平均寿命 (時間)
					変化率 (%)	X8R			
1	2.7	1320	0.582	0.880	-4.0	○	-11.1	-51.7	8
2	3.5	1300	0.550	0.720	-4.5	○	-10.0	-49.0	10
3	3.8	1300	0.490	0.680	-4.7	○	-9.0	-47.0	11
4	4.1	1300	0.424	0.640	-5.0	○	-7.5	-46.0	14
5	4.4	1300	0.392	0.520	-6.7	○	-7.0	-44.0	18
6	4.8	1300	0.350	0.440	-6.9	○	-6.9	-40.0	19
7	5.0	1300	0.312	0.400	-7.2	○	-6.7	-37.9	20
8	5.4	1300	0.287	0.260	-8.9	○	-6.0	-35.0	25
9	6.0	1300	0.276	0.180	-10.0	○	-5.8	-33.0	30
10	7.0	1280	0.250	0.156	-13.5	○	-5.6	-32.0	36
11	7.7	1280	0.200	0.124	-15.0	○	-5.4	-30.5	42
12	8.5	1270	0.180	0.120	-16.0	×	-5.3	-30.0	45

注) BCG は、焼結助剤として作用する第 2 副成分である (Ba_{0.6}Ca_{0.4}) SiO₃ の略である。

[0101] (v) 以上の結果から明らかなように、誘電体層を構成する誘電体粒子の平均粒子

径が異なるサンプルで各特性を評価した結果、誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径が $0.20\mu\text{m}$ 以上 $0.55\mu\text{m}$ 以下の範囲でX8R特性を満たすと共に、容量の経時変化が10%以内となった。また、誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)の平均粒径が $0.20\mu\text{m}$ 以上 $0.35\mu\text{m}$ 以下の範囲でX8R特性を満たすと共に、容量の経時変化が10%以内で、 T_c バイアス時の容量変化率が40%以内となった。また、誘電体層を構成する誘電体粒子(焼結後の誘電体粒子)のD100-D50値が $0.4\mu\text{m}$ 以下で、 T_c バイアス時の容量変化率が40%以内となった。

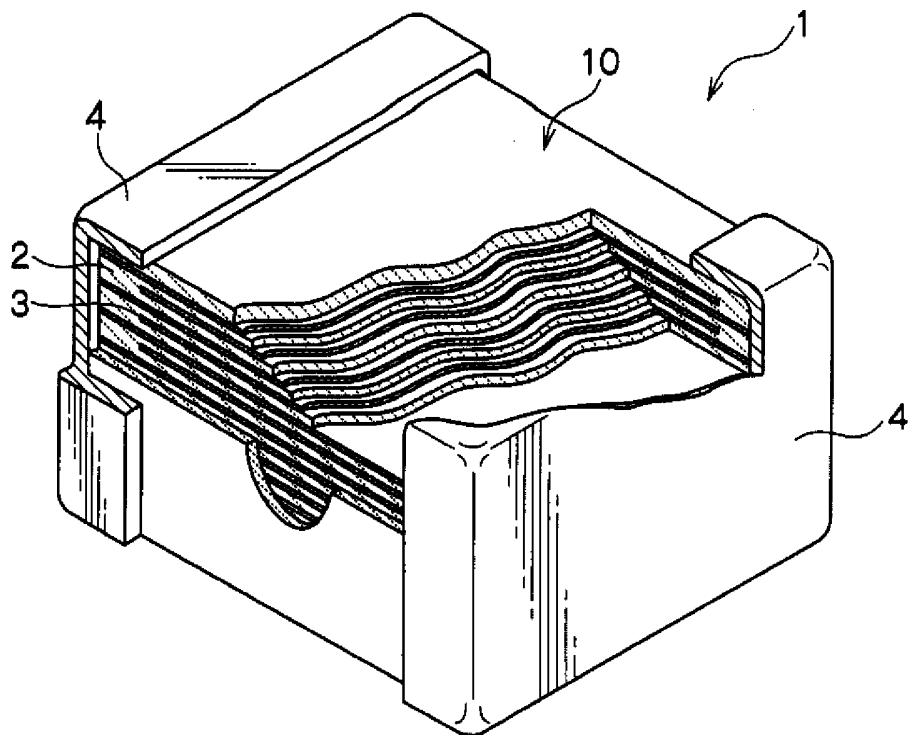
産業上の利用可能性

- [0102] 本発明の積層型セラミックコンデンサは、容量温度特性がEIA規格のX8R特性($-55\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足すると共に、容量の経時変化が小さくなり、 T_c バイアス特性に優れたものとなるので、一般的な電子機器の他、特に厳しい使用環境下で使用される自動車搭載用の各種電子装置において、好ましく用いられる。

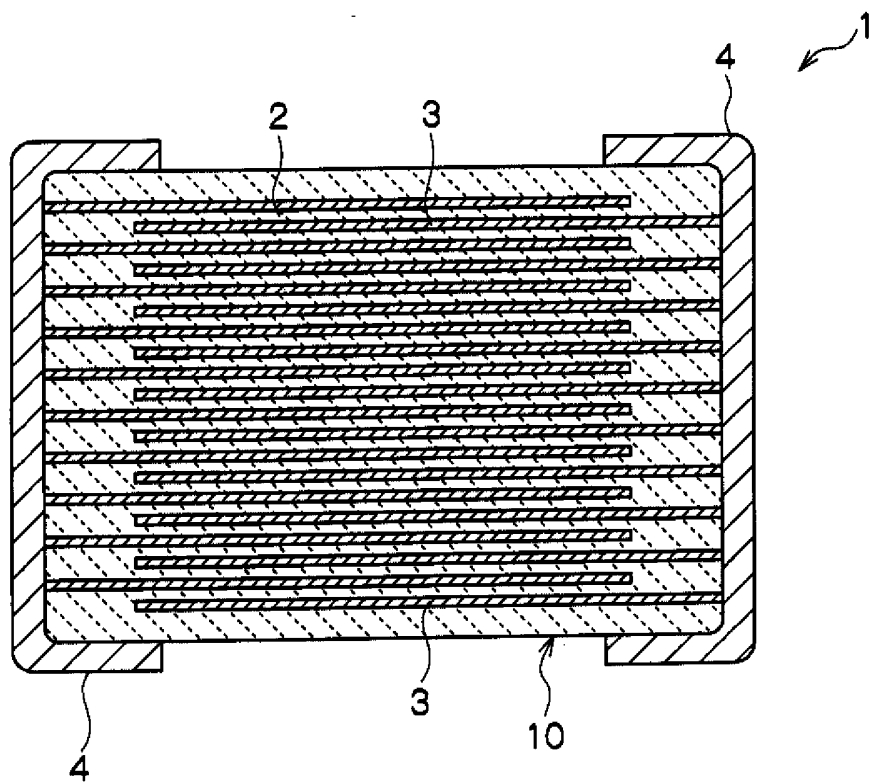
請求の範囲

- [1] チタン酸バリウムを含む主成分と、酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)及び酸化ストロンチウム(SrO)から選択される少なくとも1種からなる第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化モリブデン(MoO_3)及び酸化タングステン(WO_3)から選択される少なくとも1種からなる第3副成分と、R1の酸化物(但し、R1はSc、Er、Tm、Yb及びLuから選択される少なくとも1種)からなる第4副成分と、 $CaZrO_3$ 又は $CaO+ZrO_2$ からなる第5副成分と、R2酸化物(但し、R2はY、Dy、Ho、Tb、Gd及びEuから選択される少なくとも1種)からなる第6副成分とを少なくとも有し、前記チタン酸バリウム100モルに対する前記各副成分の比率が、第1副成分:0.1〜3モル、第2副成分:2〜10モル、第3副成分:0.01〜0.5モル、第4副成分:0.5〜7モル(但し、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である)、第5副成分:0を超え5モル以下、第6副成分:0を超え9モル以下である誘電体磁器組成物の結晶粒子で構成された焼結体からなる誘電体層と、内部電極層とが交互に積層された積層体を有する積層型セラミックコンデンサであって、前記誘電体層を構成する前記結晶粒子の平均粒径が $0.2\mu m$ 以上 $0.55\mu m$ 以下であることを特徴とする積層型セラミックコンデンサ。
- [2] 酸化マンガン(MnO)又は酸化クロム(Cr_2O_3)からなる第7副成分をさらに含有し、前記チタン酸バリウム100モルに対する第7副成分の比率が0.01〜0.5モルであることを特徴とする請求項1に記載の積層型セラミックコンデンサ。
- [3] 前記誘電体層を構成する前記結晶粒子の平均粒径が $0.2\mu m$ 以上 $0.35\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の積層型セラミックコンデンサ。
- [4] 前記誘電体層を構成する前記結晶粒子の最大粒径(D100)と平均粒径(D50)との差(D100-D50)が $0.4\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の積層型セラミックコンデンサ。

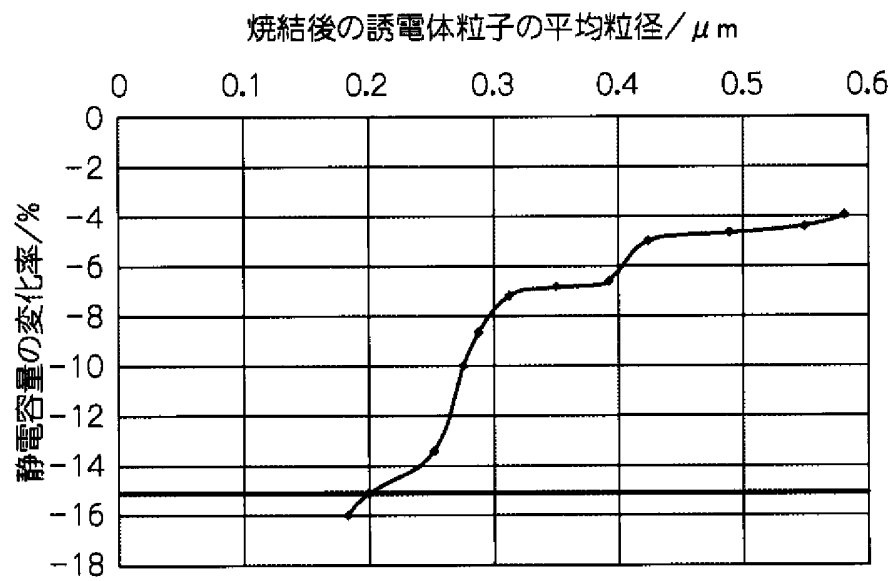
[図1]



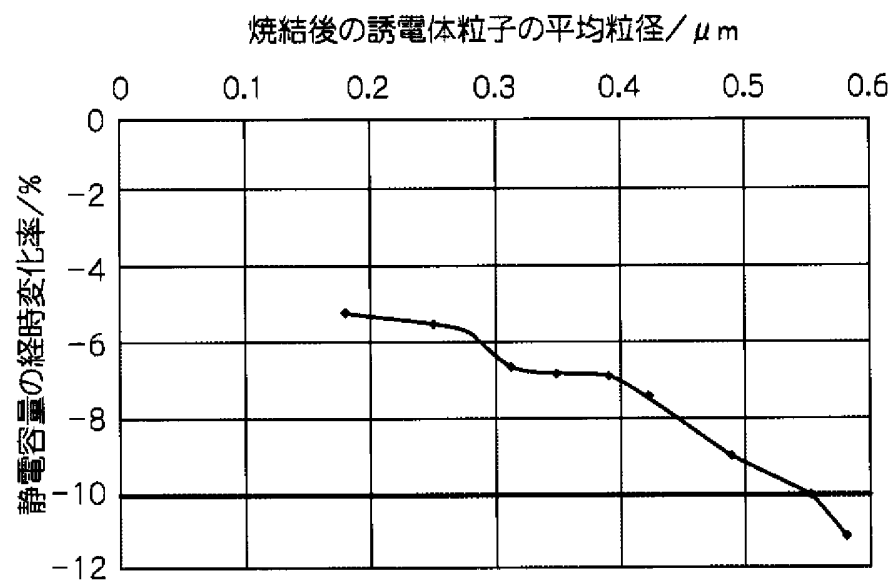
[図2]



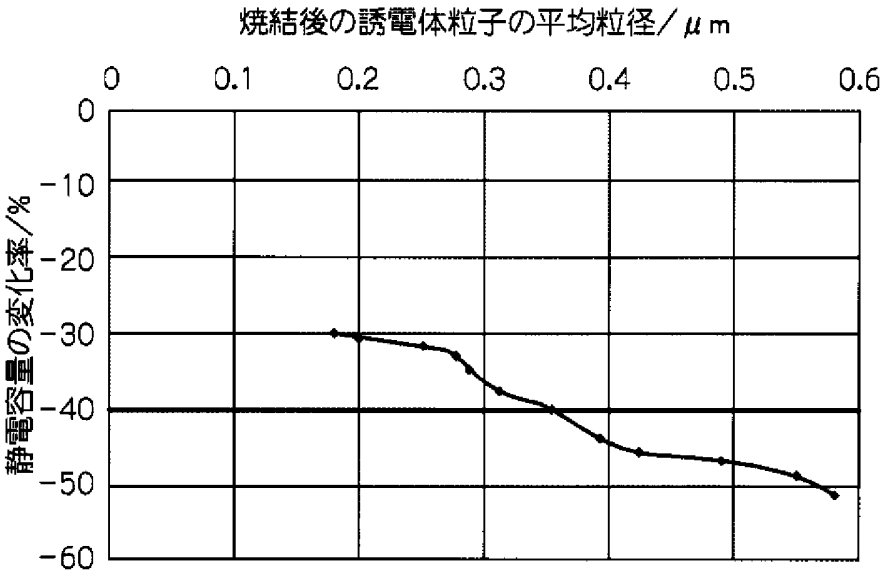
[図3]



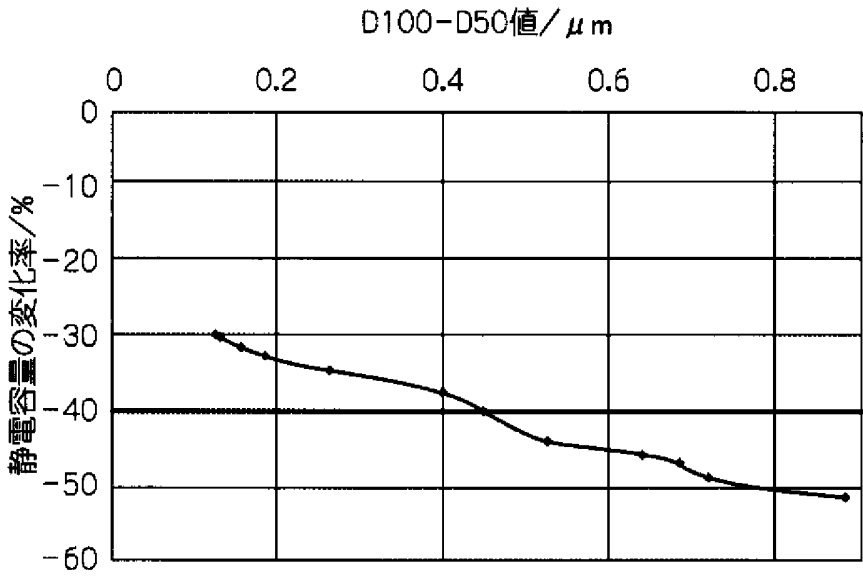
[図4]



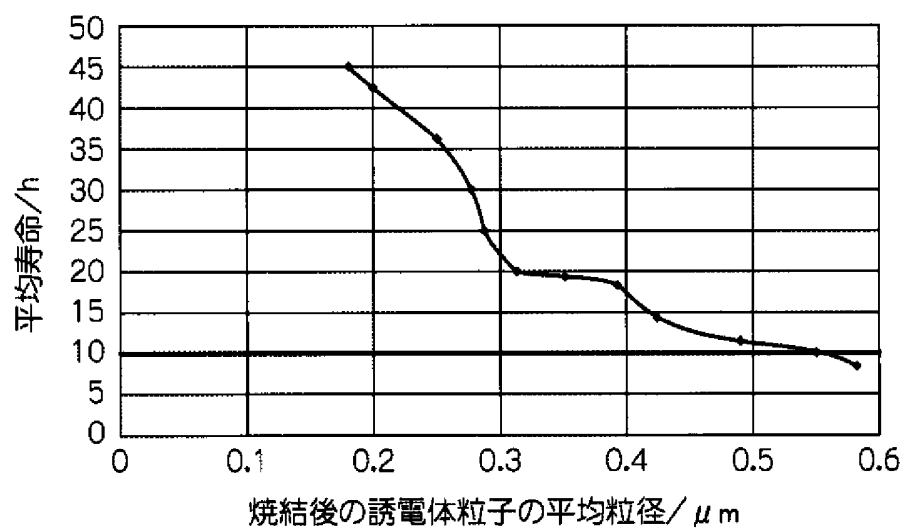
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C04B35/46, H01B3/12, H01G4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C04B35/46, H01B3/12, H01G4/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3348081 B (TDK Corp.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims; Par. No. [0051] & US 6403513 B1 & EP 1094477 A2	1-3 4
Y	JP 11-251173 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 17 September, 1999 (17.09.99), Par. Nos. [0056] to [0075] & US 6270906 B1 & DE 19909300 A & CN 1227957 A	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2005 (11.05.05)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B 35/46 H01B 3/12 H01G 4/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B 35/46 H01B 3/12 H01G 4/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 3348081 B (ティーディーケイ株式会社) 2002. 09. 06, 特許請求の範囲, 段落【0051】 & US 6403513 B1 & EP 1094477 A2	1-3 4
Y	J P 11-251173 A (株式会社村田製作所) 1999. 09. 17, 段落【0056】-【0075】 & US 6270906 B1 & DE 19909300 A & CN 1227957 A	4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 2005

国際調査報告の発送日

24. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

5R

3387