

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7241472号
(P7241472)

(45)発行日 令和5年3月17日(2023.3.17)

(24)登録日 令和5年3月9日(2023.3.9)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 G	4/30	(2006.01)	H 0 1 G	4/30
			2 0 1 M	
			H 0 1 G	4/30
			2 0 1 N	
			H 0 1 G	4/30
			3 1 1 Z	
			H 0 1 G	4/30
			5 1 2	
			H 0 1 G	4/30
			5 1 7	

請求項の数 5 (全13頁)

(21)出願番号	特願2018-106421(P2018-106421)	(73)特許権者	000204284 太陽誘電株式会社 東京都中央区京橋二丁目7番19号
(22)出願日	平成30年6月1日(2018.6.1)	(74)代理人	100087480 弁理士 片山 修平
(65)公開番号	特開2019-212716(P2019-212716 A)	(72)発明者	高 島 賢二 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太 陽誘電株式会社内
(43)公開日	令和1年12月12日(2019.12.12)	審査官	鈴木 駿平
審査請求日	令和3年2月2日(2021.2.2)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミックを主成分とする誘電体層と、内部電極層と、が交互に積層され、略直方体形状を有し、積層された複数の前記内部電極層が交互に対向する2端面に露出するように形成された積層構造と、

前記積層構造の積層方向の上面および下面の少なくともいずれか一方に設けられ、前記誘電体層と主成分が同じカバー層と、を備え、

前記カバー層の表面において、前記2端面が対向する第1方向に引張応力が残留し、前記積層構造の2側面が対向する第2方向の中心側の前記引張応力が前記2側面側端の前記引張応力よりも大きく、

前記誘電体層、サイドマージン、および前記カバー層の主成分セラミックに関して、 c/a 比の値が、前記カバー層 < 前記サイドマージン < 前記誘電体層であり、

前記サイドマージンは、前記積層構造において積層された複数の前記内部電極層が前記2端面以外の2側面に延びた端部を覆うように設けられた領域であることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】

前記第1方向の中心を通る前記第2方向の中心において、前記引張応力が最も高く、当該第2方向の中心から側面側端にかけて、前記引張応力が徐々に小さくなっていることを特徴とする請求項1記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】

前記第 1 方向の中心を通る前記第 2 方向において、前記引張応力の最大値と最小値との差が 50 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 4】

前記誘電体層の厚みは、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 5】

主成分セラミック粒子を含み $0.8 \mu\text{m}$ 以下の厚みを有するグリーンシート上に、金属導電ペーストの内部電極層パターンを配置する第 1 工程と、

前記第 1 工程によって得られた積層単位を、前記内部電極層パターンの配置位置が交互にずれるように複数積層して得られたセラミック積層体の積層方向の上面および下面の少なくともいずれか一方に主成分セラミック粒子を含むカバーシートを配置する第 2 工程と、

前記セラミック積層体の前記内部電極層パターンが露出する側面に主成分セラミック粒子を含むサイドマージンシートを配置して焼成する第 3 工程と、を含み、

前記グリーンシート、前記サイドマージンシートおよび前記カバーシートの主成分セラミックに関して、前記焼成の際の焼結に起因する収縮量が、前記カバーシート > 前記サイドマージンシート > 前記グリーンシートとなるように、前記グリーンシート、前記サイドマージンシートおよび前記カバーシートの材料を調整し、

前記グリーンシート、前記サイドマージンシートおよび前記カバーシートの主成分セラミックに関して、 c/a 比の値が、前記カバーシート < 前記サイドマージンシート < 前記グリーンシートであることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【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およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型化、高機能化、高信頼化等が進む中、積層セラミックコンデンサに対しても、小型もしくは薄型でかつ高い静電容量を持つ製品の開発が求められている。

【0003】

そこで、コンデンサ内部に応力を残留させることによって、高い誘電率を実現させる技術が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。また、サイド部分を凹状に湾曲させかつ圧縮応力を残留させることによって、高い容量を実現させる技術が開示されている（例えば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第 2005/050679 号
特開 2007-123835 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、高容量化のために誘電体層を薄くして積層数を増やした積層セラミックコンデンサに上記技術を適用すると、環境から熱衝撃が加わった際に、無視できないような微小な構造欠陥が生じるため、オープン不良やショート不良、外観不良が発生するおそれがある。

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、熱衝撃に対する耐性を有しつつ高容量を実現することができる積層セラミックコンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る積層セラミックコンデンサは、セラミックを主成分とする誘電体層と、内部電極層と、が交互に積層され、略直方体形状を有し、積層された複数の前記内部電極層が交互に対向する2端面に露出するように形成された積層構造と、前記積層構造の積層方向の上面および下面の少なくともいずれか一方に設けられ、前記誘電体層と主成分が同じカバー層と、を備え、前記カバー層の表面において、前記2端面が対向する第1方向に引張応力が残留し、前記積層構造の2側面が対向する第2方向の中心側の前記引張応力が前記2側面側端の前記引張応力よりも大きく、前記誘電体層、サイドマージン、および前記カバー層の主成分セラミックに関して、 c/a 比の値が、前記カバー層<前記サイドマージン<前記誘電体層であり、前記サイドマージンは、前記積層構造において積層された複数の前記内部電極層が前記2端面以外の2側面に延びた端部を覆うように設けられた領域であることを特徴とする。

10

【0008】

上記積層セラミックコンデンサにおいて、前記第1方向の中心を通る前記第2方向の中心において、引張応力が最も高く、当該第2方向の中心から側面側端にかけて、引張応力が徐々に小さくなっていてもよい。

【0009】

上記積層セラミックコンデンサにおいて、前記第1方向の中心を通る前記第2方向において、前記引張応力の最大値と最小値との差を50MPa以上としてもよい。前記誘電体層の厚みは、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

20

【0010】

本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、主成分セラミック粒子を含み $0.8\mu\text{m}$ 以下の厚みを有するグリーンシート上に、金属導電ペーストの内部電極層パターンを配置する第1工程と、前記第1工程によって得られた積層単位を、前記内部電極層パターンの配置位置が交互にずれるように複数積層して得られたセラミック積層体の積層方向の上面および下面の少なくともいずれか一方に主成分セラミック粒子を含むカバーシートを配置する第2工程と、前記セラミック積層体の前記内部電極層パターンが露出する側面に主成分セラミック粒子を含むサイドマージンシートを配置して焼成する第3工程と、を含み、前記グリーンシート、前記サイドマージンシートおよび前記カバーシートの主成分セラミックに関して、前記焼成の際の焼結に起因する収縮量が、前記カバーシート>前記サイドマージンシート>前記グリーンシートとなるように、前記グリーンシート、前記サイドマージンシートおよび前記カバーシートの材料を調整し、前記グリーンシート、前記サイドマージンシートおよび前記カバーシートの主成分セラミックに関して、 c/a 比の値が、前記カバーシート<前記サイドマージンシート<前記グリーンシートとすることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、熱衝撃に対する耐性を有しつつ高容量を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0013】

【図1】積層セラミックコンデンサの部分断面斜視図である。

【図2】図1のA-A線断面図である。

【図3】図1のB-B線断面図である。

【図4】積層セラミックコンデンサを上面側から見た上面図である。

【図5】引張応力の測定方法について説明するための図である。

【図6】引張応力とピークとの関係を例示する図である。

【図7】積層セラミックコンデンサの製造方法のフローを例示する図である。

【図8】(a)および(b)は測定結果を示す図である。

【図9】中心線付近の領域の平均値および側面側の領域の平均値を示す図である。

50

【図10】中心線付近の領域と側面側の領域との間の領域についての測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、図面を参照しつつ、実施形態について説明する。

【0015】

(実施形態)

図1は、実施形態に係る積層セラミックコンデンサ100の部分断面斜視図である。図2は、図1のA-A線断面図である。図3は、図1のB-B線断面図である。図1～図3で例示するように、積層セラミックコンデンサ100は、直方体形状を有する積層チップ10と、積層チップ10のいずれかの対向する2端面に設けられた外部電極20a, 20bとを備える。なお、積層チップ10の当該2端面以外の4面のうち、積層方向の上面および下面以外の2面を側面と称する。外部電極20a, 20bは、積層チップ10の積層方向の上面、下面および2側面に延在している。ただし、外部電極20a, 20bは、互いに離間している。

10

【0016】

積層チップ10は、誘電体として機能するセラミック材料を含む誘電体層11と、卑金属材料を含む内部電極層12とが、交互に積層された構成を有する。各内部電極層12の端縁は、積層チップ10の外部電極20aが設けられた端面と、外部電極20bが設けられた端面とに、交互に露出している。それにより、各内部電極層12は、外部電極20aと外部電極20bとに、交互に導通している。その結果、積層セラミックコンデンサ100は、複数の誘電体層11が内部電極層12を介して積層された構成を有する。また、誘電体層11と内部電極層12との積層構造において、積層方向の最外層には内部電極層12が配置され、当該積層構造の上面および下面は、カバー層13によって覆われている。カバー層13は、セラミック材料を主成分とする。例えば、カバー層13の材料は、誘電体層11とセラミック材料の主成分が同じである。

20

【0017】

積層セラミックコンデンサ100のサイズは、例えば、長さ0.25mm、幅0.125mm、高さ0.125mmであり、または長さ0.4mm、幅0.2mm、高さ0.2mm、または長さ0.6mm、幅0.3mm、高さ0.3mmであり、または長さ1.0mm、幅0.5mm、高さ0.5mmであり、または長さ3.2mm、幅1.6mm、高さ1.6mmであり、または長さ4.5mm、幅3.2mm、高さ2.5mmであるが、これらのサイズに限定されるものではない。

30

【0018】

内部電極層12は、Ni(ニッケル), Cu(銅), Sn(スズ)等の卑金属を主成分とする。内部電極層12として、Pt(白金), Pd(パラジウム), Ag(銀), Au(金)などの貴金属やこれらを含む合金を用いてもよい。誘電体層11は、例えば、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有するセラミック材料を主成分とする。なお、当該ペロブスカイト構造は、化学量論組成から外れた ABO_3 を含む。例えば、当該セラミック材料として、 $BaTiO_3$ (チタン酸バリウム), $CaZrO_3$ (ジルコン酸カルシウム), $CaTiO_3$ (チタン酸カルシウム), $SrTiO_3$ (チタン酸ストロンチウム), ペロブスカイト構造を形成する $Ba_{1-x-y}Ca_xSr_yTi_{1-z}Zr_zO_3$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$)等を用いることができる。

40

【0019】

図2で例示するように、外部電極20aに接続された内部電極層12と外部電極20bに接続された内部電極層12とが対向する領域は、積層セラミックコンデンサ100において電気容量を生じる領域である。そこで、当該領域を、容量領域14と称する。すなわち、容量領域14は、異なる外部電極に接続された2つの隣接する内部電極層12が対向する領域である。

【0020】

50

外部電極 20 a に接続された内部電極層 12 同士が、外部電極 20 b に接続された内部電極層 12 を介さずに対向する領域を、エンドマージン領域 15 と称する。また、外部電極 20 b に接続された内部電極層 12 同士が、外部電極 20 a に接続された内部電極層 12 を介さずに対向する領域も、エンドマージン領域 15 である。すなわち、エンドマージン領域 15 は、同じ外部電極に接続された内部電極層 12 が異なる外部電極に接続された内部電極層 12 を介さずに対向する領域である。エンドマージン領域 15 は、容量を生じない領域である。

【0021】

図 3 で例示するように、積層チップ 10 において、積層チップ 10 の 2 側面から内部電極層 12 に至るまでの領域をサイドマージン領域 16 と称する。すなわち、サイドマージン領域 16 は、上記積層構造において積層された複数の内部電極層 12 が 2 側面側に延びた端部を覆うように設けられた領域である。

10

【0022】

電子機器の小型化、高機能化、高信頼化などが進むなか、積層セラミックコンデンサに対しても、小型もしくは薄型でかつ高い静電容量を持つ製品の開発が進められている。そこで、応力を残留させることで高い誘電率を実現させ、高い容量を実現させることが考えられる。しかしながら、高容量化のために誘電体層を薄くして積層数を増やした積層セラミックコンデンサに応力を残留させると、環境から熱衝撃が加わった際に、無視できないような微小な構造欠陥が生じるため、オープン不良やショート不良、外観不良が発生するおそれがある。そこで、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 100 は、熱衝撃に対する耐性を有しつつ高容量を実現することができる構成を有している。

20

【0023】

図 4 は、積層セラミックコンデンサ 100 を上面側から見た上面図である。図 4 で例示するように、長手方向（積層チップ 10 の 2 端面が対向する方向）を X 軸方向（第 1 方向）とし、短手方向（積層チップ 10 の 2 側面が対向する方向）を Y 軸方向（第 2 方向）とする。積層セラミックコンデンサ 100 においては、少なくともいずれか一方のカバー層 13 の表面において、X 軸方向に沿って引張応力が残留している。X 軸方向に沿って引張応力が残留することにより、誘電体層 11 に高い誘電率を生じさせることができる。各誘電体層 11 が高い誘電率を有することで、高容量を実現することができる。なお、本件で述べる引張応力とは、長手方向に沿って外側へ向かって引っ張るように加えられた外力に対向するように、反作用として働く力を意味する。

30

【0024】

また、当該カバー層 13 の表面において、X 軸方向に沿って残留する引張応力の強度に分布を設ける。具体的には、カバー層 13 の表面において、Y 軸方向における中心側の引張応力が、側面側端の引張応力よりも大きくなっている。引張応力が小さい側面部は、熱衝撃を吸収することができる。それにより、積層セラミックコンデンサ 100 の構造欠陥の発生を抑制することができる。

【0025】

以上のことから、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 100 は、カバー層 13 の表面において、積層チップ 10 の 2 端面が対向する X 軸方向に引張応力が残留し、積層チップ 10 の 2 側面が対向する Y 軸方向の中心側の引張応力が 2 側面側端の引張応力よりも大きいことで、熱衝撃に対する耐性を有しつつ、高容量を実現することができる。なお、両方のカバー層 13 において、引張応力の強度分布を設けることが好ましい。

40

【0026】

なお、X 軸方向に沿って残留する引張応力が大きい領域が広いほど、より高容量を実現することができる。したがって、X 軸方向の中心を通る Y 軸方向の中心において、当該引張応力が最も高くなっていることが好ましい。また、当該 Y 軸方向の中心から側面側端にかけて、当該引張応力が徐々に小さくなっていることが好ましい。

【0027】

X 軸方向に残留する引張応力が十分に大きくないと、誘電体層 11 の誘電率を十分に大

50

きくすることができないおそれがある。そこで、最大引張応力に下限を設けることが好ましい。具体的には、X軸方向に残留する引張応力について、X軸方向の中心を通るY軸方向において、最大値と最小値との差が50MPa以上となっていることが好ましく、100MPa以上となっていることがより好ましい。一方、X軸方向に残留する引張応力が大きすぎると、熱衝撃に対する耐性が十分に得られないおそれがある。そこで、最大引張応力に上限を設けることが好ましい。具体的には、X軸方向に残留する引張応力について、X軸方向の中心を通るY軸方向において、最大値と最小値との差が800MPa以下となっていることが好ましく、550MPa以下となっていることがより好ましい。

【0028】

なお、カバー層13の表面に残留する引張応力が最大となる方向は、X軸方向に対して傾斜していてもよい。この場合においても、残留する引張応力にX軸方向成分があり、Y軸方向における中心側のX軸方向成分が側面側端のX軸方向成分よりも大きくなっていればよい。

10

【0029】

カバー層13の表面に残留する引張応力が最大となる方向がX軸方向に対して傾斜している場合において、X軸方向成分がY軸方向成分よりも大きいことが好ましい。熱膨張収縮による変形に対向しようとする力が、Y方向へ逃げてしまうため、十分な効果が得られなくなってしまうからである。

【0030】

なお、本実施形態は、誘電体層11および内部電極層12が薄層化された積層セラミックコンデンサにおいて、特に効果を発揮する。例えば、誘電体層11の平均厚みが0.5μm以上0.6μm以下である場合、内部電極層12の平均厚みが0.5μm以上0.6μm以下である場合などに、本実施形態は特に効果を発揮する。また、誘電体層11の平均厚みが0.3μm以上0.4μm以下である場合、内部電極層12の平均厚みが0.2μm以上0.3μm以下である場合などに、本実施形態はより効果を発揮する。

20

【0031】

続いて、引張応力の測定方法について説明する。図5で例示するように、カバー層13の表面に、X軸方向に偏光する、スポット径が約1μmのレーザー光を照射する。この状態において、X軸方向に偏光するラマン散乱光のスペクトルを測定する。X軸方向に偏光する光を利用することによって、レーザー光を照射した点での、X軸方向に働く残留応力を評価することができる。このとき、図6で例示するように、 260 cm^{-1} 付近に、A(1TO)振動に由来するピークが出現する。引張応力が発生している場合、このピーク位置がマイナス側(260 cm^{-1} よりも右側)、圧縮応力が発生している場合はプラス側(260 cm^{-1} よりも左側)にそれぞれシフトする。 1 cm^{-1} 分のピークシフトは、約25MPaの応力に相当するため、ピークシフト量を測定することで応力を測定することができる。

30

【0032】

続いて、積層セラミックコンデンサ100の製造方法について説明する。図7は、積層セラミックコンデンサ100の製造方法のフローを例示する図である。

【0033】

(原料粉末作製工程)

まず、図7で例示するように、誘電体層11を形成するための誘電体材料を用意する。誘電体層11に含まれるAサイト元素およびBサイト元素は、通常は ABO_3 の粒子の焼結体の形で誘電体層11に含まれる。例えば、 BaTiO_3 は、ペロブスカイト構造を有する正方晶化合物であって、高い誘電率を示す。この BaTiO_3 は、一般的に、二酸化チタンなどのチタン原料と炭酸バリウムなどのバリウム原料とを反応させてチタン酸バリウムを合成することで得ることができる。誘電体層11を構成するセラミックの合成方法としては、従来種々の方法が知られており、例えば固相法、ゾル-ゲル法、水熱法等が知られている。本実施形態においては、これらのいずれも採用することができる。

40

【0034】

50

得られたセラミック粉末に、目的に応じて所定の添加化合物を添加する。添加化合物としては、Mn, V (バナジウム), Cr (クロム), 希土類元素(Y (イットリウム), Sm (サマリウム), Eu (ユウロピウム), Gd (ガドリニウム), Tb (テルビウム), Dy (ジスプロシウム), Ho (ホロミウム), Er (エルビウム), Tm (ツリウム) および Yb (イッテルビウム) の酸化物、並びに、Co (コバルト), Ni, Li (リチウム), B, Na (ナトリウム), K (カリウム) および Si の酸化物もしくはガラスが挙げられる。

【0035】

本実施形態においては、好ましくは、まず誘電体層11を構成するセラミックの粒子に添加化合物を含む化合物を混合して820~1150 で仮焼を行う。続いて、得られたセラミック粒子を添加化合物とともに湿式混合し、乾燥および粉碎してセラミック粉末を調製する。例えば、セラミック粉末の平均粒子径は、誘電体層11の薄層化の観点から、好ましくは50~300nmである。例えば、上記のようにして得られたセラミック粉末について、必要に応じて粉碎処理して粒径を調節し、あるいは分級処理と組み合わせることで粒径を整えてもよい。

10

【0036】

次に、サイドマージン領域16を形成するためのサイドマージン材料を用意する。上記の誘電体材料の作製工程と同様の工程により得られたチタン酸バリウムのセラミック粉末に、目的に応じて所定の添加化合物を添加する。添加化合物としては、Mn, V, Cr, 希土類元素(Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm および Yb) の酸化物、並びに、Co, Ni, Li, B, Na, K および Si の酸化物もしくはガラスが挙げられる。

20

【0037】

本実施形態においては、好ましくは、まず、サイドマージン領域16を構成するセラミックの粒子に添加化合物を含む化合物を混合して820~1150 で仮焼を行う。続いて、得られたセラミック粒子を添加化合物とともに湿式混合し、乾燥および粉碎してセラミック粉末を調製する。例えば、セラミック粉末の平均粒子径は、材料に合わせて、好ましくは50~300nmである。例えば、上記のようにして得られたセラミック粉末について、必要に応じて粉碎処理して粒径を調節し、あるいは分級処理と組み合わせることで粒径を整えてもよい。

【0038】

次に、カバー層13を形成するためのカバー材料を用意する。上記の誘電体材料の作製工程と同様の工程により得られたチタン酸バリウムのセラミック粉末に、目的に応じて所定の添加化合物を添加する。添加化合物としては、Mn, V, Cr, 希土類元素(Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm および Yb) の酸化物、並びに、Co, Ni, Li, B, Na, K および Si の酸化物もしくはガラスが挙げられる。

30

【0039】

本実施形態においては、好ましくは、まずカバー層13を構成するセラミックの粒子に添加化合物を含む化合物を混合して820~1150 で仮焼を行う。続いて、得られたセラミック粒子を添加化合物とともに湿式混合し、乾燥および粉碎してセラミック粉末を調製する。例えば、セラミック粉末の平均粒子径は、材料に合わせて、好ましくは50~300nmである。例えば、上記のようにして得られたセラミック粉末について、必要に応じて粉碎処理して粒径を調節し、あるいは分級処理と組み合わせることで粒径を整えてもよい。

40

【0040】

本実施形態においては、誘電体材料、サイドマージン材料およびカバー材料の主成分セラミックに関して、焼結時の収縮量がカバー材料>サイドマージン材料>誘電体材料となるようにする。例えば、誘電体材料、サイドマージン材料およびカバー材料の主成分セラミックが同一である場合、当該主成分セラミックのc軸とa軸との比(c/a比)の値が、カバー材料<サイドマージン材料<誘電体材料とすればよい。また、各材料に添加する焼結助剤の量を調整することによっても実現することができる。

50

【 0 0 4 1 】

(積層工程)

次に、得られた誘電体材料に、ポリビニルブチラール (P V B) 樹脂等のバインダと、エタノール、トルエン等の有機溶剤と、可塑剤とを加えて湿式混合する。得られたスラリーを使用して、例えばダイコータ法やドクターブレード法により、基材上に例えば厚み $0.8 \mu\text{m}$ 以下の帯状の誘電体グリーンシートを塗工して乾燥させる。

【 0 0 4 2 】

次に、誘電体グリーンシートの表面に、有機バインダを含む内部電極形成用の金属導電ペーストをスクリーン印刷、グラビア印刷等により印刷することで、極性の異なる一対の外部電極に交互に引き出される内部電極層パターンを配置する。金属導電ペーストには、共材としてセラミック粒子を添加する。セラミック粒子の主成分は、特に限定するものではないが、誘電体層 1 1 の主成分セラミックと同じであることが好ましい。例えば、平均粒子径が 50nm 以下の BaTiO_3 を均一に分散させてもよい。

10

【 0 0 4 3 】

その後、内部電極層パターンが印刷された誘電体グリーンシートを所定の大きさに打ち抜いて、打ち抜かれた誘電体グリーンシートを、基材を剥離した状態で、内部電極層 1 2 と誘電体層 1 1 とが互い違いになるように、かつ内部電極層 1 2 が誘電体層 1 1 の長さ方向両端面に端縁が交互に露出して極性の異なる一対の外部電極 2 0 a , 2 0 b に交互に引き出されるように、所定層数 (例えば 1 0 0 ~ 5 0 0 層) だけ積層する。

【 0 0 4 4 】

次に、カバー材料に、ポリビニルブチラール (P V B) 樹脂等のバインダと、エタノール、トルエン等の有機溶剤と、可塑剤とを加えて湿式混合する。得られたスラリーを使用して、例えばダイコータ法やドクターブレード法により、基材上に例えば厚み $10 \mu\text{m}$ 以下の帯状のカバーシートを塗工して乾燥させる。積層した誘電体グリーンシートの上下にカバー層 1 3 となるカバーシートを圧着させ、所定寸法 (例えば $1.0 \text{mm} \times 0.5 \text{mm}$) にカットする。この場合、内部電極層パターンが 1 つおきに露出する 2 端面と、全ての内部電極層パターンが露出する 2 側面とを形成する。

20

【 0 0 4 5 】

次に、サイドマージン材料に、ポリビニルブチラール (P V B) 樹脂等のバインダと、エタノール、トルエン等の有機溶剤と、可塑剤とを加えて湿式混合する。得られたスラリーを使用して、例えばダイコータ法やドクターブレード法により、基材上に例えば厚み $30 \mu\text{m}$ 以下の帯状のサイドマージンシートを塗工して乾燥させ、カットした積層体の全ての内部電極層パターンが露出する 2 側面に貼り付ける。その後、 $250 \sim 500$ の N_2 雰囲気中で脱バインダ処理し、外部電極 2 0 a , 2 0 b となる金属導電ペーストを、積層体の両端面にディップ法等で塗布して乾燥させる。これにより、積層セラミックコンデンサ 1 0 0 の成型体が得られる。

30

【 0 0 4 6 】

(焼成工程)

このようにして得られた成型体を、酸素分圧 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{atm}$ の還元雰囲気中で $1100 \sim 1300$ で 10 分 ~ 2 時間焼成することで、各化合物が焼結して粒成長する。このようにして、積層セラミックコンデンサ 1 0 0 が得られる。

40

【 0 0 4 7 】

(再酸化処理工程)

その後、 N_2 ガス雰囲気中で $600 \sim 1000$ で再酸化処理を行ってもよい。

【 0 0 4 8 】

(めっき処理工程)

その後、めっき処理により、外部電極 2 0 a , 2 0 b に、 Cu , Ni , Sn 等の金属コーティングを行ってもよい。

【 0 0 4 9 】

本実施形態に係る製造方法によれば、誘電体材料、サイドマージン材料およびカバー材

50

料の主成分セラミックに関して、焼結時の収縮量がカバー材料 > 誘電体材料となるようにすることから、焼成後の積層セラミックコンデンサ 100 のカバー層 13 の表面において、長手方向である X 軸方向に沿って引張応力が残留する。また、誘電体材料、サイドマージン材料およびカバー材料の主成分セラミックに関して、焼結時の収縮量がカバー材料 > サイドマージン材料 > 誘電体材料となるようにすることから、焼成後の積層セラミックコンデンサ 100 のカバー層 13 の表面において、Y 軸方向における中心側における引張応力の X 軸方向成分が、側面側端における引張応力の X 軸方向成分よりも大きくなっている。以上のことから、熱衝撃に対する耐性を有しつつ、高容量を実現することができる。

【実施例】

【0050】

以下、実施形態に係る積層セラミックコンデンサを作製し、特性について調べた。

【0051】

BaTiO₃ のセラミック粉末を用意した。セラミック粉末に添加化合物を添加し、焼結助剤を添加した。添加化合物および焼結助剤を添加したセラミック粉末をボールミルで十分に湿式混合粉碎して誘電体材料を作製した。サイドマージン材料およびカバー材料についても、同様の手順により作製した。ただし、BaTiO₃ の c/a 比の値が、カバー材料 < サイドマージン材料 < 誘電体材料となるようにした。

【0052】

誘電体材料に有機バインダおよび溶剤を加えてドクターブレード法にて誘電体グリーンシートを作製した。誘電体グリーンシートの塗工厚みを 0.8 μm とし、有機バインダとしてポリビニルブチラール (PVB) 等を用い、溶剤としてエタノール、トルエン酸等を加えた。その他、可塑剤などを加えた。

【0053】

次に、カバー材料に、有機バインダおよび溶剤を加えてドクターブレード法にてカバーシートを作製した。有機バインダとしてポリビニルブチラール (PVB) 等を用い、溶剤としてエタノール、トルエン酸等を加えた。その他、可塑剤などを加えた。

【0054】

次に、内部電極層 12 の主成分金属 (Ni) の粉末と、共材 (チタン酸バリウム) と、バインダ (エチルセルロース) と、溶剤と、必要に応じてその他助剤とを含んでいる内部電極形成用導電ペーストを遊星ボールミルで作製した。誘電体シートに内部電極形成用導電ペーストをスクリーン印刷した。

【0055】

次に、印刷したシートを 250 枚重ね、その上下にカバーシートをそれぞれ 30 μm ずつ積層した。その後、熱圧着により積層体を得て、所定の形状に切断した。次に、サイドマージン材料に有機バインダおよび溶剤を加えてドクターブレード法にてサイドマージンシートを作製した。サイドマージンシートの塗工厚みを 20 μm とし、有機バインダとしてポリビニルブチラール (PVB) 等を用い、溶剤として、エタノール、トルエン等を加えた。その他、可塑剤などを加えた。次に、得られた積層体にサイドマージンシートを貼り付け、N₂ 雰囲気中で脱バインダ処理の後、Ni 外部電極をディップ法で形成し、還元雰囲気下 (O₂ 分圧: 10⁻⁵ ~ 10⁻⁸ atm)、1250 で焼成して焼結体を得た。形状寸法は、長さ 0.6 mm、幅 0.3 mm、高さ 0.3 mm であった。焼結体を N₂ 雰囲気下 800 の条件で再酸化処理を行った後、めっき処理して外部電極端子の表面に Cu, Ni, Sn の金属コーティングを行い、積層セラミックコンデンサを得た。なお焼成後において Ni 内部電極の厚みは 1.0 μm であった。

【0056】

(分析)

図 8 (a) に示すように、カバー層 13 の表面において、X 軸方向に沿った中心線付近の領域 (中心線から両方の側面側に 50 μm 以内の領域) と、側面側の領域 (側面から中心線の方に 50 μm 以内の領域) とにおいて、それぞれ任意の 5 点において引張応力の X 軸方向成分を測定した。それぞれの領域において測定した 5 点分のスペクトルにおいて、

10

20

30

40

50

図 8 (b) に示すように、A (1 T O) 振動に由来するピークのトップの波数 (図 8 (b) では点線における波数) を読み取り、5 点分の平均値を算出した。図 9 は、中心線付近の領域の平均値および側面側の領域の平均値を示す図である。図 9 に示すように、中心線付近の引張応力の X 軸方向成分は、側面側の領域の引張応力の X 軸方向成分よりも大きくなっている。図 1 0 は、中心線付近の領域と側面側の領域との間の領域についての測定結果を示す図である。図 1 0 において、模様が濃いほど引張応力が大きく、模様が薄いほど引張応力が小さいことを意味する。図 1 0 に示すように、中心線付近から側面側にかけて徐々に引張応力の X 軸方向成分が低くなっていることがわかる。これらの結果は、ただし、 $B a T i O_3$ の c / a 比の値が、カバー材料 < サイドマージン材料 < 誘電体材料となるようにしたからであると考えられる。

10

【 0 0 5 7 】

以上、本発明の実施例について詳述したが、本発明に係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 8 】

- 1 0 積層チップ
- 1 1 誘電体層
- 1 2 内部電極層
- 1 3 カバー層
- 1 4 容量領域
- 1 5 エンドマージン領域
- 1 6 サイドマージン領域
- 2 0 a , 2 0 b 外部電極
- 1 0 0 積層セラミックコンデンサ

20

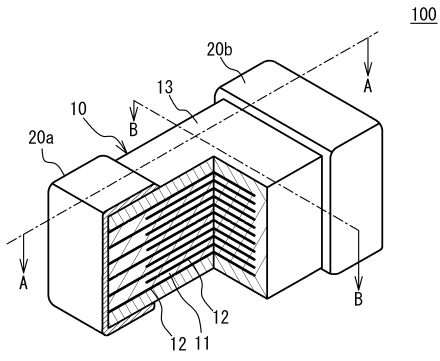
30

40

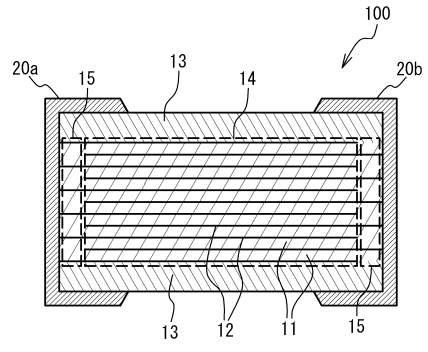
50

【図面】

【図 1】

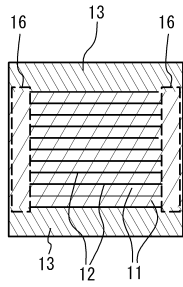


【図 2】

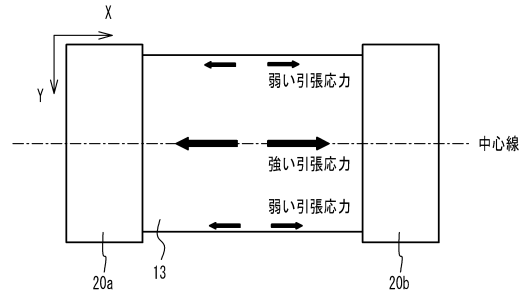


10

【図 3】

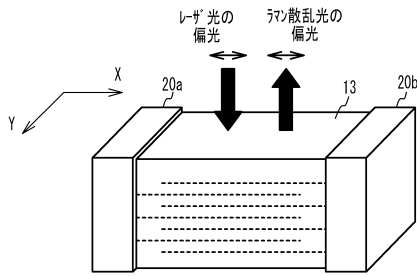


【図 4】

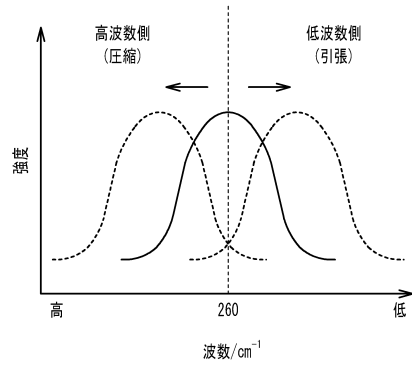


20

【図 5】



【図 6】

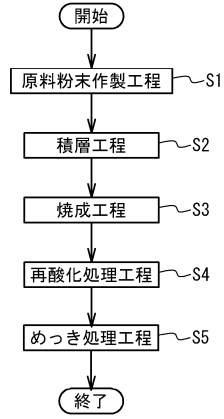


30

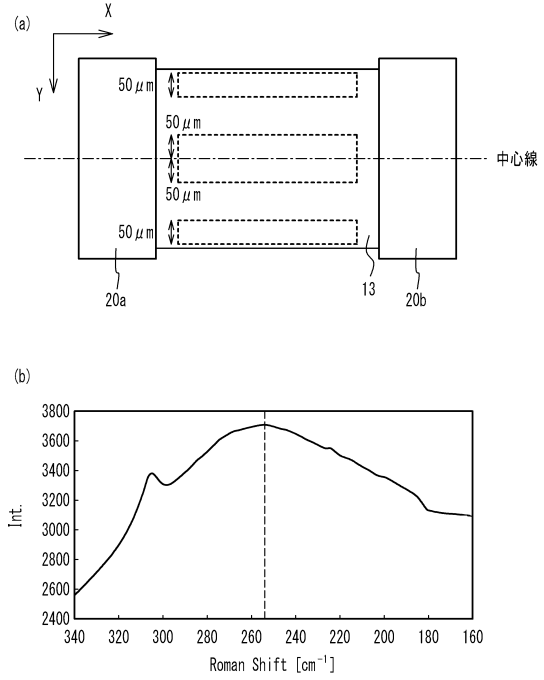
40

50

【 図 7 】



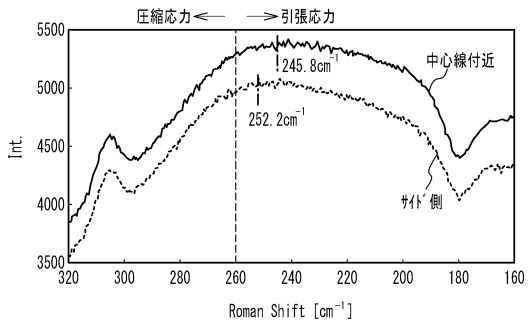
【 図 8 】



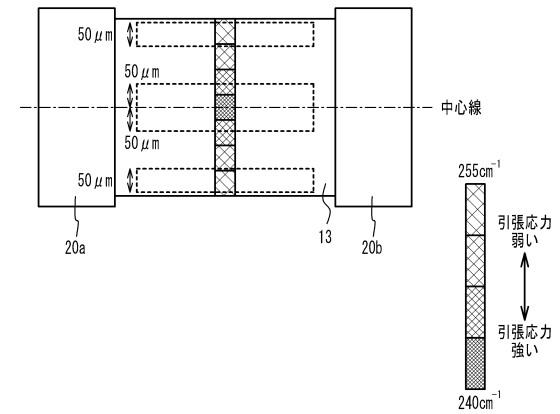
10

20

【 図 9 】



【 図 10 】



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 280411 (JP, A)
特開2016 - 015369 (JP, A)
特開2014 - 146690 (JP, A)
特開2017 - 028253 (JP, A)
特開2007 - 142342 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01G 4 / 30