

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4899342号  
(P4899342)

(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

(51) Int.Cl.	F I
<b>CO4B 35/47 (2006.01)</b>	CO4B 35/46 E
<b>HO1G 4/12 (2006.01)</b>	HO1G 4/12 349
<b>HO1G 4/30 (2006.01)</b>	HO1G 4/12 358
<b>HO1G 13/00 (2006.01)</b>	HO1G 4/12 364
	HO1G 4/30 301E
	請求項の数 6 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-149932 (P2005-149932)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成17年5月23日 (2005.5.23)		TDK株式会社
(65) 公開番号	特開2006-327840 (P2006-327840A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成18年12月7日 (2006.12.7)	(74) 代理人	100097180
審査請求日	平成20年1月31日 (2008.1.31)		弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100099900
			弁理士 西出 真吾
		(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	宮内 真理
			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】 セラミック電子部品およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

誘電体層を含有するセラミック電子部品であって、  
 前記誘電体層が、 $\{ (Sr_{1-x}Ca_x)O \}_m \cdot (Ti_{1-y}Zr_y)O_2$  で示される組成の誘電体酸化物からなる主成分と、  
 MgOおよび/またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる第1副成分と、を含有し、  
 前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号m、xおよびyが、  
 $1.005 < m < 1.1$ 、  
 $0 < x < 1.0$ 、  
 $0 < y < 0.4$  の関係にあり、  
 前記主成分100モルに対する前記第1副成分の比率が、MgOまたはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算で、0.05~3モルであり、  
 前記誘電体層の厚みが、2μm以下であるセラミック電子部品。

【請求項2】

前記誘電体層を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径が、2μm以下である請求項1に記載のセラミック電子部品。

【請求項3】

前記誘電体層は、ガラス成分をさらに含有しており、前記ガラス成分の含有量が、前記主成分100モルに対して、0.01~15モルである請求項1または2に記載のセラミック電子部品。

## 【請求項4】

前記誘電体層は、Mnの酸化物からなる第2副成分をさらに含有しており、前記主成分100モルに対する前記第2副成分の比率が、MnO換算で、0～4モル（ただし、0を含まず）である請求項1～3のいずれかに記載のセラミック電子部品。

## 【請求項5】

前記誘電体層は、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）からなる第3副成分、および/または、V、Nb、W、Ta、Moの酸化物からなる第4副成分を、さらに含有しており、

前記第3副成分を含有する場合における、前記主成分100モルに対する前記第3副成分の比率が、R元素換算で、6モル以下であり、

前記第4副成分を含有する場合における、前記主成分100モルに対する前記第4副成分の比率が、酸化物中の金属元素換算で、2モル以下である請求項1～4のいずれかに記載のセラミック電子部品。

## 【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のセラミック電子部品を製造する方法であって、

焼成後に前記誘電体層を構成することとなる誘電体原料を調製する工程と、

前記誘電体原料を焼成する工程と、を有し、

前記誘電体原料を調製する際に、前記第1副成分の原料として、Aの酸化物（ただし、記号Aは、MgおよびAlから選択される1種以上の元素）および/または焼成後にAの酸化物となる化合物を、前記誘電体原料を構成することとなる他の成分と予め反応させることなく、使用し、

Aの酸化物単独の形態および/または焼成後にAの酸化物となる化合物単独の形態で焼成するセラミック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、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品、およびその製造方法に係り、さらに詳しくは、セラミック電子部品を構成する誘電体層を薄層化した場合においても、IR不良率を低く抑えることが可能なセラミック電子部品、およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子部品の一例である積層セラミックコンデンサは、たとえば、所定の誘電体原料からなるセラミックグリーンシートと、所定パターンの内部電極層とを交互に重ね、その後一体化して得られるグリーンチップを、同時焼成して製造される。積層セラミックコンデンサの内部電極層は、焼成によりセラミック誘電体と一体化されるために、酸化雰囲気焼成に耐えうる材料を選択する必要がある。このため、内部電極層を構成する材料として、従来では白金やパラジウムなどの高価な貴金属を用いることを余儀なくされていた。

## 【0003】

これに対して、安価な卑金属（たとえばニッケルや銅など）を内部電極の材料として用いるためには、中性または還元性雰囲気下において低温で焼成しても半導体化せず、すなわち耐還元性に優れ、焼成後には十分な比誘電率と優れた誘電特性（たとえば容量温度変化率が小さいなど）とを有する誘電体磁器組成物を開発することが必要である。

## 【0004】

従来、内部電極の材料として卑金属を用いることができる誘電体磁器組成物として種々の提案がなされている。

## 【0005】

たとえば、特許文献1～3には、 $(Sr_{1-x}Ca_x)_m(Ti_{1-y}Zr_y)_O_3$  で示される組成の誘電体酸化物を主成分とする誘電体磁器組成物が開示されて

10

20

30

40

50

いる。しかしながら、これらの文献に記載の誘電体磁器組成物は、絶縁抵抗（IR）が劣化しやすく、そのため、誘電体層に該誘電体磁器組成物を、内部電極層に卑金属元素を用いた場合に、得られる積層セラミックコンデンサの初期絶縁抵抗の不良率が増加してしまうという問題があり、特に、誘電体層を薄くしていった場合に、不良率の増加が著しかった。

【0006】

これに対して、初期絶縁抵抗の不良率を改善するために、本出願人は、先に、以下の特許文献4～7において、 $\{(Sr_{1-x}Ca_x)O\}_m \cdot (Ti_{1-y}Zr_y)O_2$  で示される組成の誘電体酸化物を主成分とする誘電体磁器組成物において、この誘電体酸化物のx、yおよびmの値を所定範囲とし、種々の副成分を添加した誘電体磁器組成物を提案している。これらの文献に記載の誘電体磁器組成物を使用することにより、積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層の厚みを4μm程度と薄くした場合においても、良好な結果が得られている。

10

【0007】

一方、近年、電子回路の高密度化に伴う電子部品の小型化に対する要求は高く、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化が急速に進んでいる。この小型化、大容量化に対応するために、積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層の厚みは薄くなる一途をたどっている。

【0008】

しかしながら、上述の特許文献4～7においては、誘電体層を更に薄くした場合、具体的には、誘電体層の厚みを2μm以下程度にした場合において、初期絶縁抵抗の不良率を低く保つことが難しくなっている。そのため、これらの文献に記載の誘電体組成物では、誘電体層の更なる薄層化に対応することは困難であった。

20

【0009】

また、本出願人は、上記とは別に、特許文献8において、組成式 $(AO)_m \cdot BO_2$  で表される主成分（組成式中、要素Aは、Sr、CaおよびBaから選ばれる少なくとも1つの元素、要素BがTiおよびZrの少なくとも1つの元素）を有する誘電体磁器組成物を製造する方法において、組成式 $(AO)_m \cdot BO_2$  で表され、前記組成式中のモル比m'がm' < mである原料を用いる誘電体磁器組成物の製造方法を提案している。この文献においては、その実施例中において、m = 0.985とした場合に、誘電体層の厚みを、4μm、2μmと薄くなるにつれて、原料m'の値を最終mの値より小さくすることが効果的であるという記載がなされている。しかしながら、この文献においては、特に誘電体層の厚みを2μmとした場合には、IR不良率は60%を超える結果となっている。そのため、たとえ、この文献のように、IR不良率を低減することができたとしても、誘電体層の層数を増加させ、多層化していった場合においては、IR不良率がさらに悪化する結果となってしまふ。そのため、この文献記載の方法によっても、誘電体層の更なる薄層化に対応することは困難であった。

30

【0010】

【特許文献1】特開昭63-224108号公報

【特許文献2】特開昭63-224109号公報

【特許文献3】特開平4-206109号公報

【特許文献4】特開2001-220229号公報

【特許文献5】特開2002-274938号公報

【特許文献6】特開2002-80278号公報

【特許文献7】特開2002-80279号公報

【特許文献8】特開2001-342060号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、積層セラミックコンデンサなどのセラミッ

40

50

ク電子部品において、還元性雰囲気中での焼成が可能であり、容量温度特性がE I A規格のX 6 S特性( - 5 5 ~ 1 0 5 、  $C / C = \pm 2 2 \%$ 以内)を満足し、しかも、セラミック電子部品を構成する誘電体層を薄層化した場合(たとえば、2  $\mu$ m程度とした場合)においても、I R不良率を低く抑えることが可能なセラミック電子部品、およびそ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】

【0012】

上記目的を達成するために、本発明に係るセラミック電子部品は、  
 誘電体層を含有するセラミック電子部品であって、  
 前記誘電体層が、 $\{ ( S r_{1-x} C a_x ) O \}_m \cdot ( T i_{1-y} Z r_y ) O$  10  
 $_2$  で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、  
 M g Oおよび/またはA l  $_2$  O  $_3$  を含む第1副成分と、を含有し、  
 前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号m、xおよびyが、  
 $1.005 < m < 1.1$ 、  
 $0 < x < 1.0$ 、  
 $0 < y < 0.4$ の関係にあり、  
 前記主成分100モルに対する前記第1副成分の比率が、M g OまたはA l  $_2$  O  $_3$   
 換算で、0.05 ~ 3モルである。

【0013】

本発明のセラミック電子部品において、前記誘電体層の厚みが、好ましくは2  $\mu$ m以下 20  
 、より好ましくは1.8  $\mu$ m以下である。

【0014】

本発明のセラミック電子部品において、前記誘電体層を構成する誘電体粒子の平均結晶  
 粒径が、好ましくは2  $\mu$ m以下、より好ましくは1  $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.5  $\mu$ m  
 m以下である。

【0015】

本発明のセラミック電子部品において、好ましくは、前記誘電体層は、ガラス成分をさ  
 らに含有しており、前記ガラス成分の含有量が、前記主成分100モルに対して、0.0  
 1 ~ 15モルである。本発明において、前記ガラス成分としては、酸化シリコンを含有す  
 るものであることが好ましく、たとえば、S i単独の酸化物であるS i O  $_2$  や、S i O 30  
 $_2$  とB aの酸化物やC aの酸化物とを混合し、熱処理することにより得られるS i含有  
 複合酸化物などが挙げられる。

【0016】

本発明のセラミック電子部品において、好ましくは、前記誘電体層は、M nの酸化物を  
 含む第2副成分をさらに含有しており、前記主成分100モルに対する前記第2副成分の  
 比率が、M n O換算で、0 ~ 4(ただし、0を含まず)モルである。

【0017】

本発明のセラミック電子部品において、好ましくは、前記誘電体層は、Rの酸化物(た  
 だし、Rは、S c、Y、L a、C e、P r、N d、P m、S m、E u、G d、T b、D y  
 、H o、E r、T m、Y bおよびL uから選択される少なくとも1種)を含む第3副成分 40  
 、および/または、V、N b、W、T a、M oの酸化物を含む第4副成分を、さらに含有  
 しており、

前記第3副成分を含有する場合における、前記主成分100モルに対する前記第3副成  
 分の比率が、R元素換算で、6モル以下であり、

前記第4副成分を含有する場合における、前記主成分100モルに対する前記第4副成  
 分の比率が、酸化物中の金属元素換算で、2モル以下である。

【0018】

本発明においては、前記誘電体層には、前記主成分、第1副成分、および好ましく添加  
 されるガラス成分、第2副成分に加えて、必要に応じて、上記所定量の第3副成分およ  
 び/または第4副成分を含有されていても良い。

## 【0019】

本発明に係るセラミック電子部品の製造方法は、上記いずれかのセラミック電子部品の製造する方法であって、

焼成後に前記誘電体層を構成することとなる誘電体原料を調製する工程と、

前記誘電体原料を焼成する工程と、を有し、

前記誘電体原料を調製する際に、前記第1副成分の原料として、Aの酸化物（ただし、記号Aは、MgおよびAlから選択される1種以上の元素）および/または焼成後にAの酸化物となる化合物を、前記誘電体原料を構成することとなる他の成分と予め反応させることなく、使用し、

Aの酸化物単独の形態および/または焼成後にAの酸化物となる化合物単独の形態で焼成する。

10

## 【0020】

本発明のセラミック電子部品、および本発明の製造方法により得られるセラミック電子部品としては、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。

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明によると、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品において、これらの電子部品に含有される誘電体層として、上記所定の主成分と、MgOおよび/またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む第1副成分と、を有する。そのため、容量温度特性がEIA規格のX6S特性（-55～105、C/C=±22%以内）を満足するとともに、セラミック電子部品を構成する誘電体層を薄層化した場合においても、IR不良率を低く抑えることが可能となる。特に、本発明によると、誘電体層を2μm以下、好ましくは1.8μm以下に薄層化した場合においても、IR不良率を低く抑えることができるため、セラミック電子部品の小型・大容量化が可能となる。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

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。

30

## 【0023】

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。

## 【0024】

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。

40

## 【0025】

誘電体層2

誘電体層2は、誘電体磁器組成物を含有する。

本実施形態においては、上記誘電体磁器組成物は、{(Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)O}<sub>m</sub>・(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>2</sub>で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、MgOおよび/またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む第1副成分と、を少なくとも含有する。この際、酸素(O)量は、上記式の化学量論組成から若干偏倚してもよい。

50

## 【0026】

上記式中、 $x$ は、 $0 < x < 1.0$ 、好ましくは $0.1 < x < 0.5$ である。 $x$ はCa原子数を表し、 $x$ 、すなわちCa/Sr比を変えることで結晶の相転移点を任意にシフトさせることが可能となる。そのため、容量温度係数や比誘電率を任意に制御することができる。 $x$ を上記範囲とすることにより、結晶の相転移点が室温付近に存在し、容量温度特性を向上させることができる。 $x$ が大きすぎると、比誘電率が低くなってしまいう傾向にある。一方、 $x$ が小さすぎると容量温度特性が悪化する傾向にある。ただし、本発明においては、CaとSr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。

## 【0027】

上記式中、 $y$ は、 $0 < y < 0.4$ 、好ましくは $0 < y < 0.2$ である。 $y$ はZr原子数を表すが、 $TiO_2$ に比べ還元されにくい $ZrO_2$ を置換していくことにより耐還元性がさらに増していく傾向がある。ただし、本発明においては、必ずしもZrを含まなくてもよく、Tiだけを含有するものであってもよい。

10

## 【0028】

上記式中、 $m$ は、 $1.005 < m < 1.1$ 、好ましくは $1.005 < m < 1.05$ である。 $m$ を $1.005$ 以上とすることにより、焼成時における誘電体粒子の粒成長を抑制することができる、焼成後の誘電体層を構成する誘電体粒子の微細化を図ることができる。また、 $m$ を $1.1$ 未満とすることにより、焼成温度を高くしなくても緻密な焼結体を得ることができる。 $m$ が小さすぎると、誘電体粒子の微細化が困難となり、IR不良率が悪化する傾向にある。一方、 $m$ が大きすぎると、焼結温度が高くなり過ぎてしまい、焼結が困難

20

## 【0029】

MgOおよび/または $Al_2O_3$ を含む第1副成分の含有量は、上記主成分100モルに対して、MgOまたは $Al_2O_3$ 換算で、 $0.05 \sim 3$ モルであり、好ましくは $0.07 \sim 3$ モルである。主成分組成を上記範囲とし、MgOおよび/または $Al_2O_3$ を上記所定範囲含有させることにより、誘電体層を薄層化させた場合においても、IR不良率を低く保つことができる。なお、本発明においては、少なくとも上記MgOおよび $Al_2O_3$ のいずれか一方を含有していればよいが、MgO、 $Al_2O_3$ の両方を含有していても良い。ただし、MgO、 $Al_2O_3$ の両方を含有する場合には、MgOと $Al_2O_3$ との合計の含有量は、上記範囲内とする。

30

## 【0030】

MgOおよび/または $Al_2O_3$ を含む第1副成分の含有量が少なすぎると、IR不良率が悪化してしまい、誘電体層の薄層化が困難となる。一方、含有量が多すぎると、容量温度特性が悪化してしまい、X6S特性を満足しなくなる場合がある。

## 【0031】

なお、従来において、誘電体層を薄層化した場合に、IR不良率が悪化していた原因としては、たとえば、以下の原因が考えられる。

すなわち、従来においては、母材である $\{(Sr_{1-x}Ca_x)O\}_m \cdot (Ti_{1-y}Zr_y)O_2$ から遊離した $TiO_2$ が、還元焼成中に $TiO_{2n-1}$ に還元して、酸素欠損が発生していた。そして、この酸素欠損を生じた $TiO_{2n-1}$ が、焼成後の誘電体層中の粒子界面や粒子中に多く残存してしまい、粒子界面や粒子の抵抗の低下を引き起こし、結果として、誘電体層の抵抗を低下させる原因となってしまう、IR不良率の悪化を招いていたと考えられる。なお、このような傾向は、誘電体層の厚みが薄くなり、誘電体層の一層当たりの誘電体粒子数が減少するにつれて、このような抵抗の低下した粒子界面や粒子の影響が大きくなるため、IR不良率の悪化が顕著になる傾向にあった。そのため、従来においては、誘電体層を薄層化すると、IR不良率が悪化するという結果になっていたと考えられる。

40

## 【0032】

これに対して、本発明においては、誘電体層中に所定量のMgOおよび/または $Al_2O_3$ を含有しているため、誘電体層を薄層化した場合においても、IR不良率の悪化

50

を有効に防止することができる。なお、この理由については、必ずしも明らかではないが、以下の理由が考えられる。

すなわち、 $MgO$ は、還元焼成中に生成する $TiO_{2-n-1}$ と反応し、複合酸化物である $MgTiO_3$ となることより、酸素欠損の発生を防止する効果があると考えられる。

また、 $Al_2O_3$ は、焼成時における誘電体粒子の粒成長を抑制する効果があり、そのため、一層当たりの誘電体粒子数を増加させることができ、結果として、IR不良率を低く抑えることができると考えられる。なお、 $Al_2O_3$ は、誘電体粒子界面における $TiO_{2-n-1}$ の生成を抑制する効果もあると考えられる。

#### 【0033】

誘電体層2を構成する誘電体磁器組成物には、さらに、ガラス成分と、Mnの酸化物を含む第2副成分と、をさらに含有していることが好ましい。

10

#### 【0034】

ガラス成分としては、特に限定されないが、酸化シリコンを含有するものであることが好ましい。このようなガラス成分としては、たとえば、Si単独の酸化物である $SiO_2$ の他、 $SiO_2$ とBaの酸化物やCaの酸化物とを混合し、熱処理することにより得られるSi含有複合酸化物などが挙げられる。このようなSi含有複合酸化物としては、 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ （ただし、 $x = 0.7 \sim 1.2$ ）で表される化合物などが使用できる。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。

#### 【0035】

このようなガラス成分の含有量は、主成分100モルに対して、0.01～15モルであることが好ましく、より好ましくは0.1～3モルである。ガラス成分の含有量が少なすぎると、IR不良率が悪化してしまう場合がある。一方、多すぎると、比誘電率が低下する傾向にある。

20

#### 【0036】

第2副成分（Mnの酸化物）は、焼結を促進する効果、高温負荷寿命を改善する効果を有する。第2副成分の含有量は、上記主成分100モルに対して、MnO換算で、好ましくは0～4モル（ただし、0は含まず）、より好ましくは0.1～1モルである。第2副成分の含有量が少なすぎると、高温負荷寿命の改善効果が十分に得られなくなる傾向にある。一方、含有量が多すぎると、IR不良率が悪化してしまう場合がある。

30

#### 【0037】

本実施形態においては、誘電体層2を構成する誘電体磁器組成物には、上記主成分、第1副成分、および好ましく添加されるガラス成分、第2副成分に加えて、必要に応じて、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3副成分、および/または、V、Nb、W、Ta、Moの酸化物を含む第4副成分を、さらに含有していても良い。

#### 【0038】

第3副成分（Rの酸化物）は、高温負荷寿命を改善する効果を有する。第3副成分を含有する場合における、上記主成分100モルに対する第3副成分の比率は、R元素換算で、好ましくは6モル以下、より好ましくは2モル以下、さらに好ましくは0.01～1モルである。第3副成分の含有量が少なすぎると、上記効果が得られなくなる。一方、多すぎると、焼成温度が高くなりすぎる傾向にある。なお、R元素の中では、Y、Dy、Ho、Ybが好ましく、特に、Yが好ましい。

40

#### 【0039】

第4副成分（V、Nb、W、Ta、Moの酸化物）は、高温負荷寿命を改善する効果を有する。第4副成分を含有する場合における、上記主成分100モルに対する第4副成分の比率は、酸化物中の金属元素換算で、好ましくは2モル以下、より好ましくは0.005～0.1モルである。第4副成分の含有量が少なすぎると、上記効果が得られなくなる。一方、多すぎると、IRが低下する傾向にある。なお、第4副成分のなかでは、特に高

50

温負荷寿命の改善効果が高いという理由より、Vの酸化物が好ましい。

【0040】

誘電体層2を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径は、2 $\mu$ m以下に微細化されていることが好ましく、より好ましくは1 $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.5 $\mu$ m以下である。本実施形態の誘電体層2は、主成分の組成を上記所定の範囲とし、しかも、第1副成分であるMgOおよび/またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しているため、誘電体粒子の微細化が可能となる。なお、誘電体粒子の平均結晶粒径は、たとえば、誘電体粒子のSEM像より、誘電体粒子の形状を球と仮定して平均粒子径を測定するコード法で測定することができる。

【0041】

また、誘電体層2の厚みは、2 $\mu$ m以下に薄層化されていることが好ましく、より好ましくは1.8 $\mu$ m以下に薄層化されている。本実施形態においては、誘電体層2に含有されている誘電体磁器組成物を、上記構成としているため、誘電体層2を2 $\mu$ m以下、さらに1.8 $\mu$ m以下に薄層化した場合においても、IR不良率の劣化を有効に防止することができる。

10

【0042】

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、比較的安価な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。また、内部電極層3は、市販の電極用ペーストを使用して形成してもよい。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。

20

【0043】

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4の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよい。

【0044】

積層セラミックコンデンサ1の製造方法

本実施形態の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。

30

【0045】

まず、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体原料(誘電体磁器組成物粉末)を準備し、これを塗料化して、誘電体層用ペーストを調製する。

【0046】

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。

40

【0047】

誘電体原料としては、上記した主成分および副成分の酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることもできる。誘電体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。塗料化する前の状態で、誘電体原料の粒径は、通常、平均粒径0.1~1 $\mu$ m程度である。

【0048】

本実施形態においては、上記第1副成分(MgOまたはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の原料として

50



、Aの酸化物(ただし、記号Aは、MgおよびAlから選択される1種以上の元素)および/または焼成後にAの酸化物となる化合物を、上記誘電体原料を構成することとなる他の成分と予め反応させることなく、Aの酸化物単独の形態および/または焼成後にAの酸化物となる化合物単独の形態で用いることが好ましい。すなわち、第1副成分の原料として、それぞれ、Mgの酸化物、Alの酸化物、焼成後にMgの酸化物となる化合物、焼成後にAlの酸化物となる化合物を、単独の形態で用いることが好ましい。

【0049】

第1副成分の原料としてのAの酸化物、焼成後にAの酸化物となる化合物を、それぞれ単独の形態で誘電体原料中に添加し、予め仮焼きすることなく、それぞれ単独の形態で、  
10 焼成することにより、第1副成分(MgOまたは $Al_2O_3$ )の添加効果を十分に発揮させることができる。一方で、たとえば、これら第1副成分の原料を、Aの酸化物単独、焼成後にAの酸化物となる化合物単独という形態ではなく、他の副成分やガラス成分などととも、予め仮焼きし、焙焼粉とした場合には、上述の効果が得られなくなる傾向にある。

【0050】

なお、上記記号Aが、Mgである場合には、Mgの酸化物としては、MgOが例示され、  
20 焼成後にMgの酸化物となる化合物としては、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ やこれらの水和物、その他、Mgを主体とする水和物などが例示される。また、上記記号Aが、Alである場合には、Alの酸化物としては、 $Al_2O_3$ が例示され、焼成後にAlの酸化物となる化合物としては、 $Al(OH)_3$ やその水和物、その他、Alを主体とする水和物などが例示される。また、これら各酸化物、各化合物は、複数用いても良い。すなわち、たとえば、焼成後にMgOとなる原料として、酸化物であるMgO粉末と、炭酸塩である $MgCO_3$ 粉末と、を任意の比率で混合して用いても良い。

【0051】

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。

【0052】

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。

【0053】

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。

【0054】

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。

【0055】

なお、上記内部電極層用ペースト、外部電極用ペーストは、それぞれ市販の電極用ペーストを使用してもよく、あるいは市販の電極用材料をペースト化したものを使用してもよい。

【0056】

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、たとえば、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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 7 】

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、P E T等の基板上に印刷、積層し、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。

## 【 0 0 5 8 】

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。

## 【 0 0 5 9 】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは $5 \sim 300$  / 時間、保持温度を好ましくは $180 \sim 400$ 、温度保持時間を好ましくは $0.5 \sim 24$  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。

10

## 【 0 0 6 0 】

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、 $10^{-10} \sim 10^{-3}$  Paとすることが好ましい。酸素分圧が上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。

## 【 0 0 6 1 】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは $1000 \sim 1400$ 、より好ましくは $1100 \sim 1360$  である。保持温度が上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。

20

## 【 0 0 6 2 】

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

## 【 0 0 6 3 】

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I R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。

30

## 【 0 0 6 4 】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-1} \sim 10$  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。

## 【 0 0 6 5 】

アニールの際の保持温度は、 $1100$  以下、特に $500 \sim 1100$  とすることが好ましい。保持温度が上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、I Rが低く、また、高温負荷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、I Rの低下、高温負荷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。

40

## 【 0 0 6 6 】

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 $0 \sim 20$  時間、より好ましくは $2 \sim 10$  時間、冷却速度を好ましくは $50 \sim 500$  / 時間、より好ましくは $100 \sim 300$  / 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。

50

## 【0067】

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。

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。

## 【0068】

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塗布して焼成し、外部電極4を形成する。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。

## 【0069】

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。

## 【0070】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係るセラミック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、本発明に係るセラミック電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記構成の誘電体層を有するものであれば何でも良い。

## 【実施例】

## 【0071】

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。

## 【0072】

実施例1

まず、誘電層を構成する誘電体磁器組成物を調製するための誘電体原料を準備した。

本実施例においては、表1に示す試料番号1～15を製造するために、各試料に応じた誘電体原料を準備した。

## 【0073】

試料番号1～5

すなわち、試料番号1～5においては、主成分原料として、ゾルゲル法により得られた $\{(Sr_{1-x}Ca_x)O\}_m \cdot (Ti_{1-y}Zr_y)O_2$ と、副成分原料として、 $MnO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $V_2O_5$ および $MgO$ と、ガラス成分( $BaO-CaO-SiO_2$ 、および $CaO-SiO_2$ )と、をそれぞれ準備し、ボールミルにより16時湿式混合し、乾燥させて誘電体原料とした。なお、主成分中の $x$ 、 $y$ 、 $m$ 、各副成分の添加量、およびガラス成分の種類および添加量は、表1に示す通りとした。また、ガラス成分である $BaO-CaO-SiO_2$ としては、 $(Ba_{0.42}Ca_{0.58})SiO_3$ を、 $CaO-SiO_2$ としては、 $CaO \cdot SiO_2$ を、それぞれ使用した。これらのガラス成分は、原料となる酸化物または炭酸化物を水混合し、温度1000、3時間の条件で大気中で焼成し、その後粉碎することにより作製した。

## 【0074】

試料番号6～10

同様に、試料番号6～10においては、第1副成分の原料として、 $MgO$ の代わりに $Al_2O_3$ を使用して、誘電体原料を調製した。ただし、試料番号11では、 $Y_2O_3$ は使用しなかった。

## 【0075】

試料番号11, 12

同様に、試料番号11, 12においては、第1副成分の原料として、 $MgO$ および $Al_2O_3$ を使用して、誘電体原料を調製した。ただし、試料番号14では、 $Y_2O_3$

10

20

30

40

50

は使用しなかった。

【0076】

試料番号13～15

同様に、試料番号13～15においては、 $MgO$ および $Al_2O_3$ のいずれも使用せずに、誘電体原料を調製した。なお、試料番号13においては、ガラス成分として( $Ba_{0.42}Ca_{0.58}$ ) $SiO_3$ を、試料番号14においては、ガラス成分として $CaO \cdot SiO_2$ を、試料番号15においては、ガラス成分として $SiO_2$ を、それぞれ使用した。

【0077】

次いで、得られた誘電体原料100重量部と、ポリビニルブチラール樹脂10重量部と、可塑剤としてのジブチルフタレート(DOP)5重量部と、溶媒としてのアルコール100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。

【0078】

また、本実施例においては内部電極層用ペーストとして、コンデンサ電極用のペースト(導電性粒子として、主にNi粒子を含有するペースト)を使用した。

【0079】

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

【0080】

まず、得られた誘電体層用ペーストを用いて、ドクターブレード法にて、PETフィルム上に、グリーンシートを形成した。次いで、このグリーンシートの上に、内部電極層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により、電極パターンを印刷し、電極パターンの印刷されたグリーンシートを製造した。次いで、上記のグリーンシートとは別に、誘電体層用ペーストを用いて、ドクターブレード法にて、PETフィルム上に電極パターンの印刷されていないグリーンシートを製造した。

【0081】

そして、上記にて製造した各グリーンシートを次の順序にて積層し、得られた積層体を加圧することにより、グリーンチップを製造した。

まず、電極パターンの印刷されていないグリーンシートを合計の厚みが $300\mu m$ となるまで積層した。その上に、電極パターンの印刷されたグリーンシートを5枚積層した。さらにその上に、電極パターンの印刷されていないグリーンシートを合計の厚さが $300\mu m$ となるまで積層し、積層体とした。そして、得られた積層体について、温度 $80$ 、圧力 $1t/cm^2$ の条件で加熱・加圧して、グリーンチップを得た。

【0082】

次いで、得られたグリーンチップを所定のサイズに切断し、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： $30$  / 時間、保持温度： $250$ 、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： $300$  / 時間、保持温度：表1に示す各温度、温度保持時間： $2$  時間、冷却速度： $300$  / 時間、雰囲気ガス：加湿した $N_2$ と $H_2$ との混合ガス(酸素分圧： $6 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-4} Pa$ )とした。

アニール条件は、昇温速度： $300$  / 時間、保持温度： $1000$ 、温度保持時間： $2$  時間、冷却速度： $300$  / 時間、雰囲気ガス：加湿した $N_2$ ガス(酸素分圧： $10^{-1} Pa$ )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。

【0083】

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に示す積層セラミックコンデンサの試料1～15を得た。得られたコンデンサ試料のサイズは、 $3.2mm \times 1.6mm \times 1.0mm$ であり

10

20

30

40

50

、誘電体層の厚み  $2 \mu\text{m}$ 、内部電極層の厚み  $1.5 \mu\text{m}$ 、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4とした。

【0084】

得られた各コンデンサ試料について、誘電体層を構成する誘電体粒子の平均結晶粒径、IR不良率、容量温度特性、および比誘電率を下記に示す方法により測定した。

【0085】

#### 誘電体粒子の平均結晶粒径

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、その切断面を研磨し、次いで、この研磨面にケミカルエッチングを施した。その後、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察を行い、コード法によって、誘電体粒子の形状を球と仮定して、誘電体粒子の平均結晶粒径を測定した。平均結晶粒径は、測定点数250点の平均値とした。結果を表1に示す。

10

【0086】

#### IR不良率

まず、絶縁抵抗計 (アドバンテスト社製 R8340A) を用いて、200個のコンデンサ試料について、室温の条件下で、コンデンサ試料に、DC12.5Vを60秒間印加し、電圧印加後の絶縁抵抗IRを、200個の試料について測定した。次いで、200個の試料の絶縁抵抗の値の最大値を算出し、絶縁抵抗の値が、その最大値よりも1桁以上低くなった試料 (絶縁抵抗が、最大値の  $1/10$  以下となった試料) を不良品とし、不良品の発生割合をIR不良率とした。この値が小さいほど、IR不良率が低く、良品が多いこととなる。本実施例においては、好ましくは5%以下を良好とした。結果を表1に示す。

20

【0087】

#### 容量温度特性

コンデンサ試料について、 $-55$ 、 $25$  および  $105$  の各温度における静電容量を測定し、 $25$  における静電容量に対する  $-55$  および  $105$  での静電容量の変化率  $C$  (単位は%) を算出した。本実施例では、静電容量の変化率が、EIA規格のX6S特性 ( $-55 \sim 105$ 、 $C = \pm 2.2\%$  以内) を満たしている試料を良好とした。結果を表1に示す。なお、表1においては、X6S特性を満足する試料を「 $\square$ 」、X6S特性を満足しない試料を「 $\times$ 」とした。

30

【0088】

#### 比誘電率 ( $\epsilon_r$ )

まず、コンデンサ試料に対し、基準温度  $25$  において、デジタルLCRメータ (YHP社製4284A) にて、周波数  $1\text{kHz}$ 、入力信号レベル (測定電圧)  $1.0\text{Vrms}$  の信号を入力し、静電容量  $C$  を測定した。比誘電率  $\epsilon_r$  (単位なし) は、誘電体層の厚みと、有効電極面積と、測定の結果得られた静電容量  $C$  とに基づき算出した。測定の結果、本実施例の試料は、いずれも比誘電率  $\epsilon_r$  が、 $150$  以上となり、良好な結果であった。

【0089】

【表 1】

試料番号	$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_m(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$			副成分 [mol]				ガラス成分			焼成温度 [°C]	平均結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	IR不良率 [%]	X6S特性	評価
	x	y	m	MnO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	種類	[mol]					
1 比較例	0.3	0	1.005	0.35	0.04	0.1	-	0.01	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1320	2.0	27	○	×
2 実施例	0.25	0	1.005	0.365	0.035	0.05	-	0.07	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1320	1.8	4	○	○
3 実施例	0.3	0	1.02	0.365	0.035	0.03	-	0.3	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1320	1.5	0	○	○
4 実施例	0.3	0	1.035	0.37	0.035	0.02	-	3	BaO-CaO-SiO <sub>2</sub>	2.3	1300	0.7	0	○	○
5 比較例	0.3	0	1.005	0.37	0.035	0.05	-	4	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1340	0.8	0	×	×
6 比較例	0.3	0	1.005	0.35	0.035	0.05	0.01	-	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1320	1.8	17	○	×
7 実施例	0.4	0	1.01	0.35	0.035	0.07	0.07	-	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1320	1.6	4.5	○	○
8 実施例	0.3	0.01	1.005	0.37	-	0.05	0.3	-	BaO-CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1320	1.5	0	○	○
9 実施例	0.3	0	1.035	0.4	0.035	0.1	3	-	BaO-CaO-SiO <sub>2</sub>	2.5	1360	0.5	0	○	○
10 比較例	0.3	0	1.005	0.365	0.035	0.05	4	-	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1360	0.5	0	×	×
11 実施例	0.3	0	1.005	0.35	-	0.05	0.01	1	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1320	1.5	0	○	○
12 実施例	0.4	0.05	1.025	0.37	0.01	0.03	1	0.01	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1340	0.5	0	○	○
13 比較例	0.3	0	1.005	0.4	0.03	0.05	-	-	BaO-CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1340	2.0	40	○	×
14 比較例	0.3	0	1.005	0.4	0.03	0.05	-	-	CaO-SiO <sub>2</sub>	2	1320	2.0	35	○	×
15 比較例	0.3	0	1.005	0.37	0.04	0.05	-	-	SiO <sub>2</sub>	0.8	1300	3.5	70	○	×

表 1

表 1 に、試料番号 1 ~ 15 の主成分組成、各副成分の添加量、添加したガラス成分の種類および添加量、焼成温度、誘電体粒子の平均結晶粒径、I R 不良率、容量温度特性 ( X 6 S ) およびコンデンサとしての評価を示す。なお、本実施例においては、I R 不良率が 5 % 以下となり、かつ、容量温度特性が X 6 S を満足した試料を、良好 ( 表中、「 $\square$ 」 ) と評価し、いずれかを満たさない試料を、不良 ( 表中、「 $\times$ 」 ) と評価した ( 表 2 ~ 表 4 も同様 ) 。また、表 1 中、副成分およびガラス成分の含有量は、主成分 100 モルに対するモル数 ( ただし、 $Y_2 O_3$ 、 $V_2 O_5$  は、それぞれ、Y 元素換算、V 元素換算のモル数 ) である ( 表 2 ~ 表 4 も同様 ) 。

#### 【 0 0 9 1 】

試料番号 1 ~ 5 を比較することにより、主成分である  $\{ ( Sr_{1-x} Ca_x ) O \}_m \cdot ( Ti_{1-y} Zr_y ) O_2$  の x、y および m を本発明の所定範囲とし、第 1 副成分である Mg O を 0 . 0 5 ~ 3 モルの範囲で含有させた場合 ( 試料番号 2 ~ 4 ) においては、いずれも I R 不良率が 5 % 以下となり、さらに X 6 S 特性を満足する結果となった。一方、第 1 副成分である Mg O の含有量を 0 . 0 1 モルとした試料番号 1 においては、I R 不良率が悪化してしまい、また、Mg O の含有量を 4 モルとした試料番号 5 においては、容量温度特性が悪化し、X 6 S 特性を満足しなくなる結果となった。

10

#### 【 0 0 9 2 】

同様に、試料番号 6 ~ 10 を比較することにより、第 1 副成分として  $Al_2 O_3$  を使用した場合においても、Mg O を使用した場合と同様の結果が得られることが確認できた。

20

#### 【 0 0 9 3 】

また、試料番号 11、12 より、第 1 副成分として、Mg O および  $Al_2 O_3$  の 2 種類添加した場合においても、第 1 副成分の合計量が、0 . 0 5 ~ 3 モルの範囲であれば、I R 不良率を 5 % 以下に低減することができ、かつ、容量温度特性が X 6 S 特性を満足することが確認できた。

#### 【 0 0 9 4 】

これに対して、第 1 副成分である Mg O、 $Al_2 O_3$  のいずれも含有させなかった試料番号 13 ~ 15 においては、いずれも、I R 不良率が 5 % を超えてしまい、I R 不良率に劣る結果であった。

#### 【 0 0 9 5 】

30

#### 実施例 2

主成分である  $\{ ( Sr_{1-x} Ca_x ) O \}_m \cdot ( Ti_{1-y} Zr_y ) O_2$  の x、y、m、各副成分の添加量、ガラス成分の種類および添加量を表 2 に示すように変化させた以外は、実施例 1 と同様にして、コンデンサ試料 16 ~ 18 を作製した。そして、得られたコンデンサ試料について、誘電体粒子の平均結晶粒径、I R 不良率、容量温度特性、および比誘電率を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 9 6 】

なお、表 2 中、試料番号 16 は、第 4 副成分である  $V_2 O_5$  を使用しなかった試料であり、試料番号 17、18 は、主成分の x の値を変化させた試料である。

#### 【 0 0 9 7 】

40

【表 2】

試料番号	$\{(Sr_{1-x}Ca_x)O\}_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_2$			副成分 [mol]					ガラス成分		焼成温度 [°C]	平均結晶粒径 [ $\mu$ m]	IR不良率 [%]	X6S特性	評価
	x	y	m	MnO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	種類	[mol]					
16 実施例	0.3	0	1.035	0.4	0.035	-	-	1	BaO-CaO-SiO <sub>2</sub>	2.5	1340	1.8	0	○	○
17 実施例	0.2	0	1.035	0.4	0.03	0.03	-	1	CaO-SiO <sub>2</sub>	2.5	1340	1.7	0	○	○
18 実施例	0.4	0	1.035	0.4	0.03	0.03	-	1	CaO-SiO <sub>2</sub>	2.5	1340	1.7	0	○	○

表 2



表2より、 $V_2O_5$  を含有していない場合、および主成分の $x$ の値を、それぞれ $x = 0.2$ 、 $0.4$ とした場合においても、IR不良率を5%以下に低減することができ、かつ、容量温度特性がX6S特性を満足することが確認できた。なお、表2の試料番号16~18は、いずれも比誘電率 $\epsilon_r$ が、150以上となり、良好な結果であった。

【0099】

### 実施例3

主成分である $\{(Sr_{1-x}Ca_x)O\}_m \cdot (Ti_{1-y}Zr_y)O_2$ の $x$ 、 $y$ 、 $m$ 、各副成分の添加量、ガラス成分の種類および添加量を表3に示すように変化した以外は、実施例1と同様にして、コンデンサ試料19~22を作製した。そして、得られたコンデンサ試料について、誘電体粒子の平均結晶粒径、IR不良率、容量温度特性、および比誘電率を、実施例1と同様にして測定した。結果を表3に示す。

10

【0100】

なお、表3中、試料番号19~21は、主成分の $m$ の値を本発明の範囲外とした試料である。また、試料番号22は、 $Al_2O_3$ をガラス成分として添加した試料であり、具体的には、 $Al_2O_3$ を単独の酸化物としてではなく、 $CaO$ および $SiO_2$ とともに、予め焼成して $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$ としたものを使用した。

【0101】

このガラス成分としての $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$ は、以下の方法により調製した。すなわち、まず、原料となる酸化物または炭酸化物を、モル比で、 $Al_2O_3 : CaO : SiO_2 = 1 : 1 : 1$ となるように秤量した。そして、秤量した原料を、水混合し、温度1000、3時間の条件で大気中で焼成し、その後粉碎することにより調製した。なお、 $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$ を構成するそれぞれの成分の分子量は、 $Al_2O_3 : 100.1702 \text{ g/mol}$ 、 $CaO : 56.0794 \text{ g/mol}$ 、 $SiO_2 : 60.0848 \text{ g/mol}$ である。そして、本実施例では、ガラス成分である $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$ の分子量を、これら各成分の分子量を合計した $216.3344 \text{ g/mol}$ として、モル数を計算した。具体的には、 $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$  1モルを、 $216.3344 \text{ g}$ として計算した。

20

【0102】

【表 3】

試料番号	$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{1-m}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$				副成分 [mol]				ガラス成分種類		焼成温度 [°C]	平均結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	IR不良率 [%]	XRD特性	評価
	x	y	m		MnO	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO						
19 比較例	0.3	0	0.999		0.365	0.035	0.05	-	3	$\text{SiO}_2$	1240	4.5	20	○	x
20 比較例	0.3	0	0.999		0.365	0.035	0.05	3	-	$\text{CaO-SiO}_2$	1240	2.0	23	○	x
21 比較例	0.3	0	1.1		0.365	0.035	0.05	-	3	$\text{BaO-CaO-SiO}_2$	1380	未焼結のため測定不能	未焼結のため測定不能		x
22 比較例	0.3	0	1.04		0.4	0.03	0.05	-	-	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$	1380	未焼結のため測定不能	未焼結のため測定不能		x

表 3

表3より、主成分のmの値を、本発明の範囲外である $m = 0.999$ とした試料番号19, 20は、 $MgO$ または $Al_2O_3$ の含有量を、本発明の範囲内としたにもかかわらず、IR不良率が悪化してしまう結果となった。また、主成分のmの値を、本発明の範囲外である $m = 1.1$ とした試料番号21、および $Al_2O_3$ をガラス成分として添加した試料番号22においては、焼結性が悪化してしまい、焼結温度を $1380$ と十分に高くしても、焼結させることができなかった。

【0104】

実施例4

副成分である $MnO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $V_2O_5$ と、ガラス成分である $CaO \cdot SiO_2$ とを、予め、温度 $700$ 、2時間の条件で仮焼きし、その後、粉碎して、焙焼粉とした以外は、実施例1と同様にして、表4に示す試料番号23のコンデンサ試料を作製した。

10

同様に、副成分である $MnO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $V_2O_5$ および $MgO$ を、予め、温度 $700$ 、2時間の条件で仮焼きし、その後、粉碎して、焙焼粉とした以外は、実施例1と同様にして、表4に示す試料番号24のコンデンサ試料を作製した。

【0105】

なお、試料番号23, 24においては、主成分である $\{(Sr_{1-x}Ca_x)O\}_m \cdot (Ti_{1-y}Zr_y)O_2$ のx、y、m、各副成分の添加量、ガラス成分の種類および添加量は、表4に示す通りとした。

【0106】

20

【表 4】

試料番号	$[(Sr_{1-x}Ca_x)O]_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_2$			副成分 [mol]					ガラス成分		焼成温度 [°C]	平均結晶粒径 [ $\mu$ m]	IR不良率 [%]	X6S特性	評価
	x	y	m	MnO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	種類	[mol]					
23	0.3	0	1.035	0.4*	0.03*	0.03*	-	1	CaO-SiO <sub>2</sub>	2.5*	1340	1.5	0	○	○
24	0.3	0	1.035	0.4*	0.03*	0.03*	-	1*	CaO-SiO <sub>2</sub>	2.5	1340	1.3	7	○	○

表 4

表4より、第1副成分であるMgO以外の副成分およびガラス成分を予め仮焼きし、焙焼粉として添加した試料番号23においても、IR不良率を5%以下に低減することができ、かつ、容量温度特性がX6S特性を満足することが確認できた。一方、第1副成分であるMgOと、他の副成分と、を予め仮焼きし、焙焼粉として添加した試料番号24においては、IR不良率が悪化してしまう結果となった。

【0108】

評価

上述の実施例1~4の結果より、主成分である $\{(Sr_{1-x}Ca_x)O\}_m \cdot (Ti_{1-y}Zr_y)O_2$ のx、y、mの値を所定範囲とし、かつ、第1副成分であるMgO、 $Al_2O_3$ の含有量を0.05~3モルとすることにより、容量温度特性がX6S特性を満足させつつ、しかも、誘電体層の厚みを2 $\mu$ mと薄層化した場合においても、IR不良率を低減できることが確認できた。なお、特に、実施例3の試料番号22の結果、および実施例4の試料番号23、24の結果より、これら第1副成分は、MgO単独、 $Al_2O_3$ 単独で添加することが好ましいことが確認できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0109】

【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】

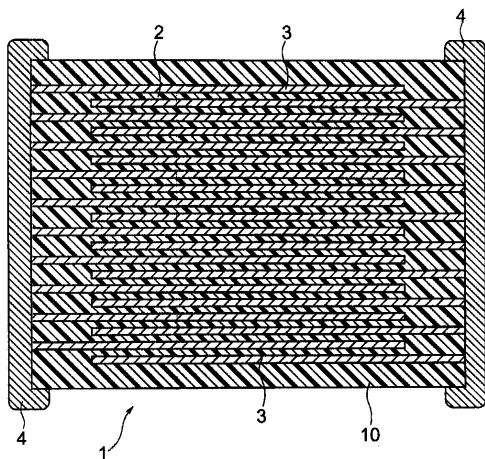
【0110】

- 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

20

【図1】

図1



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 G 13/00 3 9 1 E

(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 相田 悟

(56)参考文献 特開2001-220229(JP,A)  
特開2002-080278(JP,A)  
特開平10-335169(JP,A)  
特開平07-201225(JP,A)  
特開昭53-068899(JP,A)  
特開2001-294481(JP,A)  
特開2002-274938(JP,A)  
特開2003-212650(JP,A)

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