

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4782598号
(P4782598)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日(2011.7.15)

(51) Int.Cl.		F I			
H O 1 G	4/12	(2006.01)	H O 1 G	4/12	3 5 8
H O 1 G	4/30	(2006.01)	H O 1 G	4/30	3 0 1 E
C O 4 B	35/468	(2006.01)	C O 4 B	35/46	D

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-88037 (P2006-88037)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成18年3月28日(2006.3.28)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開2007-266223 (P2007-266223A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成19年10月11日(2007.10.11)	(72) 発明者	三野 裕章
審査請求日	平成20年9月16日(2008.9.16)		鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	西垣 政浩
			鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		審査官	酒井 朋広

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】

誘電体層および内部電極層が交互に積層された容量部の上下面に保護層が設けられているコンデンサ本体と、該コンデンサ本体の前記内部電極層が導出された端面に接続された外部電極とを具備する積層セラミックコンデンサにおいて、
前記誘電体層が、Caの含有量が0.4原子%以上1原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子、またはCaの含有量が0.4原子%以上1原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子とCaの含有量が0.2原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子とが共存した複合粒子を含んでおり、
前記保護層が、Caの含有量が0.2原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子を含んでいるとともに、酸化スカンジウムおよび酸化イットリウムの少なくとも一方と、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウムおよび酸化イッテリビウムの中から選ばれる1種以上を含有し、
前記保護層を構成する前記Caの含有量が0.2原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子の平均粒径が、前記誘電体層を構成する前記Caの含有量が0.4原子%以上1原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子または前記複合粒子の平均粒径よりも小さいことを特徴とする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】

本発明は、積層セラミックコンデンサに関し、特に、誘電体層および保護層がともに微粒のチタン酸バリウム系結晶粒子により構成されている小型高容量の積層セラミックコンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

図2は、従来の積層セラミックコンデンサを示す断面図である。図2からわかるように、積層セラミックコンデンサはコンデンサ本体101の端面に外部電極103が形成され、そのコンデンサ本体101は誘電体層105aおよび内部電極層105bが交互に積層された容量部105と容量部105の上下面に設けられた保護層107とから構成されている。

10

【0003】

誘電体層105として用いられる誘電体材料としては、Caの含有量が0.2原子%以下のチタン酸バリウム(以下、BTという。)が一般的であるが、Caの含有量が0.4原子%以上1原子%以下のチタン酸バリウムカルシウム(以下、BCTという。)は、従来のBTに比べて安定な比誘電率の温度特性を示すことから、近年、このBCTはB特性やX7R特性の積層セラミックコンデンサに適用することが試みられており(例えば、特許文献1参照)、また、BTとBCTとを複合化させた誘電体材料(BT-BCT)を誘電体層105a用の誘電体材料として用いることが提案されている(例えば、特許文献2参照)。

【0004】

20

そして、近年、積層セラミックコンデンサは誘電体層105aおよび内部電極層105bの薄層化と多積層化が要求されており、薄層化を行うために誘電体層105aとなる誘電体粉末や内部電極層105bとなる金属粉末の微粒化が図られている。

【0005】

このような積層セラミックコンデンサを構成するコンデンサ本体101は誘電体層105aとなる誘電体グリーンシートと内部電極層105bとなる内部電極パターンとを交互に積層し、その上下面に内部電極パターンを有しない誘電体グリーンシートを重ねた積層成形体を作製し、焼成することにより得られるものである。

【0006】

ところが、誘電体グリーンシートや内部電極パターンがともに薄層化されて多積層化されると、内部電極パターンの焼成収縮が誘電体グリーンシートに比べて低温から始まるために、内部電極パターンが交互に積層されている誘電体グリーンシートの方が保護層107用の誘電体グリーンシートに比べ大きな焼成収縮を持つようになる。このため容量部105と保護層107との界面に応力が集中し、誘電体層105a間に比べ密着力の小さい内部電極層105bと保護層107との界面において焼成後の耐熱衝撃試験時に剥離を生じることがある。

30

【0007】

そこで、本出願人は、このような問題に対処するために、容量部105を構成する誘電体層105aにBTを用いる場合に、保護層107にはBTよりも低温で焼結するBCTを用いることを提案した。この場合、耐熱衝撃試験での誘電体層105と保護層107との界面剥離を改善される(特許文献3参照)。これはBTよりも焼結しやすいBCTを保護層107に用いることで容量部105の収縮と保護層107の収縮との差が小さくなり界面に発生する応力が低減されたためである。

40

【特許文献1】特開2000-58378号公報

【特許文献2】特開2003-40671号公報

【特許文献3】特開2004-296708号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、誘電体層105aとしてBCTやBT-BCTを用いた場合、BTを保

50

護層 107 として使用すると剥離がひどくなるため、BT を保護層 107 として使用することができず、他にも好適な材料がなく、耐熱衝撃試験において誘電体層 105a と保護層 107 との界面に剥離が発生するという問題があった。

【0009】

従って、本発明は、誘電体層を構成する材料として、BC T または BT - BC T を用いた場合でも、誘電体層と保護層との界面に剥離が生じにくい積層セラミックコンデンサ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】

本発明の積層セラミックコンデンサは、誘電体層および内部電極層が交互に積層された容量部の上下面に保護層が設けられているコンデンサ本体と、該コンデンサ本体の前記内部電極層が導出された端面に接続された外部電極とを具備する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体層が、Ca の含有量が 0.4 原子%以上 1 原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子、または Ca の含有量が 0.4 原子%以上 1 原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子と Ca の含有量が 0.2 原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子とが共存した複合粒子を含んでおり、前記保護層が、Ca の含有量が 0.2 原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子を含んでいるとともに、酸化スカンジウムおよび酸化イットリウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウムおよび酸化イッテリビウムの中から選ばれる 1 種以上を含有し、前記保護層を構成する前記 Ca の含有量が 0.2 原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子の平均粒径が、前記誘電体層を構成する前記 Ca の含有量が 0.4 原子%以上 1 原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子または前記複合粒子の平均粒径よりも小さいことを特徴とする。

以下、Ca の含有量が 0.2 原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子のことをチタン酸バリウム結晶粒子といい、一方、Ca の含有量が 0.4 原子%以上 1 原子%以下のチタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子のことをチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子という。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、保護層の機械的強度を高めることができるとともに、保護層に隣接する容量部の誘電体層との密着が向上し剥離の発生を抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

図 1 は、本発明の積層セラミックコンデンサの構造を示すもので、(a) は断面図を示すものであり、(b) は (a) の A 部および B 部の拡大図である。本発明の積層セラミックコンデンサはコンデンサ本体 1 の端面に外部電極 3 が形成されている。またコンデンサ本体 1 は誘電体層 5a および内部電極層 5b が交互に積層された容量部 5 と、この容量部 5 の上下面に設けられた保護層 7 とから構成されている。ここで本発明の積層セラミックコンデンサでは誘電体層 5a の厚みが 0.5 μm 以上 2 μm 以下が望ましい。誘電体層 5a の厚みが 0.5 μm 以上であると絶縁性を高く維持できるという利点がある。一方、誘電体層 5a の厚みが 2 μm 以下であると高容量化できるという利点がある。また内部電極層 5b は卑金属によって形成されることが望ましい。

【0017】

また、本発明の積層セラミックコンデンサでは、積層数が 100 層以上、特に 200 層以上であることが望ましい。本発明は保護層 7 に対して容量部 5 における誘電体層 5a および内部電極層 5b の積層数が増えて、容量部 5 の焼成収縮による応力が大きくなるような積層数を有する積層セラミックコンデンサに好適となる。

【0018】

そして、本発明の積層セラミックコンデンサでは誘電体層 5a がチタン酸バリウムカル

10

20

30

40

50

シウム結晶粒子9 a (A部)により形成されることを特徴とする。このチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aはCaを0.4原子%以上1原子%以下含有するものであり、比誘電率の温度変化率が小さく、積層セラミックコンデンサの規格であるX7R特性やB特性に適合させることが容易であるという利点がある。

【0019】

一方、容量部5を構成する誘電体層5 aがCaを0.2原子%以下のチタン酸バリウム結晶粒子9 b (B部)の場合には、比誘電率の温度変化率が大きいためにX7R特性やB特性に適合させることが困難であり、誘電体層5の厚みが薄層化するほど困難性が増す。

【0020】

また、本発明の積層セラミックコンデンサでは、誘電体層5が、上記したチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aのみだけではなく、チタン酸バリウム結晶粒子9 bとチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aとの複合粒子9 a bにより構成されることを特徴とするものである。誘電体層5に上記複合粒子9 a bを用いると、チタン酸バリウム結晶粒子9 aの特徴である高誘電率とチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aの特徴である比誘電率の温度変化率が小さいという特徴を合わせ持たせることができるという利点がある。この場合、チタン酸バリウム結晶粒子9 bとチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aとの面積比は、誘電体層5の断面においてチタン酸バリウム結晶粒子9 bの占有面積をABT、チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aの占有面積をABCTとしたときの、 $ABCT / (ABCT + ABT)$ 比は0.1~3の関係を有する組織的な割合で共存していることが望ましく、特に、比誘電率、温度特性およびDCバイアス特性をさらに向上させるという点で $ABT / ABCT = 0.3 \sim 2$ が好ましい。

【0021】

また本発明の積層セラミックコンデンサでは、上記チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aの平均粒径は0.1 μm以上0.3 μm以下であることが望ましい。チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aの平均粒径は0.1 μm以上であるとチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aの正方晶性が増すために高い比誘電率を得ることができるという利点がある。一方、チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aの平均粒径が0.3 μm以下であると内部電極層間の粒界数が増えるために絶縁性を向上できるために誘電体層5 aの薄層化が容易になるという利点がある。

【0022】

また本発明の積層セラミックコンデンサを構成する保護層7はチタン酸バリウム結晶粒子9 bにより構成されることを特徴とする。保護層7をチタン酸バリウム結晶粒子9 bにより形成すると、チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aに比べて焼成時に粒成長しにくいために保護層7の機械的強度が増すとともに容量部5の誘電体層5 aおよび保護層7を適正に焼結させるための焼成温度範囲を広く確保することができるという利点がある。

【0023】

これに対して、保護層7に誘電体層5 aに用いるCaの含有量のチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9 aよりもCa量の多い誘電体材料を適用すると、焼成時に粒成長しやすくなり保護層7の機械的強度が低くなる恐れがある。また、容量部5の誘電体層5 aおよび保護層7を適正に焼結させるための焼成温度範囲が狭くなり製造の歩留まりが低下する恐れがある。

【0024】

また、本発明の積層セラミックコンデンサを構成する保護層7は主成分であるチタン酸バリウムの他に酸化スカンジウムおよび酸化イットリウムの少なくとも一方と、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテリビウムの中から選ばれる少なくとも1種以上を含有していることを特徴とする。添加剤として上記金属元素の酸化物を複合して含有することにより、保護層7を形成するチタン酸バリウム結晶粒子9 bの焼結性が高まり容量部5を構成する誘電体層5 aとの密着が強固になる。また、酸化スカンジウム等、上記した金属元素の酸化物はチタン酸バリウムに含ませてもチタン酸バリウム結晶粒子9 bの粒成長を抑えられるという利点があ

10

20

30

40

50

る。このため保護層7にチタン酸バリウムカルシウムを用いる場合に比較して耐熱衝撃性を高めることができる。

【0025】

そして、本発明において保護層7を形成するためにチタン酸バリウムに添加する金属元素の酸化物としては、特に、酸化イットリウムと酸化テルビウムを選択することが望ましい。これに対して、保護層7が上記酸化スカンジウムおよび酸化イットリウムの少なくとも一方と、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテリビウムの中から選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物を含まない場合にはチタン酸バリウム結晶粒子9bの焼結性を高めることができず、容量部5の誘電体層5aと保護層7との密着力が弱くなり耐熱衝撃性が低下する。

10

【0026】

また、本発明の積層セラミックコンデンサでは、誘電体層5aもまた酸化スカンジウムおよび酸化イットリウムの少なくとも一方と、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテリビウムの中から選ばれる少なくとも1種以上を含有していることが望ましい。この場合、誘電体層5aを構成するチタン酸バリウム結晶粒子9aの粒成長を抑制しつつ焼結性が高まり、耐熱衝撃性を向上させることができる。また、上記保護層7の場合と同様、酸化イットリウムと酸化テルビウムを選択することが望ましい。誘電体層5aおよび保護層7に同じ種類の金属元素の酸化物を含有させることで、誘電体層5aおよび保護層7の界面付近における、これら含まれる金属元素の酸化物の拡散が起こっても、両層間における誘電体磁器の組成変化が抑えられて、誘電体層5aおよび保護層7の適正な焼成温度範囲も広くなり、製造の歩留まりも高めることができる。その組成比は酸化イットリウム：酸化テルビウム=0.5~2(モル)：0.1~0.5(モル)の範囲がより好ましい。希土類元素の含有量はBaTiO₃を主体とする結晶粒子100モル%に対して含量で0.5~3モル%であることが好ましい。

20

【0027】

また、上述の誘電体層5aおよび保護層7は、これらを構成するチタン酸バリウム結晶粒子9a、チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9b、および複合粒子9abの誘電特性を制御するために、上記の希土類元素の他に、MgおよびMnを含有することが望ましく、チタン酸バリウム結晶粒子9a、チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9b、および複合粒子9abに含まれるMgおよびMnの含有量は、BaTiO₃100モル%に対して、Mg=0.5~2モル%、Mn=0.2~0.5モル%が良く、これにより、さらに静電容量の温度特性を安定化し、かつ絶縁性を高くでき、高温負荷試験での信頼性を高められる。Mg、希土類元素およびMnは焼結助剤に由来するものであることから、これらの元素は、チタン酸バリウム結晶粒子9a、チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9b、および複合粒子9ab中に固溶するが、一部、粒界相に存在し、特に非晶質として存在しやすすい。

30

【0028】

本発明の積層セラミックコンデンサでは、Mgおよび希土類元素は、チタン酸バリウム結晶粒子9aおよびチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子9bをコアシェル構造とする成分であり、一方、Mnは還元雰囲気における焼成によって生成するBT結晶粒子9b、BCT結晶粒子9a中の酸素欠陥を補償し、絶縁性および高温負荷寿命を高めることができる。

40

【0029】

また、本発明の積層セラミックコンデンサにおける誘電体層5aおよび保護層7は焼結助剤として酸化ケイ素をSiO₂に換算して、BaTiO₃を主体とする上記結晶粒子9a、9bおよび9ab100モル%に対して0.5~5モル%含有することが好ましい。

【0030】

本発明の積層セラミックコンデンサは、さらに好適には保護層7を構成するチタン酸バ

50

リウム結晶粒子 9 b の平均粒径 D_{9b} が誘電体層 5 a を構成するチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子 9 a、または、これらの複合粒子 9 a b の平均粒径よりも小さいことが良い。保護層 7 を構成するチタン酸バリウム結晶粒子 9 b の平均粒径 D_{9b} が誘電体層 5 a を構成するチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子 9 a またはこれらの複合粒子 9 a b の平均粒径よりも小さいと、保護層 7 の機械的強度が高まり、また誘電体層 5 a のチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子 9 a の粒成長も抑制できるために、それを構成する容量部 5 における静電容量の温度特性を X 7 R 特性や B 特性に適用できる。

【 0 0 3 1 】

次に、本発明の積層セラミックコンデンサの製法について説明する。まず、容量部 5 を構成する誘電体層 5 a に用いる誘電体グリーンシートおよび保護層用グリーンシートを形成する。誘電体層 5 a に用いる誘電体グリーンシートは、一般式 $(Ba_{1-x}Ca_xTiO_3 \quad x = 0.05 \sim 0.2)$ の組成のチタン酸バリウムカルシウム粉末 (BCT 粉末)、または、このチタン酸バリウムカルシウム粉末と Ca を含有しないチタン酸バリウム粉末 (BT 粉末) との混合粉末を用いる。一方、保護層 7 にはチタン酸バリウム粉末を用いる。ここで、チタン酸バリウムカルシウム粉末とチタン酸バリウム粉末を総称していうときにはチタン酸バリウム系粉末とする。

10

【 0 0 3 2 】

チタン酸バリウム粉末やチタン酸バリウムカルシウム粉末などのチタン酸バリウム系粉末に誘電特性を制御するための添加剤を添加する方法について説明すると、まず、チタン酸バリウムカルシウム粉末に所定量の Mg、Mn と、希土類元素の酸化物の少なくとも 1 種あるいは炭酸塩を混合し、必要に応じてガラス粉末を焼結助剤として加えて混合し原料粉末を調製する。次に、この混合粉末にバインダや溶媒などの有機ビヒクルを加えてスラリを調製し、次いで、このスラリを引き上げ法、ドクターブレード法、リバースロールコータ法、グラビアコータ法、スクリーン印刷法、グラビア印刷等の周知の成形法によりシート状の誘電体グリーンシートを作製する。

20

【 0 0 3 3 】

誘電体層 5 a をチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子 9 a とチタン酸バリウム結晶粒子 9 b との複合粒子 9 a b とするときには、チタン酸バリウムカルシウム粉末とチタン酸バリウム粉末とを所定の割合で混合した混合粉末を調製して上記と同様に誘電体グリーンシートを作製する。

30

【 0 0 3 4 】

保護層用グリーンシートを作製する場合は、チタン酸バリウム粉末を用いる以外は、これも上記誘電体層 5 a 用の誘電体グリーンシートを作製する場合のスラリおよび誘電体グリーンシートの形成方法を用いる。

【 0 0 3 5 】

この場合、誘電体層 5 a となるチタン酸バリウムカルシウム粉末の平均粒径は、0.05 μ m 以上 0.25 μ m 以下であることが望ましく、また、保護層 7 となるチタン酸バリウム粉末の平均粒径はチタン酸バリウムカルシウム粉末の平均粒径よりも小さく、0.04 ~ 0.24 μ m であることが望ましい。

【 0 0 3 6 】

また、誘電体層 5 a となる誘電体グリーンシートの厚みは、小型、大容量化という理由から 0.5 ~ 3 μ m であることが望ましい。一方、保護層 7 用の誘電体グリーンシートの厚みは 5 ~ 20 μ m であることが好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

次に、この誘電体層 5 a 用の誘電体グリーンシートの表面に、卑金属粉末を含有する導電性ペーストを、スクリーン印刷法、グラビア印刷、オフセット印刷法等の周知の印刷法により塗布し、内部電極パターンを形成する。内部電極パターンの厚みは、コンデンサの小型、高信頼性化という点から 2 μ m 以下、特に 1 μ m 以下であることが望ましい。

【 0 0 3 8 】

導電性ペーストは、卑金属である、例えば Ni を用い、また、共材として平均粒径 0.

50

1 ~ 0.2 μm のチタン酸バリウム系粉末を用い、これらを所定のビヒクル中に分散させて形成する。この場合、印刷する誘電体グリーンシートと同じ組成および平均粒径のチタン酸バリウム系粉末を用いることが好ましい。チタン酸バリウム系粉末の含有比率は20 ~ 35 質量%であり、例えば、Ni 粉末45 質量%に対して、チタン酸バリウム系粉末を20 ~ 35 質量%添加し、これに有機ビヒクルを添加する。導電性ペースト中のチタン酸バリウム系粉末の含有量を20 ~ 35 質量%としたのは、この範囲であれば、内部電極層5bの収縮を緩和し、平坦な内部電極層5bを形成することができる。

【0039】

次に、内部電極パターンの形成された誘電体グリーンシートを複数枚積層圧着して積層成形体を作製する。一方、内部電極パターンの形成されていない誘電体グリーンシート（カバー層用シート状成形体）を複数枚積層圧着したカバー層成形体を作製する。次いで、内部電極パターンが印刷された誘電体グリーンシートの積層成形体とカバー層成形体とを圧着し、母体積層体を作製し、所定の寸法に切断し、端面に内部電極パターンが露出したコンデンサ本体成形体を作製する。

10

【0040】

次に、このコンデンサ本体成形体を大気中250 ~ 300 または酸素分圧0.1 ~ 1 Paの低酸素雰囲気中500 ~ 800 で脱脂した後、非酸化性雰囲気中、1100 ~ 1200 の温度にて2 ~ 3時間焼成する。さらに、所望により、酸素分圧が0.1 ~ 10⁻⁴ Pa程度の低酸素分圧下、900 ~ 1100 で5 ~ 15時間再酸化処理を施しコンデンサ本体を得る。

20

【0041】

最後に、得られたコンデンサ本体1の内部電極層5bが露出した各端面にCuペーストを塗布して焼き付け、Ni/Snメッキを施すことによって、内部電極層5bと電氣的に接続された外部電極3を形成して積層セラミックコンデンサを作製できる。

【実施例】

【0042】

平均粒径のBaTiO₃（BT粉末）、Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃（BCT粉末）およびBa_{0.9}Ca_{0.1}TiO₃（BCT粉末）であるチタン酸バリウム系粉末を表1に示す組合せになるように準備し調製した。この場合、BaTiO₃およびBa_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃ならびにBa_{0.9}Ca_{0.1}TiO₃（BCT粉末）の平均粒径も表1に示した。また、BaTiO₃とBa_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃との混合粉末の場合には両粉末を等モルとした。これらチタン酸バリウム系粉末100モル部に対してMgCO₃を1モル部、MnCO₃を0.3モル部添加した。また希土類元素の酸化物粉末は酸化スカンジウムおよび酸化イットリウムの少なくとも一方を1モル部、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イットリビウムの中から選ばれる少なくとも1種を0.5モル部添加した。これらMgCO₃、MnCO₃および希土類元素の酸化物粉末の平均粒径は0.2 μmのものを用いた。

30

【0043】

また、ガラス粉末を上記チタン酸バリウム系粉末と各種添加物粉末の合計量を100質量部としたときに1.2質量部添加した。ガラス粉末はSiO₂:BaO:B₂O₃を5:2:3の割合で含むものを用いた。ガラス粉末の平均粒径は0.3 μmとした。

40

【0044】

次に、チタン酸バリウム系粉末、各種添加剤およびガラス粉末の混合粉末に対して、さらにブチラル樹脂、およびトルエンを添加してスラリーを調製し、これをドクターブレード法によりPETフィルム上に塗布し、誘電体層5a用となる厚み2.5 μmの誘電体グリーンシートと保護層7用となる厚み10 μmの保護層用グリーンシートを形成した。

【0045】

導電性ペーストは平均粒径0.3 μmのNi粉末と共材とを混合し、これにエチルセルロースバインダとそれを溶解させる溶剤を混合して調製する。導電性ペーストに用いる共材

50

はそれぞれ誘電体グリーンシートに用いたチタン酸バリウム系粉末を用いた。その添加量はNi粉末100質量部に対して30質量部添加した。

【0046】

次に、作製した誘電体グリーンシートの表面に導電性ペーストを印刷して矩形の内部電極パターンを複数形成し、次いで、これを100枚もしくは200枚積層して、この上下面に保護層7用の誘電体グリーンシートを焼成後のコンデンサ本体の厚みが0.5mmになるように積層し、プレス機により加熱加圧して母体積層体を形成した。

【0047】

この後、この母体積層体を所定のチップ形状にカットし、大気中300 または0.1 Paの酸素/窒素雰囲気中500 に加熱し、脱バイを行った。さらに、 10^{-7} Paの酸素/窒素雰囲気中、表1に示す温度で2時間焼成し、さらに、 10^{-2} Paの酸素/窒素雰囲気中にて1000 で再酸化処理を行い、コンデンサ本体を得た。この後、コンデンサ本体の端面にCuペーストを900 で焼き付け、さらにNi/Snメッキを施し、内部電極と接続する外部電極を形成した。

【0048】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサの内部電極層の厚みは1.1 μm 、誘電体層の厚みは2 μm であった。また、コンデンサ本体の大きさは1 x 0.5 x 0.5 mm³、内部電極層の面積は0.7 mm x 0.3 mmであった。

【0049】

次に、得られた積層セラミックコンデンサについて、静電容量および静電容量の温度特性(X5R:85)は、周波数1.0 kHz、測定電圧0.5 V rmsの測定条件で行った。

【0050】

また、誘電体層を構成するチタン酸バリウム系結晶粒子の平均粒径は走査型電子顕微鏡(SEM)により求めた。研磨面をエッチングし、結晶粒子を100以上写した電子顕微鏡写真内の結晶粒子の輪郭をとり、その輪郭を円と見立てて、各決勝粒子について、円の面積を求める式から直径を求め、それらの平均値を求めた。また、各結晶粒子のCaの含有量については透過電子顕微鏡およびエネルギー分散型分析器(EDS)を用いて結晶粒子の中心部近傍の任意の場所を評価し、Caの含有量の低いチタン酸バリウム結晶粒子(BT結晶粒子)およびCaの含有量の高いチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子(BCT結晶粒子)のそれぞれの結晶粒子を各10個抽出したのから平均粒径を求めた。その際、Caの含有量が0.2原子%よりも低いもの(小数点以下第2位四捨五入)をチタン酸バリウム結晶粒子(BT結晶粒子)とし、一方、Caの含有量が0.4原子%よりも高いもの(小数点以下第2位四捨五入)をチタン酸バリウムカルシウム結晶粒子(BCT結晶粒子)とした。

【0051】

耐熱衝撃試験は半田槽の温度を325 (T=300)、395 (T=370)に設定して10秒間浸漬して、その後に実体顕微鏡を用いて倍率40~100倍にて外観検査を行い、クラックおよびデラミネーション発生の有無を評価した。試料数は各試料100個とした。結果を表1、2に示す。

【表1】

試料 No.	誘電体グリーンシート				保護層用グリーンシート				積層数	焼成 温度
	BT粉末の 平均粒径	BCT粉末の 平均粒径	希土類元素 の種類		チタン酸バ リウム系粉 末の種類	チタン酸バ リウム系粉 末の平均粒径	希土類元 素の種類			
	μm	μm			種類	μm			層	$^{\circ}\text{C}$
1	—	0.2	Y	—	BT	0.15	Y	Tb	100	1100
	—	0.2	Y	—		0.15	Y	Tb	100	1150
	—	0.2	Y	—		0.15	Y	Tb	100	1200
2	0.15	0.2	Y	—	BT	0.15	Y	Tb	100	1100
	0.15	0.2	Y	—		0.15	Y	Tb	100	1150
	0.15	0.2	Y	—		0.15	Y	Tb	100	1200
3	0.15	0.2	Y	Tb	BT	0.15	Y	Tb	100	1100
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Tb	100	1150
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Tb	100	1200
4	0.15	0.2	Sc	Tb	BT	0.15	Sc	Tb	100	1100
	0.15	0.2	Sc	Tb		0.15	Sc	Tb	100	1150
	0.15	0.2	Sc	Tb		0.15	Sc	Tb	100	1200
5	0.15	0.2	Y	Tb	BT	0.15	Y	Dy	100	1100
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Dy	100	1150
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Dy	100	1200
6	0.15	0.2	Y	Tb	BT	0.15	Y	Ho	100	1100
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Ho	100	1150
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Ho	100	1200
7	0.15	0.2	Y	Tb	BT	0.15	Y	Er	100	1100
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Er	100	1150
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Er	100	1200
8	0.15	0.2	Y	Tb	BT	0.15	Y	Yb	100	1100
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Yb	100	1150
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Yb	100	1200
9	0.15	0.2	Y	Tb	BT	0.15	Y	Tb	200	1100
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Tb	200	1150
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	Tb	200	1200
10	0.15	0.2	Y	Tb	BT	0.25	Y	Tb	100	1100
	0.15	0.2	Y	Tb		0.25	Y	Tb	100	1150
	0.15	0.2	Y	Tb		0.25	Y	Tb	100	1200
* 11	—	0.2	Y	—	BCT	0.15	Y	Tb	100	1100
	—	0.2	Y	—		0.15	Y	Tb	100	1150
	—	0.2	Y	—		0.15	Y	Tb	100	1200
* 12	—	0.2	Y	—	BCT#	0.15	Y	Tb	100	1100
	—	0.2	Y	—		0.15	Y	Tb	100	1150
	—	0.2	Y	—		0.15	Y	Tb	100	1200
13	0.15	0.2	Y	Tb	BT	0.15	Y	—	100	1100
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	—	100	1150
	0.15	0.2	Y	Tb		0.15	Y	—	100	1200

*は本発明外の試料を示す。

#:Ca濃度 X=0.1のBCT粉末

【0052】

10

20

30

40

【表 2】

試料 No.	誘電体層	保護層	静電容量	静電容量の 温度特性	耐熱衝撃試験	
	チタン酸バリウ ム系結晶粒子 の平均粒径	BT結晶粒子 の平均粒径		85℃	300℃	370℃
	μm	μm		μF	%	個/10 0個
1	0.25	0.16	0.5	-7	0	2
	0.26	0.17	0.51	-8	0	1
	0.28	0.22	0.52	-9	0	0
2	0.22	0.16	1	-11	0	2
	0.23	0.17	1.01	-12	0	1
	0.25	0.22	1.04	-13	0	0
3	0.23	0.16	1.01	-10	0	0
	0.24	0.17	1.03	-11	0	0
	0.26	0.22	1.05	-12	0	0
4	0.24	0.18	1.02	-12	0	0
	0.25	0.19	1.04	-13	0	0
	0.27	0.24	1.06	-13	0	0
5	0.23	0.17	1.02	-12	0	1
	0.24	0.18	1.04	-12	0	0
	0.26	0.22	1.06	-13	0	0
6	0.23	0.17	1.02	-12	0	2
	0.24	0.18	1.04	-13	0	1
	0.26	0.22	1.06	-13	0	0
7	0.23	0.17	1.02	-13	0	2
	0.24	0.18	1.04	-14	0	2
	0.26	0.22	1.06	-14	0	0
8	0.23	0.17	1.02	-13	0	3
	0.24	0.18	1.04	-14	0	2
	0.26	0.22	1.06	-15	0	0
9	0.23	0.17	2.1	-12	0	0
	0.24	0.18	2.2	-13	0	0
	0.26	0.22	2.3	-14	0	0
10	0.23	0.27	1.02	-10	0	2
	0.24	0.29	1.04	-11	0	1
	0.26	0.3	1.06	-12	0	0
* 11	0.25	0.26	0.5	-7	1	5
	0.26	0.27	0.51	-8	1	3
	0.28	0.29	0.52	-9	1	1
* 12	0.28	0.3	0.52	-10	2	11
	0.3	0.33	0.54	-11	1	6
	0.33	0.37	0.57	-13	1	4
13	0.23	0.16	1.01	-10	0	2
	0.24	0.17	1.03	-11	0	0
	0.26	0.22	1.05	-12	0	0

*は本発明外の試料を示す。

【0053】

表1、2から、本発明の試料では、耐熱衝撃試験の温度370℃では剥離の不良が見られたものの、耐熱試験温度300℃では剥離の不良がなかった。保護層にYを単独で添加した試料No. 13では1100℃での焼成の場合に、温度が370℃での耐熱衝撃試験に不良が見られたが、誘電体層にYおよびTbの希土類元素の酸化物を添加したものは耐熱衝撃試験の温度370℃においても不良が見られなかった。

【0054】

これに対して、保護層にBCF粉末を用いたものは耐熱衝撃試験の温度300℃においても不良が見られた。

【0055】

また、誘電体層をBT結晶粒子とBCF結晶粒子との複合粒子によって形成したものは

10

20

30

40

50

BCT結晶粒子のみから形成した試料に比較して静電容量が高くなった。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】本発明の積層セラミックコンデンサの構造を示すもので、(a)は断面図を示すものであり、(b)は(a)のA部およびB部の拡大図である。

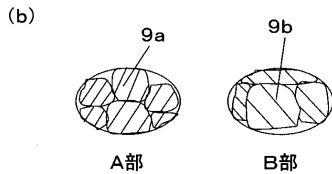
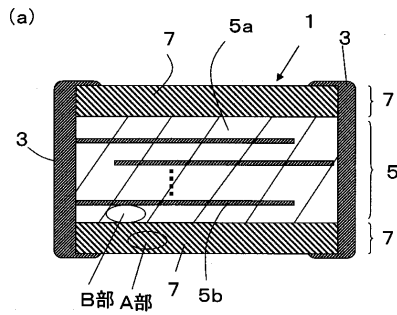
【図2】従来の積層セラミックコンデンサの構造を示す断面図である。

【符号の説明】

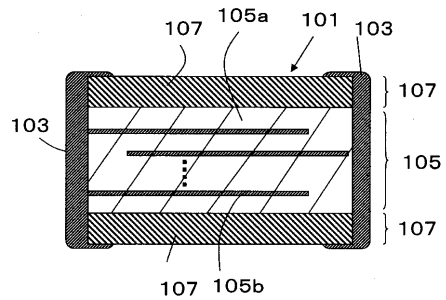
【0057】

- 1 コンデンサ本体
- 3 外部電極
- 5 容量部
- 5a 誘電体層
- 5b 内部電極層
- 7 保護層
- 9a チタン酸バリウムカルシウム結晶粒子
- 9b チタン酸バリウム結晶粒子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 097733 (JP, A)
特開2003 - 040671 (JP, A)
特開2005 - 317747 (JP, A)
特開平05 - 243081 (JP, A)
特開平11 - 354370 (JP, A)
特開平03 - 112860 (JP, A)
特開平05 - 299286 (JP, A)
特開2004 - 296708 (JP, A)
特開2003 - 068559 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 4/12
C04B 35/468
H01G 4/30