

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4983799号
(P4983799)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 G 4/232 (2006.01) H O 1 G 4/12 3 5 2
 H O 1 G 4/12 3 6 1

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2008-535378 (P2008-535378)
 (86) (22) 出願日 平成19年9月20日(2007.9.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/068240
 (87) 国際公開番号 W02008/035727
 (87) 国際公開日 平成20年3月27日(2008.3.27)
 審査請求日 平成21年2月26日(2009.2.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-257603 (P2006-257603)
 (32) 優先日 平成18年9月22日(2006.9.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006231
 株式会社村田製作所
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 (74) 代理人 100085143
 弁理士 小柴 雅昭
 (72) 発明者 草野 満洋
 日本国京都府長岡京市東神足1丁目10番
 1号 株式会社村田製作所内
 (72) 発明者 永元 才規
 日本国京都府長岡京市東神足1丁目10番
 1号 株式会社村田製作所内
 審査官 竹口 泰裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のセラミック層が積層されてなる、セラミック積層体と、
 前記セラミック積層体の内部において、前記セラミック層間の特定の界面に沿って形成された、内部電極と、
 前記セラミック積層体の外表面上に形成されかつ前記内部電極の特定のものと電気的に接続された、外部電極と
 を備え、

前記内部電極は、NiまたはNi合金を含み、

前記外部電極は、前記セラミック積層体および前記内部電極の特定のものと接する抵抗電極層を備え、

前記抵抗電極層は、前記NiまたはNi合金と反応する複合酸化物を26~79重量%の割合で、ガラス成分を20~56重量%の割合で、および、前記NiまたはNi合金と反応する金属を1~18重量%の割合で、それぞれ含有し、

前記NiまたはNi合金と反応する金属は、Niおよび/またはCuである、
 積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】

前記NiまたはNi合金と反応する複合酸化物は、In-Sn複合酸化物である、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】

複数のセラミック層が積層されてなる、セラミック積層体と、
前記セラミック積層体の内部において、前記セラミック層間の特定の界面に沿って形成された、内部電極と、

前記セラミック積層体の外表面上に形成されかつ前記内部電極の特定のものと電氣的に接続された、外部電極と
を備え、

前記内部電極は、NiまたはNi合金を含み、

前記外部電極は、前記セラミック積層体および前記内部電極の特定のものと接する導通層と、前記導通層の外面に接する抵抗電極層とを備え、

前記導通層は、前記NiまたはNi合金と反応する金属を主成分とし、

前記抵抗電極層は、前記NiまたはNi合金と反応する複合酸化物を26～79重量%の割合で、ガラス成分を20～56重量%の割合で、および、前記NiまたはNi合金と反応する金属を1～18重量%の割合で、それぞれ含有し、

前記抵抗電極層における前記NiまたはNi合金と反応する金属は、Niおよび/またはCuである、
積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】

前記導通層の前記主成分となる金属は、Niおよび/またはCuである、請求項3に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】

前記NiまたはNi合金と反応する複合酸化物は、In-Sn複合酸化物である、請求項3または4に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】

前記外部電極は、前記抵抗電極層の外面に接するように、焼付けにより形成される外側電極層をさらに備え、前記外側電極層は、前記抵抗電極層に含まれる前記ガラス成分のガラス軟化点より30低い温度以上のガラス軟化点を有するガラス成分を含む、請求項1または3に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項7】

前記外側電極層に含まれる前記ガラス成分は、前記抵抗電極層に含まれる前記ガラス成分と同一組成系である、請求項6に記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、積層セラミックコンデンサに関するもので、特に、抵抗素子としての機能をも与えられた外部電極を備えることによって、CR複合電子部品となる積層セラミックコンデンサに関するものである。

【背景技術】

【0002】

CPU周辺においてデカップリング用途で積層セラミックコンデンサを用いる場合、積層セラミックコンデンサの等価直列抵抗(ESR)が低すぎるため、回路上で並列共振による発振が生じ、インピーダンスの増大が生じるという問題がある。そのため、これらの用途に向けられる積層セラミックコンデンサでは、数10～数1000mにESRを制御したいという要望がある。この要望に応え得るものとして、積層セラミックコンデンサに備える外部電極に、抵抗素子としての機能をも与えたものが提案されている。

【0003】

たとえば、特開平11-54368号公報(特許文献1)では、外部電極において導電材の主組成にCuおよび/またはNiを含有させながらも、外部電極の比抵抗を $6.9 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ 以上とした、CR複合電子部品としての積層セラミックコンデンサが記載されている。

【0004】

10

20

30

40

50

次に、特開2001-223132号公報(特許文献2)では、外部電極を、難酸化性金属からなる第1の導電層と、その上に形成されかつ導電性酸化物と絶縁性酸化物とを混合したものからなる第2の導電層と、その上に形成されかつ難酸化性金属からなる第3の導電層との3層構造をもって形成し、それによって、ESRを高めることが記載されている。

【0005】

次に、国際公開第2006/022258号パンフレット(特許文献3)では、NiまたはNi合金を含む内部電極を備える積層セラミックコンデンサにおいて、外部電極が、NiまたはNi合金と反応する複合酸化物とガラス成分とを含む導電層を備えることが記載されている。また、上記複合酸化物として、好ましくは、In-Sn複合酸化物が用いられることが記載されている。

10

【0006】

しかしながら、上述した特許文献1ないし3の各々に記載の技術には、次のような解決されるべき課題がある。

【0007】

特許文献1に記載の技術では、外部電極がCuおよび/またはNiといった導電性金属を主成分としているので、Cuおよび/またはNiが焼結し、金属伝導が主となるため、十分な抵抗(ESR)を得ることは困難である。また、異種金属を添加し、合金化することで、抵抗値を増大させることも記載されているが、このような合金化による抵抗値の増大は、 $10^{-6} \cdot \text{cm}$ から $10^{-4} \sim 10^{-5} \cdot \text{cm}$ 程度のものである。これは、たと

20

【0008】

これに対して、特許文献2に記載の技術では、外部電極における第2の導電層が、たとえば、酸化ルテニウム、酸化ルテニウム化合物または黒鉛を主成分とするものであるので、十分な抵抗を得ることができる。しかしながら、特許文献2に記載の技術では、外部電極における第1および第3の導電層を構成する難酸化性金属として、たとえば、Pd、Ag、Pt、Au、Rh、IrおよびRuから選ばれる少なくとも1種といった高価な金属が用いられるため、第1および第3の導電層のための材料コストが高くなってしまいう問題がある。また、特許文献2に記載の技術では、外部電極が3層構造であるばかりでなく、第1ないし第3の導電層の各々が焼付けによって形成される厚膜からなるものであるため、外部電極全体としての厚みが増大し、部品の小型化を阻害するという問題もある。

30

【0009】

上述した特許文献1および2の各々に記載の技術において遭遇した問題は、特許文献3に記載の技術によって解決することができる。簡単に言えば、特許文献3に記載の技術によれば、十分な抵抗を得ることができ、3層構造を必要とせず、さらに、高価な金属を用いる必要がない。

【0010】

しかしながら、特許文献3に記載される技術では、外部電極に備える、たとえばIn-Sn複合酸化物のようなNiまたはNi合金と反応する複合酸化物とガラス成分とを含む導電層について、その耐候性や内部電極との接合強度が十分とは言えず、熱衝撃やたわみなどに対し、良好な接合状態を十分に維持することが困難である。また、特許文献3では、外部電極が与える抵抗を制御するため、Agを添加することが開示されているが、Agは内部電極に含まれるNiと固溶域をほとんど有しておらず、そのため、Agの増大に伴い、内部電極との接合性が低下するという問題もある。これらの内部電極との良好な接合が阻害されるという問題は、積層セラミックコンデンサが与える静電容量の低下をもたらすことになる。

40

【特許文献1】特開平11-54368号公報

50

【特許文献2】特開2001-223132号公報

【特許文献3】国際公開第2006/022258号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る外部電極を備える積層セラミックコンデンサを提供しようとすることである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

この発明は、複数のセラミック層が積層されてなる、セラミック積層体と、セラミック積層体の内部において、セラミック層間の特定の界面に沿って形成された、内部電極と、セラミック積層体の外表面上に形成されかつ内部電極の特定のものと電気的に接続された、外部電極とを備え、内部電極が、NiまたはNi合金を含んでいる、積層セラミックコンデンサに向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、次のような構成を備えることを特徴としている。

10

【0013】

すなわち、この発明の第1の局面では、外部電極は、セラミック積層体および内部電極の特定のものと接する抵抗電極層を備える。抵抗電極層は、NiまたはNi合金と反応する複合酸化物と、ガラス成分と、NiまたはNi合金と反応する金属とを含有する。そして、この抵抗電極層において、上記複合酸化物は、26～79重量%の割合で、上記ガラス成分は20～56重量%の割合、および、上記金属は1～18重量%の割合で含有される。また、上記NiまたはNi合金と反応する金属は、Niおよび/またはCuである。

20

【0015】

上記NiまたはNi合金と反応する複合酸化物は、In-Sn複合酸化物であることが好ましい。

【0016】

この発明の第2の局面では、外部電極は、セラミック積層体および内部電極の特定のものと接する導通層と、導通層の外面に接する抵抗電極層とを備える。導通層は、NiまたはNi合金と反応する金属を主成分とし、抵抗電極層は、前述した第1の局面の場合と同様、NiまたはNi合金と反応する複合酸化物を26～79重量%の割合で、ガラス成分を20～56重量%の割合で、および、NiまたはNi合金と反応する金属を1～18重量%の割合で、それぞれ含有する。また、抵抗電極層における上記NiまたはNi合金と反応する金属は、Niおよび/またはCuである。

30

【0017】

この第2の局面において、導通層の主成分となる金属は、Niおよび/またはCuであることが好ましい。

【0018】

また、第1の局面の場合と同様、第2の局面においても、NiまたはNi合金と反応する複合酸化物は、In-Sn複合酸化物であることが好ましい。

【0019】

この発明において、外部電極には、抵抗電極層の外面に接するように、外側電極層が焼付けにより形成されてもよい。この場合、外側電極層は、抵抗電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点より30℃低い温度以上のガラス軟化点を有するガラス成分を含むことが好ましい。特に、外側電極層に含まれるガラス成分が、抵抗電極層に含まれるガラス成分と同一組成系であることが、より好ましい。なお、ガラス成分に関して、「同一組成系」とは、主なガラス構成材料が同一であることを言う。

40

【発明の効果】

【0020】

この発明によれば、第1の局面では、内部電極と接する抵抗電極層に含まれる、NiまたはNi合金と反応する複合酸化物の一部が、NiまたはNi合金と反応（固溶または化

50

合物を形成)する金属としてのNiおよび/またはCuによって置換されていることになるので、NiまたはNi合金を含む内部電極との間で十分な接合性を得ることができ、また、耐候性を高めることができる。

【0021】

また、第2の局面では、内部電極と接するように、NiまたはNi合金と反応する金属を主成分とする導通層を形成した上で、この導通層の外面に接するように、NiまたはNi合金と反応する金属としてのNiおよび/またはCuを含有する抵抗電極層が形成されているので、導通層は、内部電極に対しても、抵抗電極層に対しても、良好な接合性を与えることができ、そのため、より強固な接合状態を得ることができ、かつ、より高い耐候性を得ることができる。また、導通層の存在のため、内部電極の積層数や露出度合いにかかわらず、安定したESRを得ることができる。

10

【0022】

第2の局面では、さらに導通層の主成分となる金属として、Niおよび/またはCuが用いられると、より強固な接合状態を得ることができ、耐候性をより向上させることができる。

【0023】

この発明において、抵抗電極層に含まれる、NiまたはNi合金と反応する複合酸化物として、In-Sn複合酸化物が用いられると、より強固な接合状態を得ることができる。

【0024】

この発明において、外部電極に、抵抗電極層の外面に接するように、外側電極層が焼付けにより形成されるとき、この外側電極層が、抵抗電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点より30 低い温度以上のガラス軟化点を有するガラス成分を含んでいると、外側電極層の形成による抵抗値の変動を抑制することができ、積層セラミックコンデンサの抵抗値を安定なものとすることができる。特に、外側電極層に含まれるガラス成分が、抵抗電極層に含まれるガラス成分と同一組成系であると、積層セラミックコンデンサの抵抗値をより安定なものとするすることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】この発明の第1の実施形態による積層セラミックコンデンサ1を、積層方向に向く断面をもって図解的に示す正面図である。

30

【図2】この発明の第2の実施形態による積層セラミックコンデンサ11を、積層方向に向く断面をもって図解的に示す正面図である。

【図3】この発明の第3の実施形態による積層セラミックコンデンサ21を、積層方向に向く断面をもって図解的に示す正面図である。

【図4】この発明の第4の実施形態による積層セラミックコンデンサ31を、積層方向に向く断面をもって図解的に示す正面図である。

【図5】この発明が適用され得る積層セラミックコンデンサの第1の典型例を示す平面図である。

【図6】この発明が適用され得る積層セラミックコンデンサの第2の典型例を示す平面図である。

40

【符号の説明】

【0026】

- 1, 11, 21, 31, 1a, 1b 積層セラミックコンデンサ
- 2 セラミック層
- 3 セラミック積層体
- 4, 5 内部電極
- 6, 7 外部電極
- 8 抵抗電極層
- 12 外側電極層

50

2 2 導通層

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

図1は、この発明の第1の実施形態による積層セラミックコンデンサ1を示している。

【0028】

積層セラミックコンデンサ1は、誘電体セラミックからなる複数のセラミック層2が積層されてなる、直方体状のセラミック積層体3を備えている。セラミック積層体3の内部には、セラミック層2間の特定の界面に沿って内部電極4および5が形成されている。内部電極4および5は、導電成分としてNiまたはNi合金を含んでいる。内部電極4と内部電極5とは、交互に配置され、かつ、間にセラミック層2を介在させた状態で互いに向向しており、それによって、静電容量を形成している。

10

【0029】

セラミック積層体3の外表面上であって、相対向する端部上には、外部電極6および7が形成されている。一方の外部電極6は内部電極4と電氣的に接続され、他方の外部電極7は内部電極5と電氣的に接続される。

【0030】

このような積層セラミックコンデンサ1において、外部電極6および7の各々は、セラミック積層体3に接するとともに内部電極4および5のいずれかと接する抵抗電極層8と、その上に形成される金属めっき層9とを備えている。

【0031】

抵抗電極層8は、外部電極6および7に対して抵抗素子としての機能をも与えるためのものであり、内部電極4および5に含まれるNiまたはNi合金と反応する複合酸化物と、ガラス成分と、NiまたはNi合金と反応する金属とを含有している。上記NiまたはNi合金と反応する複合酸化物は、所定の抵抗値を有する導電成分である。上記ガラス成分は、電気絶縁成分である。上記NiまたはNi合金と反応する金属は、この発明の特徴となるもので、NiまたはNi合金を含む内部電極4および5との接合性を向上させるように作用する。

20

【0032】

NiまたはNi合金と反応する複合酸化物としては、好ましくは、In-Sn複合酸化物が用いられる。このIn-Sn複合酸化物は、通常、In₂O₃に対し、SnO₂を1~20重量%程度固溶させて合成される。ここで、SnO₂の比率が上記範囲を下回ると、In-Sn複合酸化物の導電性が低下し、他方、上記範囲を上回ると、SnO₂を固溶させるために必要な熱処理が高温・長時間となるため、粒成長が進み、粉末として用いるには長時間の粉砕加工を必要とする。

30

【0033】

なお、NiまたはNi合金と反応する複合酸化物としてIn-Sn複合酸化物が用いられる場合、抵抗電極層8は、In-Sn複合酸化物粉末とガラスフリットとNiまたはNi合金と反応する金属の粉末と有機バインダを含む有機ビヒクルとを混練して得られたペーストを、セラミック積層体3の端部上に塗布し、たとえばN₂雰囲気中で焼き付けることによって形成される。この場合、予め合成されたIn-Sn複合酸化物粉末に代えて、In₂O₃粉末およびSnO₂粉末を個々に含むペーストを用いると、700程度の温度では両者の固溶はほとんど進まず、十分な導電性を得ることはできない。そのため、In-Sn複合酸化物としては、予め高温で熱処理して十分に固溶したものが用いられる。

40

【0034】

In-Sn複合酸化物の場合、そこに含まれるSnがNiまたはNi合金と反応する。このような複合酸化物としては、In-Sn複合酸化物のほか、たとえば、La-Cu複合酸化物またはSr-Fe複合酸化物を用いることもできる。La-Cu複合酸化物の場合にはCuが、また、Sr-Fe複合酸化物の場合にはFeが、それぞれ、NiまたはNi合金と反応する。

【0035】

50

抵抗電極層 8 に含有される Ni または Ni 合金と反応する金属としては、たとえば、Ni、Cu、Fe などがあるが、この発明では、Ni および / または Cu が用いられる。ここで、Ni または Ni 合金と反応する金属とは、Ni または Ni 合金と固溶または化合物形成する金属のことである。

【0036】

抵抗電極層 8 における各成分の含有率に関して、Ni または Ni 合金と反応する複合酸化物は、26 ~ 79 重量%の割合、好ましくは、55 ~ 60 重量%の割合で含有され、ガラス成分は、20 ~ 56 重量%の割合、好ましくは、40 ~ 45 重量%の割合で含有され、Ni または Ni 合金と反応する金属は、1 ~ 18 重量%の割合で含有される。

【0037】

上記のガラス成分の含有量については、これが 20 重量%より少ないと、複合酸化物粉末間の接合性が悪く、抵抗電極層 8 の欠落が生じ、これが 56 重量%を超えると、焼成過程でガラス流動が生じ、抵抗電極層 8 の形状を維持できなくなる。また、ガラス成分は電気絶縁成分として機能するものであるため、その含有量を上記の範囲内で変えることによって、抵抗電極層 8 の抵抗値を調整することができ、結果として、積層セラミックコンデンサ 1 の ESR を調整することができる。

【0038】

金属めっき層 9 は、必要に応じて形成されるもので、詳細には図示しないが、下地としての Ni めっき層とその上に形成される Sn または はんだめっき層とを備えることが好ましい。

【0039】

以上のような積層セラミックコンデンサ 1 において、抵抗電極層 8 は、そこに含まれる In - Sn 複合酸化物のような複合酸化物が十分な耐還元性を有しているため、N₂ 雰囲気のような中性ないしは還元性雰囲気中での焼付けが可能である。また、この焼付け工程において、抵抗電極層 8 が In - Sn 複合酸化物を含んでいる場合には、内部電極 4 および 5 に含まれる Ni または Ni 合金との間で Ni - Sn 金属間化合物が生成され、La - Cu 複合酸化物を含んでいる場合には、Ni - Cu 金属間化合物が生成され、Sr - Fe 複合酸化物を含んでいる場合には、Ni - Fe 金属間化合物が生成される。これらの金属間化合物は、抵抗電極層 8 と内部電極 4 および 5 との間で信頼性の高い電氣的接続状態を確保するように作用する。

【0040】

抵抗電極層 8 には、上述した複合酸化物に加えて、Ni または Ni 合金と反応する金属が含まれている。この金属は、抵抗電極層 8 と内部電極 4 および 5 との間でより強固な接合状態を与え、かつ、耐候性を向上させるように作用する。

【0041】

上述の Ni または Ni 合金と反応する金属は、抵抗電極層 8 において 1 ~ 18 重量%含有される。含有量が 1 重量%より少ないと、前記金属を含ませることによる上述の効果の発現が十分でなくなり、他方、18 重量%を超えると、Ni または Ni 合金と反応する金属による金属伝導が主になり、前記複合酸化物および前記ガラス成分が与える抵抗素子としての機能を実質的に発現しなくなってしまう。

【0042】

また、以上から、抵抗電極層 8 における Ni または Ni 合金を反応する複合酸化物の含有量は、前記ガラス成分と前記 Ni または Ni 合金と反応する金属との含有量の残部である 26 ~ 79 重量%の割合であることが好ましい。

【0043】

また、金属めっき層 9 の存在は、積層セラミックコンデンサ 1 の耐候性をより向上させ、また、積層セラミックコンデンサ 1 を実装する際に良好なはんだ付け性を外部電極 6 および 7 に対して与えることができる。

【0044】

図 2 は、この発明の第 2 の実施形態による積層セラミックコンデンサ 1 1 を示している

10

20

30

40

50

。図2に示した積層セラミックコンデンサ11は、図1に示した積層セラミックコンデンサ1と共通する多くの要素を備えている。したがって、図2において、図1に示した要素に相当する要素には同様の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

【0045】

図2に示した積層セラミックコンデンサ11は、外部電極6および7の各々において、外側電極層12をさらに備えていることを特徴としている。外側電極層12は、抵抗電極層8の外面に接するように、抵抗電極層8と金属めっき層9との間に形成される。外側電極層12は、たとえば、Cu粉末またはCu合金粉末のような金属粉末とガラスフリットと有機ビヒクルとを含むペーストを、抵抗電極層8上に、これを覆うように塗布し、焼き付けることによって形成されることができ

10

【0046】

ここで、外側電極層12の形成のための焼き付け工程において、そこに含まれるガラス成分は、抵抗電極層8中へと拡散し、抵抗値が変動することがわかっている。この問題を改善するためには、外側電極層12に含まれるガラス成分のガラス軟化点を、抵抗電極層8に含まれるガラス成分のガラス軟化点と比較して、低くしすぎないことが重要である。そこで、より具体的には、外側電極層12を形成するために用いられるペーストに含まれるガラスフリットのガラス成分は、抵抗電極層8を形成するために用いられるペーストに含まれるガラスフリットのガラス成分のガラス軟化点より30 低い温度以上のガラス軟化点を有していることが好ましい。これによって、外側電極層12の形成による抵抗値の変動を抑制することができ、積層セラミックコンデンサ11の抵抗値を安定なものとする

20

【0047】

また、上記の抵抗値は、抵抗電極層8に含まれる複合酸化物のような抵抗成分のガラス中への溶解量により変動することがわかっている。この問題を解決するため、外側電極層12中に含まれるガラス成分の組成系を、抵抗電極層8中に含まれるガラス成分の組成系と同一にすることが好ましい。そこで、外側電極層12を形成するために用いられるペーストに含まれるガラスフリットのガラス成分は、抵抗電極層8を形成するために用いられるペーストに含まれるガラスフリットのガラス成分と同一組成系のも

30

【0048】

第2の実施形態によれば、外側電極層12の存在により、積層セラミックコンデンサ11の耐候性をより向上させることができるとともに、金属めっき層9の形成のためのめっき工程に際しての十分な耐めっき性を積層セラミックコンデンサ11に対して与えることができる。

【0049】

図3は、この発明の第3の実施形態による積層セラミックコンデンサ21を示している。図3に示した積層セラミックコンデンサ21についても、図1に示した積層セラミックコンデンサ1と共通する多くの要素を備えている。したがって、図3において、図1に示した要素に相当する要素には同様の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

40

【0050】

図3に示した積層セラミックコンデンサ21は、外部電極6および7の各々において、導通層22をさらに備えていることを特徴としている。導通層22は、セラミック積層体3および内部電極4または5と接するように形成され、抵抗電極層8は、導通層22の外面に接するように形成される。導通層22は、内部電極4および5に含まれるNiまたはNi合金と反応する金属を主成分としている。このような金属として、たとえば、Ni、Cu、Feなどが用いられ、好ましくは、Niおよび/またはCuが用いられる。

【0051】

導通層22は、たとえば、上記のようなNiまたはNi合金と反応する金属の粉末とガラスフリットと有機ビヒクルとを含むペーストを、セラミック積層体3の端部上に塗布し

50

、焼き付けることによって形成される。

【0052】

抵抗電極層8は、前述したように、NiまたはNi合金と反応する複合酸化物粉末とガラスフリットとNiまたはNi合金と反応する金属粉末と有機バインダとを含むペーストを、導通層22を覆うように、セラミック積層体3の端部上に塗布し、焼き付けることによって形成される。このとき、導通層22を形成するためのペーストに含まれるガラスフリットと抵抗電極層8を形成するためのペーストに含まれるガラスフリットとは互いに同じ組成系のものであることが好ましい。

【0053】

第3の実施形態によれば、導通層22が、内部電極4および5に対しても、抵抗電極層8に対しても、強固な接合状態を実現することができるとともに、内部電極4および5の積層数や露出度合いに影響されることなく、安定したESRを与えることができる。

10

【0054】

図4は、この発明の第4の実施形態による積層セラミックコンデンサ31を示している。図4に示した積層セラミックコンデンサ31は、図1ないし図3にそれぞれ示した積層セラミックコンデンサ1、11または21と共通する多くの要素を備えている。したがって、図4において、図1ないし図3に示した要素に相当する要素には同様の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

【0055】

図4に示した積層セラミックコンデンサ31は、外部電極6および7の各々において、セラミック積層体3上に導通層22、導通層22上に抵抗電極層8、抵抗電極層8上に外側電極層12、および、外側電極層12上に金属めっき層9がそれぞれ形成されていることを特徴としている。

20

【0056】

第4の実施形態によれば、第1ないし第3の実施形態において得られた効果を奏することができる。

【0057】

図1ないし図4は、それぞれ、積層セラミックコンデンサ1、11、21および31を、積層方向に向く断面をもって図解的に示す正面図であるが、図1ないし図4からは、セラミック積層体3を平面方向に見たとき、外部電極6および7がセラミック積層体3の短辺側に形成されるか、長辺側に形成されるかが明らかではない。この発明は、図5に示した積層セラミックコンデンサ1aのように、外部電極6および7がセラミック積層体3の短辺側に形成されるものに対しても、図6に示した積層セラミックコンデンサ1bのように、セラミック積層体3の長辺側に形成されるものに対しても適用することができる。

30

【0058】

次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

【0059】

(実験例1)

実験例1では、図2に示したような構造を有する積層セラミックコンデンサを試料として作製した。

40

【0060】

まず、公知の方法により、内部電極がNiを含み、静電容量が1 μ Fとなるように設計された積層セラミックコンデンサのためのセラミック積層体を用意した。このセラミック積層体は、セラミック層数が115層であり、かつ約1600 μ m \times 約800 μ m \times 約450 μ mの寸法であり、また、内部電極については、約1300 μ m \times 約600 μ mの平面寸法で、厚みが1 μ mとなるように各セラミック層上に形成した。なお、本実験例に係る積層セラミックコンデンサの外部電極については、後述する塗布工程において、図6に示した積層セラミックコンデンサ1bのように、セラミック積層体の長辺側に形成した。

【0061】

他方、抵抗電極層を形成するために用いるペーストを、次のようにして作製した。

50

【0062】

NiまたはNi合金と反応する複合酸化物として、 In_2O_3 粉末と SnO_2 粉末との合計量に対して、 SnO_2 粉末が5重量%の含有率となるように、 In_2O_3 粉末に SnO_2 粉末を混合し、大気中において1400の温度で5時間の仮焼を行ない、 SnO_2 を十分に固溶させた後、平均粒径約1 μm になるまで粉碎処理を施すことによって得られた、In-Sn複合酸化物粉末を用意した。

【0063】

また、B-Si-Zn-Ba-Ca-Al系ガラスからなり、ガラス軟化点が約560であり、平均粒径が約1 μm のガラスフリットを用意した。

【0064】

さらに、表1の「金属の種類」の欄に示す金属からなる平均粒径約1 μm の金属粉末を用意した。

10

【0065】

次に、上記のように用意されたIn-Sn複合酸化物粉末、ガラスフリットおよび金属粉末に、20重量%のアクリル樹脂を含む有機ビヒクルを加えて混合し、ロール分散処理によって、抵抗電極層用ペーストを得た。このペーストにおいて、(In-Sn複合酸化物粉末と金属粉末との合計):(ガラスフリット):(有機ビヒクル)の体積比率は11.25:13.75:75とした。また、ペースト中の有機ビヒクルを除く固形分において、(In-Sn複合酸化物粉末と金属粉末との合計):(ガラスフリット)の重量比率を60:40としながら、固形分中の金属粉末の含有比率を、表1の「金属の含有比率」の欄に示すようにした。

20

【0066】

次に、前述のように用意されたセラミック積層体の各端部に、上述の抵抗電極層用ペーストをディップ法により塗布し、150の温度で10分間乾燥した。この乾燥後の塗布厚は約30 μm であった。

【0067】

次に、上述のように抵抗電極層用ペーストが塗布され乾燥されたセラミック積層体を、連続ベルト炉に通し、 N_2 雰囲気(酸素濃度:10ppm以下)中において最高温度700で15分間保持する熱処理を施し、抵抗電極層を形成した。

【0068】

次に、Cu粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを含むペーストを用いて、抵抗電極層上に外側電極層を焼付けにより形成し、さらに、NiめっきおよびSnめっきを施すことによって、金属めっき層を形成し、試料となる積層セラミックコンデンサを得た。なお、外側電極層用ペーストに含まれるガラスフリットとしては、抵抗電極層用ペーストに含まれるガラスフリットと同じものを用いた。

30

【0069】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサについて、静電容量およびESRを求めた。また、各試料に係る積層セラミックコンデンサについて、ガラスエポキシ基板上に実装した状態で熱衝撃試験(-55~125、1000サイクル)を実施し、試験後の静電容量およびESRを求めた。

40

【0070】

表1には、試料数10個についての初期および熱衝撃試験後の各々の静電容量およびESRの平均値およびばらつき(3CV)が示されている。なお、表1の「ESR」において空欄となっているものは、単に測定しなかっただけである。

【0071】

【表 1】

試料 番号	金属 の種類	金属 の含有率 (重量%)	初期				熱衝撃試験後			
			静電容量		ESR		静電容量		ESR	
			平均値 (μ F)	3CV (%)	平均値 (m Ω)	3CV (%)	平均値 (μ F)	3CV (%)	平均値 (m Ω)	3CV (%)
1	-	-	1.07	4.2	145	18.6	0.92	26.9	-	-
2	Ag	1	1.07	4.1	139	16.7	0.93	32.8	-	-
3	Ag	6	1.07	4.3	101	18.1	0.89	36.5	-	-
4	Ag	9	1.07	4.2	72	16.3	0.72	105.1	-	-
5	Ag	18	1.07	4.8	35	15.8	0.70	89.5	-	-
6	Ag	19	1.02	6.3	-	-	0.66	98.8	-	-
7	Ag	25	0.83	25.9	-	-	0.53	123.9	-	-
8	Cu	1	1.07	4.3	138	15.6	1.07	4.2	136	15.8
9	Cu	6	1.07	3.9	108	13.8	1.07	3.9	110	16.8
10	Cu	9	1.07	4.5	82	16.9	1.07	3.8	81	15.9
11	Cu	18	1.07	3.8	29	18.8	1.07	4.4	31	17.2
12	Cu	19	1.07	4.2	3.5	14.5	1.07	4.3	3.5	16.5
13	Cu	25	1.07	4.5	2.3	13.1	1.07	4.2	2.1	14.7
14	Ni	1	1.07	4.3	142	15.3	1.07	3.9	143	15.1
15	Ni	6	1.07	4.2	98	17.2	1.07	4.2	102	18.8
16	Ni	9	1.07	3.9	70	14.6	1.07	3.8	70	13.6
17	Ni	18	1.07	4.8	27	15.1	1.07	4.8	26	13.8
18	Ni	19	1.07	4.0	3.5	15.2	1.07	4.0	3.8	15.1
19	Ni	25	1.07	4.6	2.5	13.1	1.07	4.9	2.6	14.1

【0072】

表1を参照して、試料1に示すように、抵抗電極層に金属粉末を含有させない場合、初期の段階での内部電極との接合性は十分であり、十分な静電容量と所望のESRを得ることができたが、熱衝撃試験後では静電容量の低下が認められた。

【0073】

試料2～7では、抵抗電極層2にAgが含有されている。Agが含有される場合、その含有比率が18重量%以下の試料2～5では、初期段階において、接合性が十分であり、十分な静電容量を得ることができた。しかしながら、試料6および7のように、Agの含有比率が19～25重量%の試料では、接合性が低下し、静電容量の低下がもたらされた。また、Agを含む試料2～7では、熱衝撃試験後において、いずれも静電容量の低下が認められた。これは、内部電極に含まれるNiとほとんど固溶しないAgの含有比率の増加に伴って、In-Sn複合酸化物の含有量が減少したために生じたものと考えられる。

【0074】

試料8～13では、抵抗電極層にCuが含有され、試料14～19では、抵抗電極層にNiが含有されている。このように、CuまたはNiが含有されている場合、その含有比率の増加にかかわらず、十分な静電容量を得ることができた。これは、CuおよびNiが内部電極に含まれるNiと反応する金属であるためである。しかしながら、CuまたはNiの含有比率が19～25重量%である試料12、13、18および19では、ESRが数mにまで低下し、ESRを高める機能を実質的に果たし得なくなった。これは、導電金属であるCuまたはNiによる金属伝導が主となり、In-Sn複合酸化物およびガラスが与える抵抗素子としての機能を実質的に発現し得なくなったためであると考えられる。

【0075】

以上の結果から、抵抗電極層に、CuまたはNiといった、内部電極に含まれるNiと反応する金属と含有させることにより、内部電極との接合性を向上させ、熱衝撃試験後も

十分な接合を維持できることがわかる。また、抵抗電極層によるESRの制御機能を発現させるためには、上記のCuまたはNiの含有比率は18重量%以下でなければならないことがわかる。

【0076】

(実験例2)

実験例2では、図4に示したような構造を有する積層セラミックコンデンサを試料として作製した。

【0077】

まず、公知の方法により、内部電極がNiを含み、静電容量が1 μ Fとなるように設計された積層セラミックコンデンサのためのセラミック積層体を用意した。このセラミック積層体は、実験例1の場合と同様、セラミック層数が115層であり、かつ約1600 μ m \times 約800 μ m \times 約450 μ mの寸法であり、また、内部電極については、約1300 μ m \times 約600 μ mの平面寸法で、厚みが1 μ mとなるように各セラミック層上に形成した。なお、本実験例に係る積層セラミックコンデンサの外部電極についても、後述する塗布工程において、図6に示した積層セラミックコンデンサ1bのように、セラミック積層体の長辺側に形成した。

10

【0078】

そして、セラミック積層体の端面の研磨状態を変化させることによって、内部電極の露出度合い(内部電極の露出面積/セラミック層の露出面積)を、表2に示すように、約0.10、約0.20、約0.25の3種類に変化させたものを用意した。

20

【0079】

他方、導通層を形成するために用いるペーストとして、表2の「導通層」の欄に示したNiまたはCu粉末を含むものを作製した。より詳細には、NiまたはCu粉末に、ガラスフリット(B-Si-Zn-Ba-Ca-Al系ガラス、ガラス軟化点:約560、平均粒径:約1 μ m)を微量添加し、20重量%のアクリル樹脂を含む有機ビヒクルをこれらに混合し、ロール分散処理によって、ペーストを得た。このペーストの調合比、(金属粉末):(ガラスフリット):(有機ビヒクル)の体積比で22.5:2.5:75とした。

【0080】

次に、前述のようにして用意された内部電極の露出度合いの異なるセラミック積層体の各端部に、上述の導通層用ペーストをディップ法により塗布し、150の温度で10分間乾燥した。この間相互の塗布厚は約15 μ mであった。

30

【0081】

次に、導通層用ペーストが塗布されたセラミック積層体を、連続ベルト炉に通し、N₂雰囲気(酸素濃度:10ppm以下)中において最高温度850で15分間保持する熱処理を施し、導通層が形成されたセラミック積層体を得た。なお、試料21~23については、このような導通層を形成しなかった。

【0082】

次に、実験例1における試料15において用いた抵抗電極層用ペーストを用意し、実験例1の場合と同様の方法により、抵抗電極層を形成し、さらに、外側電極層および金属めっき層を形成することによって、試料となる積層セラミックコンデンサを得た。

40

【0083】

このようにして得られた各試料に係る積層セラミックコンデンサについて、静電容量およびESRを求めた。また、各試料に係る積層セラミックコンデンサをガラスエポキシ基板上に実装した状態でたわみ試験(たわみ量:2mm)を行ない、たわみ試験後の静電容量およびESRを求めた。

【0084】

これらの結果が表2に示されている。なお、表2に示した静電容量およびESRは、試料数10個についての平均値である。

【0085】

50

【表 2】

試料 番号	内部電極 露出度合い	導通層	静電容量(μF)		ESR($\text{m}\Omega$)	
			初期	たわみ試験後	初期	たわみ試験後
21	0.10	なし	1.07	0.70	223	-
22	0.20		1.07	0.75	102	-
23	0.25		1.07	0.81	83	-
24	0.10	Cu	1.07	1.07	27	27
25	0.20		1.07	1.07	25	27
26	0.25		1.07	1.07	25	26
27	0.10	Ni	1.07	1.07	29	28
28	0.20		1.07	1.07	28	29
29	0.25		1.07	1.07	28	27

10

【0086】

表 2 を参照して、試料 21 ~ 23 のように、導通層を形成しなかった場合、ESR は、内部電極との接合面積の影響を受けるため、内部電極の露出度合いの増加に伴い、ESR が低下した。

【0087】

これに対して、試料 24 ~ 29 のように、導通層を形成した場合、内部電極の露出度合いにかかわらず、安定した ESR を得ることができた。

20

【0088】

また、導通層を形成しなかった試料 21 ~ 23 では、たわみ試験後において、静電容量の低下が生じたが、導通層を形成した試料 24 ~ 29 では、たわみ試験後において静電容量の低下が生じず、より好ましい結果が得られた。

【0089】

以上のような結果から、導通層を形成することにより、内部電極および抵抗電極層の各々に対してより強固な接合状態を実現することができ、かつ、内部電極の露出度合いの変動による ESR の変動を抑制できることがわかる。

【0090】

(実験例 3)

30

実験例 3 では、図 2 に示した積層セラミックコンデンサ 11 における金属めっき層 9 を形成する前の段階のものを試料として作製しながら、外側電極層 12 を形成するために用いるペーストに含まれるガラスフリットとしていくつかの種類のものを用い、ガラスの組成およびガラス軟化点が ESR に対して及ぼす影響を調査した。

【0091】

まず、実験例 1 の場合と同様のセラミック積層体を用意した。次に、抵抗電極層を形成するために、実験例 1 における表 1 に示した試料 15 に係るペーストを用い、実験例 1 と同様の方法により抵抗電極層を形成した。

【0092】

他方、外側電極層を形成するためのペーストとして、Cu 粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを含み、(Cu 粉末) : (ガラスフリット) : (有機ビヒクル) の体積比率を 20 : 5 : 75 としたものを用意した。ここで、Cu 粉末としては、粒径 $1\ \mu\text{m}$ の球形粉末と粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の球形粉末とを 1 : 1 の割合でブレンドしたものをを用いた。また、ガラスフリットとしては、表 3 に示す「ガラス組成」および「ガラス軟化点」を有する 6 種類のものを用いた。そして、これら Cu 粉末およびガラスフリットを、20 重量% のアクリル樹脂を含む有機ビヒクル中に加えて混合し、ロール分散処理により分散・混練し、外側電極層用ペーストを得た。

40

【0093】

次に、各試料に係る外側電極層用ペーストを、前述のようにして形成された抵抗電極層上にディップ法により塗布し、150 の温度で 10 分間乾燥した。この乾燥後の塗布厚

50

は約 80 μm であった。

【0094】

次に、上述のように外側電極層用ペーストが塗布され乾燥されたセラミック積層体を、連続ベルト炉に通し、 N_2 雰囲気（酸素濃度：10 ppm以下、 $\text{H}_2\text{O} = 0.5 \text{ cc} / \text{N}_2 = 100 \text{ L}$ ）中において最高温度 680 で15分間保持する熱処理を施し、外側電極層を形成した。

【0095】

このような工程を経て得られた各試料について、上述の外側電極層形成前の ESR を測定するとともに、外側電極層形成後の ESR を測定し、ESR 変化率を求めた。

【0096】

表1において、「ESR」の欄には、外側電極層形成前の ESR が示され、「ESR 変化率」の欄には、外側電極層形成前の ESR に対する外側電極層形成後の ESR の変化率が示されている。なお、表1に示した「ESR」および「ESR 変化率」は、試料数10個についての平均値である。

【0097】

【表3】

試料番号	ガラス組成	ガラス軟化点	ESR($\text{m}\Omega$)	ESR 変化率
31	B-Si-Zn-Ba-Ca系	530 $^{\circ}\text{C}$	101	+4.1%
32	B-Si-Zn-Ba-Ca系	560 $^{\circ}\text{C}$	98	+1.0%
33	B-Si-Zn-Ba-Ca系	587 $^{\circ}\text{C}$	101	+4.1%
34	B-Si-Pb系	547 $^{\circ}\text{C}$	111	+14.4%
35	B-Si-Na系	571 $^{\circ}\text{C}$	115	+18.6%
36	B-Si-Zn-Ba-Ca系	519 $^{\circ}\text{C}$	197	+103%

【0098】

表3において、試料32に係るガラス成分は、抵抗電極層に含まれるガラス成分と同じである。したがって、試料32における抵抗電極層および外側電極層は、実験例1における試料15における抵抗電極層および外側電極層と同じである。

【0099】

表3からわかるように、外側電極層に含まれるガラス成分が抵抗電極層に含まれるガラス成分と同一組成系でありかつ外側電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点が抵抗電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点より30 低い温度以上のガラス軟化点を有する試料31～33によれば、ESR 変化率が+5%以内と小さく、安定した抵抗値を得ることができた。中でも、外側電極層に含まれるガラス成分が抵抗電極層に含まれるガラス成分と同じものである試料32によれば、ESR 変化率を最も小さくすることができた。

【0100】

また、外側電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点が抵抗電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点より30 低い温度以上のガラス軟化点を有するが、外側電極層に含まれるガラス成分と抵抗電極層に含まれるガラス成分とが異なる組成系である試料34および35では、ESR 変化率が+10～+20%程度とやや高いが、試料36と比較すると、極めて低いESR 変化率であった。

【0101】

これらに対して、同一組成系であるが、外側電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点が抵抗電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点より30 低い温度よりも低い試料36では、ESR 変化率が+100%を超えた。

【0102】

これらの結果から、外側電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点を抵抗電極層に含まれるガラス成分のガラス軟化点より30 低い温度以上とすることにより、安定した抵抗値を得ることができることがわかる。さらに、外側電極層に含まれるガラス成分の組成

10

20

30

40

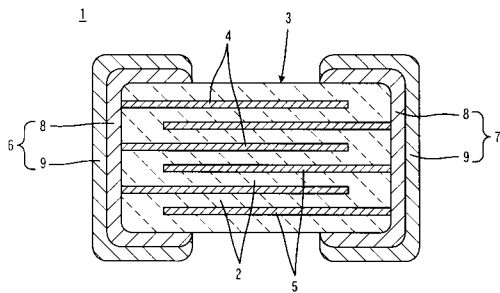
50

系を抵抗電極層に含まれるガラス成分の組成系と同一にすることにより、より安定した抵抗値を得ることができることがわかる。

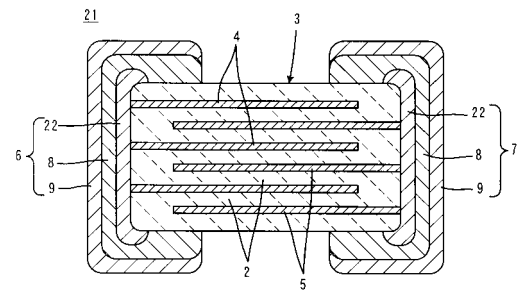
【 0 1 0 3 】

なお、実験例 3 では、外側電極層に含まれる金属として、Cu を用いたが、Cu 以外の、たとえば Cu 合金などであっても、同様の結果が得られることが確認されている。

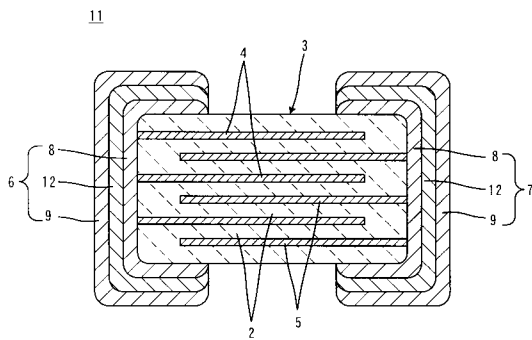
【 図 1 】



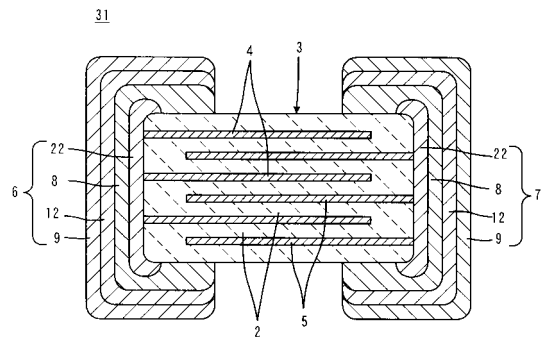
【 図 3 】



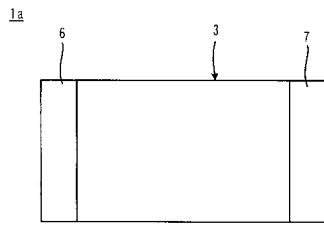
【 図 2 】



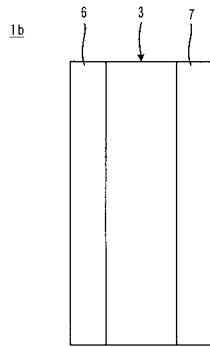
【 図 4 】



【 5 】



【 6 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2006/022258(WO, A1)
特開2003-123535(JP, A)
特開平11-111564(JP, A)
特開2004-128328(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 4/00- 4/22、 4/255- 4/40、
13/00-17/00