

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3775366号

(P3775366)

(45) 発行日 平成18年5月17日(2006.5.17)

(24) 登録日 平成18年3月3日(2006.3.3)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 G 4/12 (2006.01)

HO 1 G 4/12 3 6 4

HO 1 G 4/30 (2006.01)

HO 1 G 4/12 3 5 8

HO 1 G 4/12 3 6 1

HO 1 G 4/30 3 0 1 E

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-243234 (P2002-243234)
 (22) 出願日 平成14年8月23日(2002.8.23)
 (65) 公開番号 特開2003-173925 (P2003-173925A)
 (43) 公開日 平成15年6月20日(2003.6.20)
 審査請求日 平成15年11月18日(2003.11.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-295973 (P2001-295973)
 (32) 優先日 平成13年9月27日(2001.9.27)
 (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 松本 宏之
 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
 株式会社村田製作所内

審査官 鈴木 匡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層セラミック電子部品の製造方法および積層セラミック電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の積層されたセラミック層と積層方向に関して中間部に位置する前記セラミック層の間の界面に沿ってそれぞれ延びる複数の内部導体膜とを含む積層体を備える、積層セラミック電子部品を製造する方法であって、

焼成によって前記セラミック層となるべきものであって、セラミック粉末を含む複数のセラミックグリーンシートを用意する工程と、

前記中間部に位置する前記セラミック層となる前記セラミックグリーンシート上に、導電性金属成分を含む内部導体膜を形成する工程と、

前記内部導体膜が形成された複数の前記セラミックグリーンシートを積層するとともに、その上下に前記内部導体膜が形成されない外層部分となる前記セラミックグリーンシートを積層し、それによって生の積層体を得る工程と、

前記生の積層体を焼成する工程とを備え、

少なくとも前記外層部分となる前記セラミックグリーンシートは、前記内部導体膜に含まれる前記導電性金属成分の酸化物を含んでいて、

前記セラミックグリーンシートを用意する工程は、セラミック原料を用意する工程と、前記セラミック原料を仮焼して前記セラミック粉末を得る工程と、前記セラミック粉末を有機ビヒクル中に分散させてセラミックスラリーを作製する工程と、前記セラミックスラリーをシート状に成形して前記セラミックグリーンシートを作製する工程とを備え、前記

10

20

導電性金属成分の酸化物を含む前記セラミックグリーンシートについては、前記セラミックスラリーを作製する工程において、前記導電性金属成分の酸化物が添加されることを特徴とする、

積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 2】

前記外層部分となる前記セラミックグリーンシートにのみ、前記導電性金属成分の酸化物が含まれる、請求項 1 に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 3】

すべての前記セラミックグリーンシートに、前記導電性金属成分の酸化物が含まれる、請求項 1 に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

10

【請求項 4】

前記導電性金属成分の酸化物を含む前記セラミックグリーンシートにおいて、前記導電性金属成分の酸化物は、前記セラミックグリーンシートに含まれる前記セラミック粉末に対して、0.05 ~ 0.20 重量% 含む、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 5】

前記導電性金属成分の酸化物はニッケルの酸化物を含む、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の製造方法によって製造された、積層セラミック電子部品。

20

【請求項 7】

当該積層セラミック電子部品は積層セラミックコンデンサであり、前記内部導体膜としての内部電極が、前記積層体の幅方向における両端部および前記積層体の積層方向における両端部を除く部分に形成され、前記積層体の外表面上には、前記内部電極の特定のものに接続されるように外部電極が形成される、請求項 6 に記載の積層セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、積層セラミック電子部品の製造方法および積層セラミック電子部品に関するもので、特に、積層セラミック電子部品に備える積層体の焼結度合いの均一化を図るための改良に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

この発明にとって興味ある積層セラミック電子部品として、たとえば積層セラミックコンデンサがある。図 3 には、積層セラミックコンデンサに備える積層体 1 が断面図で示されている。

【0003】

積層体 1 は、複数の積層されたセラミック層 2 と、積層方向に関して中間部に位置するセラミック層 2 の間の複数の界面に沿ってそれぞれ延びる複数の内部導体膜としての内部電極 3 とを備えている。

40

【0004】

積層体 1 は、次のように製造される。

【0005】

まず、焼成によってセラミック層 2 となるべきものであって、セラミック粉末を含む複数のセラミックグリーンシートが用意され、中間部に位置するセラミック層 2 となるセラミックグリーンシート上には、内部電極 3 が形成される。内部電極 3 は、たとえば、導電性金属成分を含む導電性ペーストをセラミックグリーンシート上に印刷することによって形成される。

【0006】

50

次に、複数のセラミックグリーンシートが積層され、それによって生の積層体を得られる。この生の積層体を得るため、内部電極 3 が形成されたセラミックグリーンシートを積層したものの積層方向における両端部に、内部電極が形成されない外層用のセラミックグリーンシートを積層するようにされる。

【0007】

次に、生の積層体が焼成され、その結果、図 3 に示すような積層体 1 が得られる。

【0008】

積層体 1 の両端部には、図 4 に示すように、外部電極 4 が形成され、それによって、目的とする積層セラミックコンデンサ 5 が完成される。

【0009】

なお、図 3 と図 4 との関係について説明すると、図 3 は、図 4 の線 I I I - I I I に沿う断面図を示している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

セラミック層 2 となるべきセラミックグリーンシートとしては、内部電極 3 間に位置するものについても、外層用となるものについても、一般に互いに同じ組成のものが用いられる。

【0011】

他方、生の積層体を焼成する工程において、内部電極 3 に含まれる導電性金属成分の一部が、酸化物となって、内部電極 3 間のセラミックグリーンシートおよび内部電極 3 の近傍のセラミックグリーンシートへと拡散かつ固溶することが知られている。そのため、特にセラミック層 2 の薄層化が進むほど、内部電極 3 間において、内部電極 3 に含まれる導電性金属成分の酸化物の濃度がより高まることになる。

【0012】

このような導電性金属成分の酸化物の濃度は、焼成後の積層セラミックコンデンサの特性に影響を与える。この影響を低減するために、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック粉末の組成に工夫を加えたりもしている。

【0013】

他方、積層体 1 における内部電極 3 の分布状態を見ると、内部電極 3 は、積層体 1 の幅方向における両端部 6 および積層体 1 の積層方向における両端部すなわち外層部分 7 を除く部分に形成されている。したがって、積層体 1 の幅方向における両端部 6 および外層部分 7 にあっては、内部電極 3 に含まれる導電性金属成分が拡散かつ固溶する現象が届かず、内部電極 3 の近傍とは異なる組成となってしまう。

【0014】

その結果、積層体 1 の幅方向における両端部 6 および外層部分 7 には、図 3 にその領域を斜線で示すように、結晶粒が未成長の領域すなわち焼結不十分領域 8 が形成されることがある。

【0015】

なお、上述の焼結不十分領域 8 は、積層体 1 の幅方向における両端部 6 に比べて、外層部分 7 の方が、その形成を防止することが困難である。なぜなら、内部電極 3 をより幅広に形成することによって、すなわち、内部電極 3 が形成されないマージンをより狭くすることによって、内部電極 3 に含まれる導電性金属成分の拡散を積層体 1 の幅方向における両端部 6 にまで十分に届かせることが可能であるが、外層部分 7 では、内部電極 3 自体を全く存在させ得ないからである。

【0016】

上述した焼結不十分領域 8 では、焼結による収縮が十分に進んでいないため、図 3 において両方向矢印 9 で示すように、積層体 1 を上下に引き離す方向のストレスを生じさせたり、積層体 1 を図による左右に引き離す方向のストレスを生じさせたりする。

【0017】

特に上下のストレスのかかる結果、内部電極 3 とセラミック層 2 との間でわずかに剥がれ

10

20

30

40

50

が生じることがあり、これが原因となって、積層セラミックコンデンサ5の絶縁抵抗不良を招くことがある。極端な場合には、より大きな剥がれ、すなわちデラミネーションが生じることもある。

【0018】

また、焼結不十分領域8は、水分の侵入を許容する。したがって、積層体1を、焼成後において湿式研磨したとき、焼結不十分領域8に水分が侵入してしまうことがあり、次いで、外部電極4の形成のためにたとえば銅を含む導電性ペーストを付与し、焼き付ける工程を実施したとき、焼結不十分領域8に侵入した水分が加熱され、体積膨張して、積層体1の一部または外部電極4の一部を吹き飛ばすことがある。その結果、図4に示すように、欠け10が生じることがある。

10

【0019】

図5には、図4に示した欠け10が生じた部分が拡大されて断面図で示されている。図5において、欠け10が生じなかった場合の形態が点線で示されている。この点線で示した形態と実線で示した形態とを比較すればわかるように、図5においては、積層体10の一部および外部電極4の一部の双方において欠け10が生じている。このような欠け10は、得られた積層セラミックコンデンサ5の外観不良を招く。

【0020】

また、焼結不十分領域8へは、上述した湿式研磨の場合の水分の侵入の他、湿式めっきを実施したときのめっき液の侵入や空気中の湿気の侵入も生じ得る。そして、焼結不十分領域8における、これら水分、めっき液または湿気の侵入および蓄積は、上述した欠け10

20

【0021】

なお、焼結不十分領域8での焼結を十分に達成しようとするため、たとえば焼成温度を上げるなどして、焼成条件をより厳しくすると、内部電極3間の領域において過焼結状態となり、得られた積層セラミックコンデンサ5の誘電損失が増大したり、静電容量の温度特性が所望の範囲から外れたりするなど、電気的特性において異常が生じることがある。

【0022】

以上の説明は、積層セラミックコンデンサについて行なったが、同様の問題は、積層セラミックコンデンサ以外の積層セラミック電子部品においても生じ得る。

30

【0023】

そこで、この発明の目的は、上述のような問題を解決し得る、積層セラミック電子部品の製造方法およびこの製造方法によって得られた積層セラミック電子部品を提供しようとすることである。

【0024】

【課題を解決するための手段】

この発明は、複数の積層されたセラミック層と積層方向に関して中間部に位置するセラミック層の間の界面に沿ってそれぞれ延びる複数の内部導体膜とを含む積層体を備える、積層セラミック電子部品を製造する方法にまず向けられるものである。

【0025】

この積層セラミック電子部品の製造方法は、焼成によってセラミック層となるべきものであって、セラミック粉末を含む複数のセラミックグリーンシートを用意する工程と、中間部に位置するセラミック層となるセラミックグリーンシート上に、導電性金属成分を含む内部導体膜を形成する工程と、内部導体膜が形成された複数のセラミックグリーンシートを積層するとともに、その上下に内部導体膜が形成されない外層部分となるセラミックグリーンシートを積層し、それによって生の積層体を得る工程と、生の積層体を焼成する工程とを備えている。

40

【0026】

そして、上述した技術的課題を解決するため、少なくとも外層部分となるセラミックグリーンシートは、上述の内部導体膜に含まれる導電性金属成分の酸化物を含んでいること

50

を第1の特徴としている。

【0027】

このように、セラミックグリーンシートに予め内部導体膜に含まれる導電性金属粉末の酸化物を含ませることで、生の積層体全体にわたって、所定量以上の導電性金属成分の酸化物を含ませることができ、内部導体膜近傍とそれ以外の部分との間での導電性金属成分の酸化物の濃度の差を小さくすることができ、したがって、焼結性の差を縮めることができる。

【0028】

なお、積層セラミック電子部品の設計等に応じて、導電性金属成分の酸化物は、外層部分となるセラミックグリーンシートにのみ含まれても、すべてのセラミックグリーンシート

10

【0029】

セラミックグリーンシートに含まれる導電性金属成分の酸化物の濃度についての好ましい範囲は、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック粉末の種類や導電性金属成分の種類あるいは積層体内の内部導体膜の分布状態等によって異なるが、一般的には、導電性金属成分の酸化物が、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック粉末に対して、0.05～0.20重量%含むことが好ましい。なお、導電性金属成分の酸化物の含有量の上限は、得ようとする積層セラミック電子部品の電気的特性に悪影響を及ぼさない範囲で選ばれることになる。

【0030】

さらに、この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、次のようなことを第2の特徴としている。すなわち、セラミックグリーンシートを用意するため、セラミック原料を用意する工程と、セラミック原料を仮焼してセラミック粉末を得る工程と、セラミック粉末を有機ビヒクル中に分散させてセラミックスラリーを作製する工程と、セラミックスラリーをシート状に成形してセラミックグリーンシートを作製する工程とが実施されるが、上述したセラミックスラリーを作製する工程において、導電性金属成分の酸化物が添加されることを第2の特徴としている。

20

【0031】

内部導体膜に含まれる導電性金属成分としては、たとえばニッケルが用いられる。この場合、セラミックグリーンシートに含まれる導電性金属成分の酸化物は、たとえば、NiO

30

【0032】

この発明は、また、上述したような製造方法によって製造された積層セラミック電子部品にも向けられる。

【0033】

また、この発明は、積層セラミックコンデンサに対して特に有利に適用される。この場合、内部導体膜としての内部電極が、積層体の幅方向における両端部および積層体の積層方向における両端部を除く部分に形成され、積層体の外表面上には、内部電極の特定のものに接続されるように外部電極が形成されている。

【0034】

【発明の実施の形態】

図1は、前述した図3に対応する図であって、この発明の一実施形態を適用して製造された積層セラミックコンデンサのための積層体11を示す断面図である。図1において、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。

40

【0035】

図1に示した積層体11を製造するため、まず、焼成によってセラミック層2となるべきものであって、セラミック粉末を含む複数のセラミックグリーンシートが用意される。これらセラミックグリーンシートは、内部電極3に含まれる導電性金属成分の酸化物を、セラミック粉末に対して0.05～0.20重量%含んでいる。

【0036】

50

上述したセラミックグリーンシートを用意する工程は、より詳細には、次のように実施される。

【0037】

まず、セラミック原料が用意される。得ようとするセラミック粉末がBaTiO₃系のセラミック粉末である場合には、たとえば、酸化チタン粉末および酸化バリウム粉末等が用意される。

【0038】

次いで、上述のセラミック原料が混合かつ分散処理された後、仮焼され、次いで粉碎される。これによって、たとえばBaTiO₃系のセラミック粉末が得られる。

【0039】

次に、セラミック粉末が、溶剤、バインダおよび可塑剤等を含む有機ビヒクルと混合され、分散処理されることによって、セラミックスラリーが作製される。このセラミックスラリーを作製するための調合段階において、内部電極3に含まれる導電性金属成分の酸化物を添加することが好ましい。内部電極3に含まれる導電性金属成分がニッケルを含む場合、たとえばNiO粉末がこの調合段階において添加される。

10

【0040】

なお、導電性金属成分の酸化物を添加する段階としては、たとえば、セラミック原料粉末を仮焼する段階であつたり、あるいはセラミックグリーンシートに散布したりすることも考えられるが、以下の理由により、セラミックスラリーを作製する工程において添加することが好ましい。

20

【0041】

すなわち、第1に、得ようとするセラミック層2の厚みに応じて、導電性金属成分の酸化物の濃度を逐次調整することが容易であるためである。たとえば、セラミック層2が厚くなると、内部電極3間のセラミック層2において、内部電極3により近い部分と内部電極3からより離れた部分との間で、内部電極3に含まれていた導電性金属成分の拡散量の差がより大きくなる。そこで、このようにセラミック層2の厚みが厚くなるほど、導電性金属成分の酸化物の添加量を増やせば、セラミック層2内での導電性金属成分の酸化物の濃度についての不均一性を抑えることができる。

【0042】

第2に、仮焼によって得られたセラミック粉末の結晶格子内に導電性金属成分の酸化物が含まれない状態から焼成を開始した方が、導電性金属成分の酸化物について、内部電極3からの拡散および固溶の場合と類似する効果を期待できるためである。仮焼前のセラミック原料の調合段階で、導電性金属成分の酸化物を添加した場合には、仮焼後のセラミック粉末内に既に導電性金属成分の酸化物が含まれているため、この添加された導電性金属成分の酸化物は、内部電極3に含まれていた導電性金属成分の拡散および固溶と同じような挙動をもって、拡散および固溶し得ない。これに対して、セラミックスラリーを作製する工程において、導電性金属成分の酸化物を添加すれば、この添加された導電性金属成分の酸化物と内部電極3に予め含まれていた導電性金属成分とは、互いに同じ挙動をもって、セラミック層2内で拡散および固溶し、また、セラミック粉末の結晶粒の成長に対して互いに同じ影響を与えることができる。

30

40

【0043】

第3に、セラミックスラリー中に導電性金属成分の酸化物を均一に分散させることが容易であるためである。セラミックグリーンシートに導電性金属成分の酸化物を散布する場合には、均一な散布が比較的困難である。

【0044】

次に、上述したセラミックスラリーをシート状に成形してセラミックグリーンシートが作製される。

【0045】

このようにして複数のセラミックグリーンシートが用意された後、中間部に位置するセラミック層2となるセラミックグリーンシート上には、導電性金属成分を含む内部電極3が

50

形成される。内部電極3は、たとえば、導電性金属成分を含む導電性ペーストをセラミックグリーンシート上に印刷することによって形成される。

【0046】

次に、複数のセラミックグリーンシートが積層され、それによって生の積層体を得られる。この生の積層体を得るため、内部電極3が形成されたセラミックグリーンシートを積層したものの積層方向における両端部に、内部電極が形成されない外層用のセラミックグリーンシートを積層するようにされる。

【0047】

次に、生の積層体が焼成され、それによって、焼結後の積層体11が得られる。この積層体11においては、セラミック層2となるべきセラミックグリーンシートに導電性金属成分の酸化物が予め含まれていたため、内部電極3から導電性金属成分が拡散かつ固溶しても、積層体11全体としての導電性金属成分の酸化物の濃度の不均一性が抑えられるので、幅方向における両端部6および外層部分7に焼結不十分領域が形成されることを防止することができる。

【0048】

次に、積層体11の外表面上には、内部電極3の特定のものに接続されるように外部電極4(図4参照)が形成され、積層セラミックコンデンサが完成される。

【0049】

なお、以上説明した実施形態では、すべてのセラミックグリーンシートに、導電性金属成分の酸化物が含まれたが、積層体11における内部電極3の面積すなわちマーキングの大きさによっては、外層部分となるセラミックグリーンシートにのみ、導電性金属成分の酸化物が含まれてもよい。

【0050】

以下に、セラミックグリーンシートへの導電性金属成分の酸化物の添加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。

【0051】

(実験例1)

ニッケルを含む内部電極を備え、かつ、基準温度を20とし、この基準温度での静電容量が、-25 ~ +85の温度範囲で、-80% ~ +30%の範囲内で変化する、積層セラミックコンデンサのための誘電体セラミック材料であるBaTiO₃系のセラミック粉末を用意した。

【0052】

上述のセラミック粉末に、有機ビヒクルを加え、分散処理することによって、セラミックスラリーを作製した。このセラミックスラリーの作製段階で、NiO粉末を添加しないものと、セラミック粉末に対して0.10重量%の添加量をもってNiO粉末を添加したものと、セラミック粉末に対して0.20重量%の添加量をもってNiO粉末を添加したものの3種類の試料を作製した。

【0053】

次に、各試料に係るセラミックスラリーをシート状に成形してセラミックグリーンシートを作製し、これらセラミックグリーンシートのみを積層し、6mm×5mm×1mmの寸法を有する生の積層体を作製した。

【0054】

次いで、各試料に係る生の積層体を、図2に示すような焼成プロファイルをもって焼成しながら、各々の焼結挙動をTMA分析によって調査した。図2には、焼成時間に対する、膨張率で示された焼結挙動が、焼成プロファイルとともに示されている。

【0055】

図2において、「0.10重量%添加」および「0.20重量%添加」と「NiO無添加」とを比較すればわかるように、NiOを添加することにより、膨張率が早期に低下し、すなわち早期に収縮し、焼結性が著しく向上していることがわかる。

【0056】

10

20

30

40

50

(実験例2)

実験例1の場合と同様の要領で、NiO粉末を添加しないセラミックスラリーと、セラミック粉末に対して0.05重量%の添加量をもってNiO粉末を添加したセラミックスラリーと、セラミック粉末に対して0.10重量%の添加量をもってNiO粉末を添加したセラミックスラリーとをそれぞれ作製した。

【0057】

次いで、これらセラミックスラリーの各々を用いて、セラミックグリーンシートを作製し、特定のセラミックグリーンシート上に、ニッケルを含む内部電極を形成し、これらセラミックグリーンシートを積層し、得られた生の積層体を焼成し、外部電極を形成することによって、0.5mm×0.5mm×1.0mmの外形寸法を有し、内部電極間のセラミック層の厚みが8μmの積層セラミックコンデンサを作製した。

10

【0058】

得られた各試料に係る積層セラミックコンデンサの外観を観察し、図4および図5に示すような欠け10の発生の有無を確認したところ、表1に示すような結果が得られた。

【0059】

【表1】

NiO添加量(重量%)	欠け発生率(個/100K個)
0	19
0.05	0
0.10	0

20

【0060】

表1からわかるように、NiO無添加のセラミックスラリーを用いた試料では、19個/100K個の試料について欠けが発生していたのに対し、NiOを0.05重量%添加したセラミックスラリーおよび同じく0.10重量%添加したセラミックスラリーをそれぞれ用いた試料では、欠けの発生が全く認められなかった。

【0061】

また、上述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の断面を走査型電子顕微鏡によって観察した。その結果、用いたセラミックスラリーにNiO粉末を添加しなかった試料では、内部電極から離れるに従って、結晶粒径が小さくなっており、焼結不十分であることが観察されたが、NiO粉末を0.05重量%および0.10重量%それぞれ添加したセラミックスラリーを用いた各試料では、いずれも、積層体における内部電極の近傍から表面に至るまで、結晶粒径が均一であり、積層体全体において十分な焼結が進んでいることが確認された。

30

【0062】

(実験例3)

実験例1の場合と同様の要領で、NiO粉末を添加しないセラミックスラリーと、セラミック粉末に対して0.10重量%の添加量をもってNiO粉末を添加したセラミックスラリーとをそれぞれ作製した。

40

【0063】

次いで、これらセラミックスラリーの各々を用いて、セラミックグリーンシートを作製し、特定のセラミックグリーンシート上に、ニッケルを含む内部電極を形成し、これらセラミックグリーンシートを積層し、得られた生の積層体を焼成し、外部電極を形成することによって、1.25mm×1.25mm×2.0mmの外形寸法を有し、内部電極間のセラミック層の厚みが10μmの積層セラミックコンデンサを作製した。

【0064】

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、絶縁抵抗を測定し、この絶縁

50

抵抗の不良が発生した試料の比率を求めたところ、表 2 に示すような結果が得られた。

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

NiO添加量(重量%)	絶縁抵抗不良発生率①	絶縁抵抗不良発生率②
0	1376ppm	122ppm
0.10	13ppm	0ppm

10

【 0 0 6 6 】

表 2 において、「絶縁抵抗不良発生率 1」は、試料数 200000 個に対する、絶縁抵抗不良が発生した試料数の比率を示している。また、「絶縁抵抗不良発生率 2」は、絶縁抵抗測定によって良品のみを選別した後、良品と判定された試料について、再び絶縁抵抗測定を行ない、この 2 回目の絶縁抵抗測定において、絶縁抵抗不良が発生した試料数の比率を示している。

【 0 0 6 7 】

表 2 からわかるように、NiO 無添加のセラミックスラリーを用いた試料では、多数の絶縁抵抗不良が発生したのに対し、NiO を 0.10 重量% 添加したセラミックスラリーを用いた試料では、「絶縁抵抗不良発生率 1」が 13 ppm と極めて低く、また、「絶縁抵抗不良発生率 2」は 0 ppm というように絶縁抵抗不良が全く発生しなかった。

20

【 0 0 6 8 】

上述の結果から、NiO の添加は、絶縁抵抗不良の発生を効果的に防止できることがわかり、このことから、内部電極とセラミック層との間の微小な剥がれの発生を効果的に防止し得るものと推測される。

【 0 0 6 9 】

(実験例 4)

実験例 1 の場合と同様の要領で、NiO 粉末を添加しないセラミックスラリーと、セラミック粉末に対して 0.05 重量% の添加量をもって NiO 粉末を添加したセラミックスラリーと、セラミック粉末に対して 0.10 重量% の添加量をもって NiO 粉末を添加したセラミックスラリーとをそれぞれ作製した。

30

【 0 0 7 0 】

次いで、これらセラミックスラリーの各々を用いて、実験例 3 の場合と同様の積層セラミックコンデンサを作製した。

【 0 0 7 1 】

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、誘電損失 DF (Dissipation Factor)、絶縁抵抗 (log IR)、絶縁破壊電圧および静電容量の温度特性を求めた。これらの結果が表 3 に示されている。

【 0 0 7 2 】

【 表 3 】

40

NiO添加量(重量%)		0	0.05	0.10
静電容量(nF) n=30	平均	1462	1467	1434
	最大	1545	1522	1475
	最小	1399	1409	1397
誘電損失DF(%) n=30	平均	4.68	4.73	4.58
	最大	4.98	4.94	4.84
絶縁抵抗(logIR) n=30	平均	10.40	10.55	10.37
	最小	9.91	9.71	9.90
絶縁破壊電圧(V) n=10	平均	547	562	546
	最小	513	544	528
温度特性(%) +20°C基準 n=3	-40°C	-53.3	-51.9	-55.6
	最大	+22.7	+23.1	+22.6
	+85°C	-78.9	-78.6	-79.1

10

【0073】

なお、表3に示した各特性の数値は、良品と判定された試料のみに基づいている。

【0074】

表3におけるNiO添加量が0重量%のものと0.05重量%のものと0.10重量%のものとを比較すればわかるように、各電気的特性については、NiOの添加により低下するものではない。このことを裏付けるため、表4に示すように、NiOが無添加の試料とNiOが0.10重量%添加された試料とについて、内部電極間および内部電極が形成されない積層体の幅方向両端部の各々におけるNiO濃度を波長分散型X線マイクロアナライザによって求めた。

【0075】

【表4】

		NiO濃度(重量%)
NiO 無添加	内部電極間	0.9
	幅方向両端部	0.1
NiO 0.10重量%添加	内部電極間	0.9
	幅方向両端部	0.2

20

30

【0076】

表4に示すように、セラミック層となるべきセラミックグリーンシートに、本来、ニッケルを含まない試料、すなわち「NiO無添加」の試料の場合であっても、得られた積層セラミックコンデンサの段階で分析すれば、内部電極間には多量のNiOが拡散かつ固溶してしまっている。これに対して、セラミック層となるべきセラミックグリーンシートに予めNiOを添加しておいた試料、すなわち「NiO1.10重量%添加」の試料においても、内部電極間でのNiO濃度は、上述の「NiO無添加」の場合と同様、0.9重量%である。このことから、NiOを0.10重量%程度添加しても、内部電極間のNiO濃度にほとんど影響を与えず、したがって、電気的特性についても実質的な影響を与えないことがわかる。

40

50

【 0 0 7 7 】

(実 験 例 5)

実験例 1 の場合と同様の要領で、NiO 粉末を添加しないセラミックスラリーと、セラミック粉末に対して 0 . 1 0 重量 % の添加量をもって NiO 粉末を添加したセラミックスラリーとをそれぞれ作製した。

【 0 0 7 8 】

次いで、これらセラミックスラリーの各々を用いて、セラミックグリーンシートを作製した。

【 0 0 7 9 】

次に、(1) NiO 添加のセラミックグリーンシートのみを用いて、試料 1 に係る積層セラミックコンデンサと、(2) NiO 無添加のセラミックグリーンシートのみを用いて、試料 2 に係る積層セラミックコンデンサと、(3) NiO 添加のセラミックグリーンシートを外層部分において用い、かつ NiO 無添加のセラミックグリーンシートを内部電極が分布する中間部において用いて、試料 3 に係る積層セラミックコンデンサとをそれぞれ作製した。

【 0 0 8 0 】

上述の試料 1、2 および 3 に係る積層セラミックコンデンサは、ともに、内部電極がニッケルを含み、0 . 5 mm × 0 . 5 mm × 1 . 0 mm の外形寸法を有し、内部電極間のセラミック層の厚みが 1 . 0 μ m であり、内部電極の平面寸法は 0 . 3 mm × 0 . 7 mm であった。

【 0 0 8 1 】

得られた試料 1、2 および 3 に係る積層セラミックコンデンサについて、実験例 2 と同様の要領で「欠け発生率」、ならびに実験例 3 と同様の要領で「絶縁抵抗不良発生率 1 」および「絶縁抵抗不良発生率 2 」をそれぞれ評価した。それらの結果が表 5 に示されている。

【 0 0 8 2 】

【 表 5 】

試料 番号	欠け発生率 (個/100K個)	絶縁抵抗不良発生率①	絶縁抵抗不良発生率②
1	0	13ppm	0ppm
2	19	1376ppm	122ppm
3	0	20ppm	0ppm

【 0 0 8 3 】

表 5 から、内部電極のサイドマージン寸法が 1 0 0 μ m と比較的小さい場合には、NiO 添加のセラミックグリーンシートを外層部分において用い、かつ NiO 無添加のセラミックグリーンシートを内部電極が分布する中間部において用いて作製された試料 3 に係る積層セラミックコンデンサであっても、NiO 添加のセラミックグリーンシートのみを用いて作製された試料 1 に係る積層セラミックコンデンサと実質的に同様の効果が得られることがわかる。

【 0 0 8 4 】

以上、この発明を、主として、積層セラミックコンデンサに関連して説明したが、この発明は、積層セラミックコンデンサ以外の、たとえば、積層セラミックインダクタ、積層 LC 複合部品、積層セラミックバリスタ、多層セラミック基板等の積層セラミック電子部品に対しても適用することができる。

【 0 0 8 5 】

また、実施形態の説明は、内部導体膜としての内部電極が導電性金属成分としてニッケル

を含み、セラミックグリーンシートにニッケルの酸化物すなわちNiOを含ませた場合について行なったが、この発明では、ニッケル以外の導電性金属成分を内部導体膜が含み、セラミックグリーンシートには、このニッケル以外の導電性金属成分の酸化物を含む実施形態も可能である。

【0086】

【発明の効果】

以上のように、この発明によれば、積層セラミック電子部品の積層体に備える少なくとも外層部分を与えるセラミック層となるべきセラミックグリーンシートに、内部導体膜に含まれる導電性金属成分の酸化物が予め含まれているため、焼成工程において、内部導体膜から導電性金属成分が拡散かつ固溶しても、積層体全体としての導電性金属成分の酸化物の濃度の不均一性を抑えることができ、したがって、積層体全体において十分かつ均一な焼結状態を得ることができる。

10

【0087】

したがって、得られた積層セラミック電子部品において、デラミネーションや内部導体膜とセラミック層との間での微小な剥がれといった構造欠陥を生じにくくすることができる。とともに、積層体または外部電極における欠けといった外観不良を生じにくくすることができる。

【0088】

上述したように、セラミックグリーンシートに含まれる導電性金属成分の酸化物の含有率に関して、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック粉末に対して、0.05～0.20重量%というような範囲に限定されると、導電性金属成分の酸化物の効果を十分に発揮させながら、得られた積層セラミック電子部品の電気的特性に対して確実に悪影響を及ぼさないようにすることができる。

20

【0089】

また、この発明によれば、セラミックグリーンシートを用意するため、セラミック原料を用意する工程と、セラミック原料を仮焼してセラミック粉末を得る工程と、セラミック粉末を有機ビヒクル中に分散させてセラミックスラリーを作製する工程と、セラミックスラリーをシート状に成形してセラミックグリーンシートを作製する工程とが実施されるが、上述のセラミックスラリーを作製する工程において、導電性金属成分の酸化物を添加するので、得ようとするセラミック層の厚みに応じて、導電性金属成分の酸化物の濃度を逐次調整することが容易であり、また、導電性金属成分の酸化物について、内部導体膜からの拡散および固溶の場合と類似する効果を期待でき、さらに、導電性金属成分の酸化物を均一に分散させることが容易である、という効果が奏される。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態を適用して製造された積層セラミックコンデンサのための積層体11を示す断面図である。

【図2】実験例1において実施された生の積層体の焼成工程における焼成プロファイルおよび焼結挙動を示す図である。

【図3】この発明が解決しようとする課題を説明するための積層セラミックコンデンサに備える積層体1を示す断面図である。

40

【図4】図3に示した積層体1を用いて製造された積層セラミックコンデンサ5の外観を示す正面図である。

【図5】図4に示した積層セラミックコンデンサ5における欠け10が生じた部分を拡大して示す断面図である。

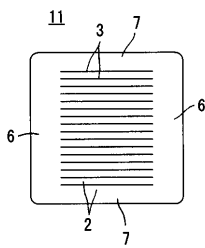
【符号の説明】

- 2 セラミック層
- 3 内部電極（内部導体膜）
- 4 外部電極
- 5 積層セラミックコンデンサ（積層セラミック電子部品）
- 6 積層体の幅方向における両端部

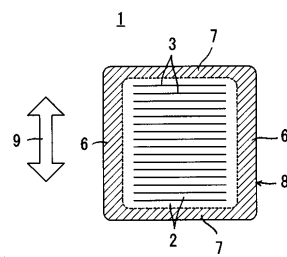
50

7 積層体の外層部分
1 1 積層体

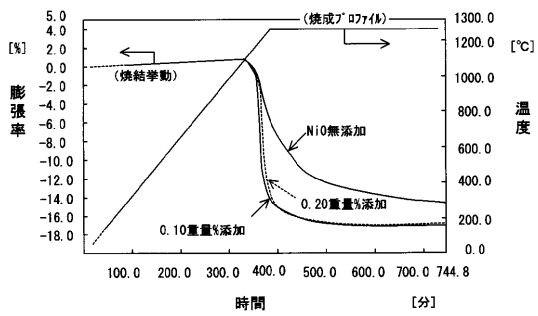
【図1】



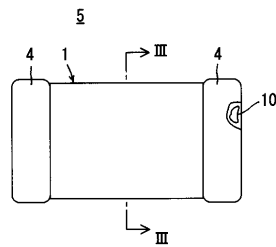
【図3】



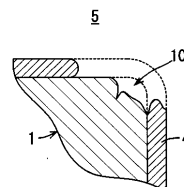
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-247363(JP,A)
特開2001-230149(JP,A)
特開2001-230149(JP,A)
特開平08-181032(JP,A)
特開平11-340083(JP,A)
特開平09-097733(JP,A)
特開平11-026285(JP,A)
特開2001-143957(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 4/12

H01G 4/30