

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-157769

(P2007-157769A)

(43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
HO 1 G 4/12 (2006.01)	HO 1 G	4/12	3 5 8	5 E 0 0 1
HO 1 G 4/30 (2006.01)	HO 1 G	4/30	3 0 1 E	5 E 0 8 2

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2005-346855 (P2005-346855)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成17年11月30日(2005.11.30)	(74) 代理人	100097180 弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100099900 弁理士 西出 眞吾
		(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	井口 俊宏 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】 積層型電子部品

(57) 【要約】

【課題】誘電体層を薄層、多層化した場合においても、層間剥離現象（デラミネーション）などの構造欠陥が有効に防止され、信頼性の高い積層型電子部品を提供すること。

【解決手段】内部電極層と内側誘電体層とが交互に積層された内層部と、前記内層部の積層方向の両端面に配置され、外側誘電体層からなる外層部と、を有する積層型電子部品であって、前記内側誘電体層および前記外側誘電体層が、それぞれ、誘電体酸化物を含む主成分と、添加成分と、を含有しており、添加成分のC V値に関し、前記外側誘電体層の添加成分のC V値が、前記内側誘電体層の添加成分のC V値よりも大きくなっていることを特徴とする積層型電子部品。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

内部電極層と内側誘電体層とが交互に積層された内層部と、

前記内層部の積層方向の両端面に配置され、外側誘電体層からなる外層部と、を有する積層型電子部品であって、

前記内側誘電体層および前記外側誘電体層が、それぞれ、誘電体酸化物を含む主成分と、添加成分と、を含有しており、

下記式(1)で表される添加成分のCV値に関し、前記外側誘電体層の添加成分のCV値が、前記内側誘電体層の添加成分のCV値よりも大きくなっていることを特徴とする積層型電子部品。

添加成分のCV値[%] = (添加成分の検出強度の標準偏差 / 添加成分の平均検出強度 × 100) ... (1)

【請求項 2】

前記外側誘電体層の添加成分のCV値と、前記内側誘電体層の添加成分のCV値との差が、1%以上である請求項1に記載の積層型電子部品。

【請求項 3】

前記内側誘電体層および前記外側誘電体層に含有されている添加成分が、少なくともAEの酸化物(ただし、AEは、Mg、Ca、SrおよびBaから選択される少なくとも1種)を含み、

前記主成分の含有量に対するモル比で換算した場合に、前記外側誘電体層における前記AEの酸化物の含有量が、前記内側誘電体層における前記AEの酸化物の含有量よりも、多くなっている請求項1または2に記載の積層型電子部品。

【請求項 4】

前記内側誘電体層および前記外側誘電体層に含有されている添加成分が、少なくとも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)を含み、

前記主成分の含有量に対するモル比で換算した場合に、前記外側誘電体層における前記Rの酸化物の含有量が、前記内側誘電体層における前記Rの酸化物の含有量よりも、多くなっている請求項1~3のいずれかに記載の積層型電子部品。

【請求項 5】

前記内側誘電体層および前記外側誘電体層に含有されている添加成分が、少なくとも焼結助剤を含み、

前記主成分の含有量に対するモル比で換算した場合に、前記外側誘電体層における前記焼結助剤の含有量が、前記内側誘電体層における前記焼結助剤の含有量よりも、少なくなっている請求項1または2に記載の積層型電子部品。

【請求項 6】

前記内側誘電体層および前記外側誘電体層に含有されている添加成分が、焼結助剤と、前記焼結助剤を除いた化合物と、からなり、

前記主成分の含有量に対するモル比で換算した場合に、前記焼結助剤を除いた化合物の含有量が、前記内側誘電体層における前記焼結助剤を除いた化合物の含有量よりも、多くなっている請求項1または2に記載の積層型電子部品。

【請求項 7】

前記焼結助剤が、酸化シリコンを主成分として含有する請求項5または6に記載の積層型電子部品。

【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積層型電子部品に係り、さらに詳しくは、誘電体層を薄層、多層化した場合においても、層間剥離現象(デラミネーション)などの

10

20

30

40

50

構造欠陥が有効に防止された積層型電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

積層型電子部品としての積層セラミックコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。

【0003】

このような積層セラミックコンデンサは、通常、次のような方法で製造される。すなわち、まず誘電体粉末、バインダ、有機溶剤を含むセラミック塗料を準備する。次に、このセラミック塗料を、ドクターブレード法などを用いてPET製フィルム上に塗布し、加熱乾燥させた後、PET製フィルムを剥離してセラミックグリーンシートを得る。次に、このセラミックグリーンシート上に内部電極を印刷して乾燥させ、これらを積層したものをチップ状に切断してグリーンチップとし、このグリーンチップを焼成後、端子電極を形成することにより製造される。

10

【0004】

積層セラミックコンデンサを製造する場合には、コンデンサとして必要とされる所望の静電容量に基づき、内部電極が形成されるシートの層間厚みは、約 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 程度の範囲に設定される。また、積層セラミックコンデンサでは、コンデンサチップの積層方向における外側部分には、内部電極が形成されない外層部分が形成される。この内部電極が形成されない部分に対応する誘電体層の厚みは、数十 μm ～数百 μm 程度であり、通常、コンデンサ素子内部を保護するために形成される。

20

【0005】

一方、内部電極の導電材として、一般にPdやPd合金が用いられているが、Pdは高価であるため、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属が使用されるようになってきている。内部電極の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極が酸化してしまうという問題がある。そのため、誘電体層と内部電極との同時焼成を、還元性雰囲気中で行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元されてしまい、比抵抗が低くなってしまふ。このため、非還元性の誘電体材料が開発されている。

【0006】

しかしながら、内部電極を構成するNiの影響により、内部電極が形成されたシートが多数積層された部分（内層部）と、内部電極が形成されない部分（外層部）とで、焼成時の収縮挙動が異なってしまうこととなる。そして、その結果、焼成時に、内層部と外層部との界面で層間剥離現象（デラミネーション）が発生してしまい、製品歩留まりが低下してしまうという問題があった。

30

【0007】

これに対して、外層部の焼結温度を低下させて、外層部と内層部との焼結温度を近づけることにより、上記問題の解決が図られている。たとえば、特許文献1には、外層用のグリーンシートとして、内層用のグリーンシートよりも低い温度で焼成による収縮を開始するグリーンシートを使用する方法が開示されている。また、特許文献2には、主成分原料として用いるチタン酸バリウム系セラミックのAサイトとBサイトとの比率（A/B）に関し、外層部を構成することとなる主成分原料として、内層部を構成することとなる主成分原料のA/Bよりも低いA/Bを有する主成分原料を使用する方法が開示されている。

40

【0008】

しかしながら、これら特許文献1, 2のように、外層部と内層部との焼結温度を近づける方法では、焼成時における、外層部と内層部との収縮挙動を近づけることはできるものの、焼結後における外層部の収縮率が、内層部の収縮率と比較して大きくなってしまい、結果としてデラミネーションが発生してしまうという問題があった。すなわち、これらの文献においては、最終的な収縮率の差により、内層部と外層部との界面で、デラミネーションが発生してしまうという問題があった。

【0009】

50

【特許文献1】特開平9-97733号公報

【特許文献2】特開2004-221268号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、誘電体層を薄層、多層化した場合においても、層間剥離現象（デラミネーション）などの構造欠陥が有効に防止され、信頼性の高い積層型電子部品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】

【0011】

上記目的を達成するために、本発明に係る積層型電子部品は、
内部電極層と内側誘電体層とが交互に積層された内層部と、
前記内層部の積層方向の両端面に配置され、外側誘電体層からなる外層部と、を有する積層型電子部品であって、

前記内側誘電体層および前記外側誘電体層が、それぞれ、誘電体酸化物を含む主成分と、添加成分と、を含有しており、

下記式（1）で表される添加成分のCV値に関し、前記外側誘電体層の添加成分のCV値が、前記内側誘電体層の添加成分のCV値よりも大きくなっていることを特徴とする。

添加成分のCV値 [%] = (添加成分の検出強度の標準偏差 / 添加成分の平均検出強度 × 100) ... (1)

【0012】

好ましくは、前記外側誘電体層の添加成分のCV値と、前記内側誘電体層の添加成分のCV値との差が、1%以上である。本発明において、前記添加成分のCV値は、複数種の添加成分が含有されている場合には、含有されている各添加成分のCV値の平均値を意味する。すなわち、複数種の添加成分が含有されている場合には、まず、各添加成分のCV値を上記式（1）に基づいて求め、得られた各添加成分のCV値を平均することにより算出することができる。

【0013】

好ましくは、前記内側誘電体層および前記外側誘電体層に含有されている添加成分が、少なくともAEの酸化物（ただし、AEは、Mg、Ca、SrおよびBaから選択される少なくとも1種）を含み、

前記主成分の含有量に対するモル比で換算した場合に、前記外側誘電体層における前記AEの酸化物の含有量が、前記内側誘電体層における前記AEの酸化物の含有量よりも、多くなっている。

【0014】

好ましくは、少なくとも前記内側誘電体層および前記外側誘電体層に含有されている添加成分が、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）を含み、

前記主成分の含有量に対するモル比で換算した場合に、前記外側誘電体層における前記Rの酸化物の含有量が、前記内側誘電体層における前記Rの酸化物の含有量よりも、多くなっている。

【0015】

好ましくは、前記内側誘電体層および前記外側誘電体層に含有されている添加成分が、少なくとも焼結助剤を含み、

前記主成分の含有量に対するモル比で換算した場合に、前記外側誘電体層における前記焼結助剤の含有量が、前記内側誘電体層における前記焼結助剤の含有量よりも、少なくなっている。

【0016】

前記焼結助剤としては、主成分である誘電体酸化物の焼結性を向上させ、焼結温度を低

10

20

30

40

50

下させる効果を奏するものであれば何でも良く、特に限定されないが、酸化シリコンを主成分として含有するものが好ましい。

【0017】

好ましくは、前記内側誘電体層および前記外側誘電体層に含有されている添加成分が、焼結助剤と、前記焼結助剤を除いた化合物と、からなり、

前記主成分の含有量に対するモル比で換算した場合に、前記焼結助剤を除いた化合物の含有量が、前記内側誘電体層における前記焼結助剤を除いた化合物の含有量よりも、多くなっている。

【0018】

前記焼結助剤を除いたその他の化合物としては、特に限定されないが、たとえば、前記 A E の酸化物、前記 R の酸化物の他、V の酸化物や M n の酸化物などが挙げられる。

10

【0019】

本発明に係る積層型電子部品としては、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、その他の表面実装チップ型電子部品 (S M D) などが例示される。

【発明の効果】

【0020】

本発明によると、添加成分の C V 値 (バラツキ) に関し、外層部を形成する外側誘電体層の C V 値を、内部電極層とともに交互に積層された内側誘電体層における C V 値よりも大きくする。すなわち、外側誘電体層における添加成分のバラツキを、内側誘電体層における添加成分のバラツキよりも大きくする。そして、このような構成により、外側誘電体層の焼結を制御することができ、その結果、焼成時における外側誘電体層の収縮を抑制することができる。そして、外側誘電体層の収縮を抑制することにより、焼成による層間剥離現象 (デラミネーション) の発生を有効に防止することができ、信頼性の高い積層型電子部品を提供することができる。

20

【0021】

従来においては、内部電極層の形成されていない外層部のほうが、内部電極層が形成されている内層部よりも、焼成時において大きく収縮してしまうため、内層部と外層部との界面で、デラミネーションが発生してしまうという問題があった。特にこの問題は、内層部を構成する内側誘電体層を薄層、多層化した場合に顕著であった。

30

【0022】

これに対して、本発明では、上記構成を採用しているため、内層部を構成する内側誘電体層を薄層、多層化した場合においても、従来において問題となっていた内層部と外層部との界面でのデラミネーションの発生を有効に防止できるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

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、

図 2 は図 1 に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの要部断面図、

図 3 は図 1 に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンチップの要部断面図である。

40

【0024】

第 1 実施形態

まず、本発明に係る積層型電子部品の一実施形態として、積層セラミックコンデンサの全体構成について説明する。

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、内側誘電体層 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 の両側端部には、素子本体 10 の内部で交互に配置された内部電極層 3 と各々導通する一对の外部電極 4 が形成してある。内部電極層 3 は、各側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。一对の外部電極 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

50

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。

【0025】

そして、コンデンサ素子本体 10 において、内部電極層 3 および内側誘電体層 2 の積層方向の両外側端部には、外側誘電体層 20 が配置してあり、素子本体 10 の内部を保護している。すなわち、コンデンサ素子本体 10 は、複数の内部電極層 3 および内側誘電体層 2 が積層された内層部 200 と、この内層部 200 の両外側に位置し、外側誘電体層 20 から形成される一対の外層部 300 とからなる。

【0026】

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が、通常、縦 (0.6 ~ 5.6 mm、好ましくは 0.6 ~ 3.2 mm) × 横 (0.3 ~ 5.0 mm、好ましくは 0.3 ~ 1.6 mm) × 厚み (0.1 ~ 3.2 mm、好ましくは 0.3 ~ 1.6 mm) 程度である。

【0027】

誘電体層 2 および 20

内側誘電体層 2 および外側誘電体層 20 は、誘電体磁器組成物で構成される。本実施形態の誘電体磁器組成物は、誘電体酸化物を含む主成分と、添加成分と、を含有している。

【0028】

主成分となる誘電体酸化物としては、組成式 ABO_3 で表され、組成式中の A サイトが Sr、Ca および Ba から選ばれる少なくとも 1 つの元素で構成され、B サイトが Ti および Zr の少なくとも 1 つの元素で構成されているペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体酸化物が好ましい。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。

【0029】

本実施形態では、主成分となる誘電体酸化物としては、特に、主として A サイトを Ba で、B サイトを Ti で構成されたチタン酸バリウム (より好ましくは、組成式 $Ba_m Ti_{1-m} O_{2+m}$ で表され、m が 0.995 ~ 1.010 であり、Ba と Ti との比が 0.995 Ba / Ti 1.010 である) が好ましい。

【0030】

本実施形態では、主成分としての誘電体酸化物とともに含有される添加成分として、AE の酸化物 (ただし、AE は、Mg、Ca、Sr および Ba から選択される少なくとも 1 種) を少なくとも含有させる。AE の酸化物は、比誘電率を高く保ちつつ、容量温度特性を平坦化させる効果を示す。なお、後述するように、本実施形態では、添加成分としての AE の酸化物の含有量は、内側誘電体層 2 における含有量よりも、外側誘電体層 20 における含有量のほうを多くする。

【0031】

本実施形態では、添加成分として、AE の酸化物に加えて、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) と、焼結助剤と、をさらに含有していることが好ましい。

【0032】

R の酸化物は、寿命特性を向上させる効果と、容量温度特性を平坦化する効果とを示す。R の酸化物のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Y の酸化物、Yb の酸化物、Tb の酸化物が好ましい。

【0033】

焼結助剤としては、主成分である誘電体酸化物の焼結性を向上させ、焼結温度を低下させる効果を奏するものであれば何でも良く、特に限定されないが、酸化シリコン、 Li_2O 、 B_2O_3 などが挙げられる。これらのなかでも、酸化シリコンを主成分として含有するものが好ましく、特に、組成式 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ で表される複

10

20

30

40

50

合酸化物がより好ましい。

【0034】

酸化シリコンを、複合酸化物である $(Ba, Ca)_x SiO_2 + x$ の形態で添加することにより、主成分である誘電体酸化物に対する反応性を良好にすることができる。 $(Ba, Ca)_x SiO_2 + x$ における x は、好ましくは $0.8 \sim 1.2$ であり、より好ましくは $0.9 \sim 1.1$ である。 x が小さすぎると、すなわち SiO_2 が多すぎると、主成分である誘電体酸化物と反応して誘電体特性を悪化させてしまう。一方、 x が大きすぎると、融点が高くなって焼結性が悪化してしまう。なお、上記複合酸化物において、 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】

また、本実施形態では、添加成分として、上記以外の化合物を含有していても良い。このような化合物としては、たとえば、 V の酸化物や Mn の酸化物などが挙げられる。 V の酸化物は、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化する効果と、高温負荷寿命を向上させる効果とを示す。また、 Mn の酸化物は、誘電体層の半導体化を抑制する効果と、 IR を高くする効果と、高温加速寿命を向上させる効果とを示す。

【0036】

図1に示す内側誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、本実施形態では、内側誘電体層2の厚みは、 $1 \mu m \sim 50 \mu m$ 程度であり、好ましくは $5 \mu m$ 以下、より好ましくは $3 \mu m$ 以下に薄層化されている。また、外側誘電体層20の厚みは、たとえば $100 \mu m \sim$ 数百 μm 程度である。

【0037】

内側誘電体層2と外側誘電体層20との関係

本実施形態では、図1に示す内側誘電体層2と、外側誘電体層20と、を次のような関係とする。

すなわち、本実施形態では、内側誘電体層2、外側誘電体層20に添加成分として含有させる AE の酸化物（ただし、 AE は、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba から選択される少なくとも1種）に関し、主成分である誘電体酸化物の含有量に対するモル比で換算した場合に、内側誘電体層2における含有量よりも、外側誘電体層20における含有量を多くする。そして、このような構成を採用することにより、下記式(1)で表される添加成分の CV 値に関し、外側誘電体層20の添加成分の CV 値を、内側誘電体層2の添加成分の CV 値よりも大きくすることができる。

添加成分の CV 値 [%] = (添加成分の検出強度の標準偏差 / 添加成分の平均検出強度 \times) $\times 100 \dots (1)$

【0038】

上記 AE の酸化物は、上記した効果に加えて、主成分である誘電体酸化物の焼結を抑制する効果を有する。そのため、外側誘電体層20における AE の酸化物の含有量を、内側誘電体層2における含有量よりも多くすることにより、外側誘電体層20の焼結が抑制され、焼結の促進による添加成分の均一化が阻害される。そして、その結果として、添加成分のバラツキを示す指標である添加成分の CV 値に関し、内側誘電体層2よりも、外側誘電体層20のほうが、大きな CV 値を有することとなる。そして、このように焼結が抑制され、添加成分の均一化が阻害された結果、外側誘電体層20の収縮も抑制されることとなるため、内層部200と外層部300との界面における、層間剥離現象（デラミネーション）の発生を有効に防止することができる。

【0039】

本実施形態においては、外側誘電体層20における AE の酸化物の含有量を、内側誘電体層2における AE の酸化物の含有量よりも多くすれば良く、その比率は特に限定されないが、好ましくは、外側誘電体層20における含有量を、内側誘電体層2における含有量に対して、主成分である誘電体酸化物に対するモル比で、 $1.02 \sim 1.4$ 倍、より好ましくは $1.05 \sim 1.2$ 倍とする。外側誘電体層20における含有量が多すぎると、外側誘電体層20の焼結が不十分となってしまう、構造欠陥が発生し易くなる傾向にある。外

10

20

30

40

50

側誘電体層 20 に含有させる A E の酸化物と、内側誘電体層 2 に含有させる A E の酸化物とは、同じ種類の酸化物としても良いし、また、異なる種類の酸化物としても良く、さらには、2 種類以上を併用しても良い。

【0040】

なお、本実施形態において、添加成分の C V 値とは、複数種の添加成分が含有されている場合には、各添加成分についての C V 値の平均値を意味する。すなわち、複数種の添加成分が含有されている場合には、まず、各添加成分の C V 値を上記式(1)に基づいて求め、得られた各添加成分の C V 値を平均することにより算出することができる。すなわち、たとえば、A E の酸化物に加えて、R の酸化物および焼結助剤が含有されている場合には、A E の酸化物、R の酸化物および焼結助剤のそれぞれについて C V 値を求め、これらを平均することにより算出する。

10

【0041】

また、外側誘電体層 20 の添加成分の C V 値と、内側誘電体層 2 の添加成分の C V 値との差は、好ましくは 1 % 以上、より好ましくは 2 % 以上である。C V 値の差が小さいと、上記した効果が得難くなる。なお、C V 値の差の上限は特に限定されないが、通常 70 % 程度である。

【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、内側誘電体層 2 の構成材料が耐還元性を有するため、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、Cu、Ni 合金または Cu 合金が好ましい。内部電極層 3 の主成分を Ni にした場合には、誘電体が還元されないように、低酸素分圧(還元雰囲気)で焼成することが好ましい。

20

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が、通常、0.5 ~ 5 μm 程度である。

【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、通常、Cu や Cu 合金あるいは Ni や Ni 合金等を用いる。また、Ag や Ag - Pd 合金等も、もちろん使用可能であり、さらに、本実施形態では、安価な Ni、Cu や、これらの合金を用いることができる。

30

外部電極 4 の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10 ~ 50 μm 程度であることが好ましい。

【0044】

積層セラミックコンデンサの製造方法

次に、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。

(1) まず、焼成後に図 1 に示す内側誘電体層 2 および外側誘電体層 20 を構成することになる誘電体磁器組成物原料を準備する。誘電体磁器組成物原料としては、上記した誘電体原料(主成分原料)や各添加成分の酸化物や複合酸化物(たとえば、チタン酸バリウムなど)の他、焼成により酸化物や複合酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択して用いれば良く、これらは混合して用いても良い。

40

【0045】

本実施形態では、添加成分の原料のうち、A E の酸化物(ただし、A E は、Mg、Ca、Sr および Ba から選択される少なくとも 1 種)に関して、その含有量が、誘電体原料(主成分原料)に対するモル比で換算した場合に、内側誘電体層 2 よりも、外側誘電体層 20 のほうが多くなるように、上記誘電体磁器組成物原料を調製する。このような構成とすることにより、外側誘電体層 20 の焼結を抑制することができ、その結果、焼成後の内側誘電体層 2 および外側誘電体層 20 を上記した構成とすることができる。

【0046】

50

(2) 次いで、各誘電体磁器組成物原料を塗料化することにより、内側誘電体層2を構成することになる内側グリーンシートを形成するための内側グリーンシート用塗料、および外側誘電体層20を構成することになる外側グリーンシートを形成するための外側グリーンシート用塗料を、それぞれ準備する。各グリーンシート用塗料は、誘電体磁器組成物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。

【0047】

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、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。

10

【0048】

また、各グリーンシート用塗料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、たとえば、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。

【0049】

(3) このようにして得られた内側グリーンシート用塗料および外側グリーンシート用塗料を用いて、ドクターブレード法などにより、図2に示すように、支持体としてのキャリアシート30上に、内側グリーンシート2aおよび外側グリーンシート20aを、それぞれ形成する。各グリーンシート2a, 20aは、キャリアシート30上に形成された後に乾燥される。乾燥温度は、好ましくは50~100であり、乾燥時間は、好ましくは1~20分である。

20

【0050】

乾燥後の内側グリーンシート2aの厚みは、好ましくは0.5~100 μm 、より好ましくは1~50 μm とする。内側グリーンシート2aの厚みを薄層化することにより、焼結後の内側誘電体層2の薄層化が可能となる。

【0051】

一方、乾燥後の外側グリーンシート20aの厚みは、好ましくは5 μm 以上、より好ましくは10 μm 以上とする。外側グリーンシート20aの厚みは、厚いほうが好ましく、外側グリーンシート20aを厚く形成することにより、より少ない積層数で所望の厚みとすることができ、生産効率の向上を図ることが可能となる。なお、外側グリーンシート20aの厚みの上限は特に限定されないが、通常30 μm 程度である。

30

【0052】

(4) 次に、内側グリーンシート2aの表面に、焼成後に図1に示す内部電極層3となる電極層を形成する。電極層の形成方法としては、特に限定されないが、内部電極層用塗料を用いた印刷法、薄膜法、転写法などが例示される。内部電極層用塗料は、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。

40

【0053】

そして、図3に示すように、電極層が形成された内側グリーンシート2aを交互に積層すると共に、その積層方向の外側両端部に、外側グリーンシート20aを単層または複層で積層する。

【0054】

その後、このようにして得られた積層体を、所定の積層体サイズに切断し、グリーンチップ100とした後、脱バインダ処理および焼成を行い、さらに、内側誘電体層2および外側誘電体層20を再酸化させるため、熱処理を行う。

【0055】

脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi

50

合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

【0056】

昇温速度：5～300 / 時間、特に10～50 / 時間、
 保持温度：200～400、特に250～350、
 保持時間：0.5～20時間、特に1～10時間、
 雰囲気：加湿したN₂ とH₂ との混合ガス、もしくは大気中。

【0057】

焼成条件は、下記の条件が好ましい。
 昇温速度：50～500 / 時間、特に200～300 / 時間、
 保持温度：1100～1300、特に1150～1250、
 保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、
 冷却速度：50～500 / 時間、特に200～300 / 時間、
 雰囲気ガス：加湿したN₂ とH₂ との混合ガス等。

10

【0058】

ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-2} Pa以下、特に $10^{-2} \sim 10^{-8}$ Paにて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0059】

このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、1100以下、特に500～1100とすることが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは 10^{-3} Pa～1 Pa、より好ましくは 10^{-2} Pa～1 Paである。前記範囲未満では、内側誘電体層2および外側誘電体層20の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。そして、その他の熱処理条件は下記の条件とすることが好ましい。

20

【0060】

保持時間：0～6時間、特に2～5時間、
 冷却速度：50～500 / 時間、特に100～300 / 時間、
 雰囲気用ガス：加湿したN₂ ガス等。

30

【0061】

なお、N₂ 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0～75程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再びN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、N₂ ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿したN₂ ガス雰囲気としてもよい。

40

【0062】

このようにして得られた焼結体(素子本体10)には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、その後、外部電極用塗料を焼きつけて外部電極4が形成される。外部電極用塗料の焼成条件は、例えば、加湿したN₂ とH₂ との混合ガス中で600～800にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、外部電極用塗料は

50

、上記した内部電極用塗料と同様にして調製すればよい。

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。

【0063】

第2実施形態

本実施形態では、内側誘電体層2および外側誘電体層20を以下のような構成とした以外は、第1実施形態と同様としている。

【0064】

すなわち、本実施形態では、内側誘電体層2および外側誘電体層20を構成する誘電体磁器組成物の添加成分として、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）を少なくとも含有させ、さらに、このRの酸化物に関し、主成分である誘電体酸化物の含有量に対するモル比で換算した場合に、内側誘電体層2における含有量よりも、外側誘電体層20における含有量を多くする。そして、このような構成を採用することにより、第1実施形態と同様に、添加成分のCV値に関し、外側誘電体層20の添加成分のCV値を、内側誘電体層2の添加成分のCV値よりも大きくすることができる。

【0065】

上記Rの酸化物は、上記した効果に加えて、主成分である誘電体酸化物の焼結を抑制する効果を有する。そのため、このような構成を採用することにより、第1実施形態と同様の効果を得ることができる。

【0066】

本実施形態においては、外側誘電体層20におけるRの酸化物の含有量と、内側誘電体層2におけるRの酸化物の含有量との比率を、主成分である誘電体酸化物に対するモル比で、好ましくは1.02～1.4倍、より好ましくは1.05～1.2倍とする。外側誘電体層20に含有させるRの酸化物と、内側誘電体層2に含有させるRの酸化物とは、同じ種類の酸化物としても良いし、また、異なる種類の酸化物としても良く、さらには、2種類以上を併用しても良い。

【0067】

なお、本実施形態では、添加成分として、Rの酸化物に加えて、AEの酸化物（ただし、AEは、Mg、Ca、SrおよびBaから選択される少なくとも1種）と、焼結助剤と、をさらに含有していることが好ましい。上記焼結助剤としては、第1実施形態と同様のものを使用すれば良い。

【0068】

また、添加成分として、その他の化合物、たとえば、Vの酸化物やMnの酸化物などを含有していても良い。

【0069】

第3実施形態

本実施形態では、内側誘電体層2および外側誘電体層20を以下のような構成とした以外は、第1実施形態と同様としている。

【0070】

すなわち、本実施形態では、内側誘電体層2および外側誘電体層20を構成する誘電体磁器組成物の添加成分として、焼結助剤を少なくとも含有させ、さらに、この焼結助剤に関し、主成分である誘電体酸化物の含有量に対するモル比で換算した場合に、内側誘電体層2における含有量よりも、外側誘電体層20における含有量を少なくする。なお、焼結助剤としては、第1実施形態と同様のものを使用すれば良い。そして、このような構成を採用することにより、添加成分のCV値に関し、外側誘電体層20の添加成分のCV値を、内側誘電体層2の添加成分のCV値よりも大きくすることができる。

【0071】

焼結助剤は、主成分である誘電体酸化物の焼結を促進する効果を有する。そのため、外側誘電体層 20 における焼結助剤の含有量を、内側誘電体層 2 における含有量よりも少なくすることにより、外側誘電体層 20 の焼結が抑制され、焼結の促進による添加成分の均一化が阻害される。そのため、このような構成を採用することにより、第 1 実施形態と同様の効果を得ることができる。

【0072】

本実施形態においては、外側誘電体層 20 における焼結助剤の含有量と、内側誘電体層 2 における焼結助剤の含有量との比率を、主成分である誘電体酸化物に対するモル比で、好ましくは 0.7 ~ 0.99 倍、より好ましくは 0.90 ~ 0.97 倍とする。焼結助剤としては、第 1 実施形態と同様のものを使用すれば良い。また、外側誘電体層 20 に含有させる焼結助剤と、内側誘電体層 2 に含有させる焼結助剤とは、同じ種類の酸化物としても良いし、また、異なる種類の酸化物としても良く、さらには、2 種類以上を併用しても良い。

10

【0073】

なお、本実施形態では、添加成分として、焼結助剤に加えて、

A E の酸化物（ただし、A E は、M g、C a、S r および B a から選択される少なくとも 1 種）と、

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）と、をさらに含有していることが好ましい。

20

【0074】

また、添加成分として、その他の化合物、たとえば、V の酸化物や M n の酸化物などを含有していても良い。

【0075】

第 4 実施形態

本実施形態では、内側誘電体層 2 および外側誘電体層 20 を以下のような構成とした以外は、第 1 実施形態と同様としている。

【0076】

すなわち、本実施形態では、内側誘電体層 2 および外側誘電体層 20 を構成する誘電体磁器組成物の添加成分を、焼結助剤と、焼結助剤を除いたその他の化合物と、から構成するとともに、この焼結助剤を除いたその他の化合物に関し、主成分である誘電体酸化物の含有量に対するモル比で換算した場合に、内側誘電体層 2 における含有量よりも、外側誘電体層 20 における含有量を多くする。そして、このような構成を採用することにより、第 1 実施形態と同様に、外側誘電体層 20 の添加成分の C V 値を、内側誘電体層 2 の添加成分の C V 値よりも大きくすることができる。

30

【0077】

外側誘電体層 20 における焼結助剤を除いたその他の化合物を、内側誘電体層 2 における含有量よりも多くすることにより、外側誘電体層 20 の焼結が抑制され、焼結の促進による添加成分の均一化が阻害される。そのため、このような構成を採用することにより、第 1 実施形態と同様の効果を得ることができる。

40

【0078】

焼結助剤を除いたその他の化合物としては、特に限定されないが、上記した A E の酸化物、R の酸化物、V の酸化物、M n の酸化物などが挙げられる。また、焼結助剤としては、第 1 実施形態と同様のものを使用すれば良い。

【0079】

本実施形態においては、外側誘電体層 20 における焼結助剤を除いたその他の化合物の含有量と、内側誘電体層 2 における焼結助剤を除いたその他の化合物の含有量との比率を、主成分である誘電体酸化物に対するモル比で、好ましくは 1.02 ~ 1.3 倍、より好ましくは 1.05 ~ 1.15 倍とする。

【0080】

50

その他の実施形態

本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

たとえば、A Eの酸化物およびRの酸化物の双方の含有量に関し、内側誘電体層2よりも外側誘電体層20のほうが多くなるような態様としても良い。さらには、A Eの酸化物の含有量に関し、内側誘電体層2よりも外側誘電体層20のほうが多くなるような態様とし、かつ、焼結助剤の含有量に関し、内側誘電体層2よりも外側誘電体層20のほうが少なくなるような態様としても良い。

【0081】

また、上述した実施形態では、本発明に係る積層型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、本発明に係る積層型電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記構成を有するものであれば何でも良い。

【実施例】

【0082】

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。

【0083】

実施例1内側グリーンシート用塗料の作製

まず、出発原料として、誘電体原料（主成分原料）であるBaTiO₃粉末（比表面積：6m²/g）と、添加成分としてのMgO、Y₂O₃、Tb₂O_{3.5}、V₂O₅、MnO、および(Ba_{0.5}, Ca_{0.5})SiO₃とを準備した。なお、添加成分の使用量は、主成分であるBaTiO₃：100モルに対して、下記の通りとした。

MgO：1.9モル

Y₂O₃：1.0モル

Tb₂O_{3.5}：1.0モル

V₂O₅：0.01モル

MnO：0.2モル

(Ba_{0.5}, Ca_{0.5})SiO₃：3.0モル

そして、これら誘電体原料と、添加成分の原料とをボールミルにより16時間湿式混合することにより、誘電体磁器組成物原料を調製した。

【0084】

次いで、上記にて調製した誘電体磁器組成物原料：100重量部と、アクリル樹脂：4.8重量部と、酢酸エチル：100重量部と、ミネラルスピリット：6重量部と、トルエン：4重量部とをボールミルで混合して塗料化し、内側グリーンシート用塗料を作製した。

【0085】

外側グリーンシート用塗料の作製

添加成分の原料であるMgO（A Eの酸化物）の添加量を、表1に示すように変化させた以外は、上記した内側グリーンシート用塗料と同様にして、外側グリーンシート用塗料（表1の試料番号1～4）を作製した。なお、表1の試料番号5においては、A Eの酸化物として、MgOに加えて0.2モルのBaOを使用した（ただし、BaOは、炭酸塩であるBaCO₃の形態で添加した。）。

【0086】

内部電極層用塗料の作製

Ni粒子44.6重量部と、テルピネオール52重量部と、エチルセルロース3重量部と、ベンゾトリアゾール0.4重量部とを、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極層用塗料を作製した。

【0087】

グリーンチップの形成

まず、内側グリーンシート用塗料を用いて、図2に示すように、PETフィルム上に、乾燥後の厚みが7 μ mとなるように内側グリーンシートを形成した。そして、この上に内部電極層用塗料を用いて、電極層を所定パターンで印刷した後、PETフィルムからシートを剥離した。

【0088】

一方、上記とは別に、外側グリーンシート用塗料を用いて、図2に示すように、PETフィルム上に、乾燥後の厚みが7 μ mとなるように外側グリーンシートを形成した後、PETフィルムからシートを剥離した。

【0089】

次いで、電極層を形成した内側グリーンシートを複数積層して、焼成後に内層部200を構成することとなる積層体を形成し、この積層体の積層方向の両外側部に、外側グリーンシートを複数積層することにより、図3に示すようなグリーンチップ100を得た。

【0090】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、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：260、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：200 / 時間、保持温度：1230、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N₂ + H₂ 混合ガス（酸素分圧：10⁻² Pa）とした。

アニール条件は、昇温速度：200 / 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N₂ 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5～75としたウェッターを用いた。

【0091】

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（試料番号1～5）を得た。

【0092】

得られたコンデンサ試料のサイズは、3.2mm×1.6mm×1.6mmであり、内部電極層に挟まれた内側誘電体層の数は230とし、1層あたりの内側誘電体層の厚み（層間厚み）は5 μ m、内部電極層の厚みは1 μ m、外層部300の厚みは110 μ mとした。

【0093】

次いで、得られた各コンデンサ試料について、次の方法により、添加成分のCV値、焼成によるデラミネーションの発生の有無、熱衝撃試験、および直流破壊電圧の各評価を行った。

【0094】

添加成分のCV値

内側誘電体層および外側誘電体層の添加成分のCV値は、上記した各添加成分のCV値を下記式（1）により算出し、次いで、得られた結果を、平均することにより求めた。結果を表1に示す。

添加成分のCV値 [%] = (添加成分の検出強度の標準偏差 / 添加成分の平均検出強度 ×) × 100 ... (1)

【0095】

焼成によるデラミネーションの発生の有無

得られた各コンデンサ試料について、焼上げ素地を研磨し、積層状態を目視にて観察することにより、焼成によるデラミネーションの発生の有無を確認した。デラミネーション

10

20

30

40

50

の有無の確認は、100個のコンデンサ試料について行った。外観検査の結果、100個のコンデンサ試料に対する、デラミネーションの発生した試料の数を求めた。結果を表1に示す。

【0096】

熱衝撃試験

熱衝撃試験は、各コンデンサ試料を、温度320とした半田槽に浸漬させ、その後、半田槽から引き揚げ、引き揚げた試料について割れの有無を確認することにより行った。熱衝撃試験は、100個のコンデンサ試料について行い、100個のコンデンサ試料に対する、割れの発生した試料の数を求めた。割れの発生が少ない程、基板に実装する際における半田による欠陥が防止されるため好ましい。結果を表1に示す。

10

【0097】

直流破壊電圧

直流破壊電圧(VB)は、各コンデンサ試料に対し、直流電圧を100V/sec.の昇圧速度で印加し、100mAの漏洩電流を検知した時の電圧を測定することにより行った。結果を表1に示す。

【0098】

【表 1】

	内側誘電体層		外側誘電体層		セラミ ネーション	熱衝 撃試験	直流破 壊 電圧 [V]
	AEの酸化物 種類	添加成分 のCV値 [%]	AEの酸化物 種類	添加成分 のCV値 [%]			
1	MgO	41	MgO	41	100/100	20/100	480
2	MgO	41	MgO	43	0/100	0/100	680
3	MgO	41	MgO	45	0/100	0/100	672
4	MgO	41	MgO	45	0/100	0/100	681
5	MgO	41	MgO BaO	46	0/100	0/100	701

ただし、内側誘電体層、外側誘電体層ともに、

$Y_2O_3 = 1.0mol$

$Tb_2O_{3.5} = 1.0mol$

$V_2O_5 = 0.01mol$

$MnO = 0.20mol$

$(Ba_{0.5}, Ca_{0.5})SiO_3 = 3.00mol$

表 1

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

表 1 より、A E の酸化物である M g O の含有量に関し、外側誘電体層における含有量を、内側誘電体層における含有量よりも多くした試料番号 2 ~ 4 においては、内側誘電体層よりも、外側誘電体層のほうが添加成分の C V 値が高くなり、いずれも焼成によるセラミネーションが有効に防止されており、さらには、熱衝撃試験の結果も良好であり、直流破壊電圧も高くなる結果となった。また、試料番号 5 の結果より、A E の酸化物として 2 種の化合物（すなわち、M g O および B a O ）を使用した場合にも同様の結果が得られることが確認できた。

50

【0100】

一方、A Eの酸化物であるMgOの含有量を外側誘電体層と内側誘電体層とで同じとした試料番号1においては、添加成分のCV値が内側誘電体層と外側誘電体層とで略同じとなり、そして、この試料番号1においては、焼成によるデラミネーションが発生してしまい、熱衝撃試験および直流破壊電圧に劣る結果となった。

【0101】

実施例2

外側グリーンシート用塗料を調製する際に、Rの酸化物（すなわち、 Y_2O_3 および $Tb_2O_3 \cdot 5$ ）の添加量を、表2に示すように変化させた以外は、実施例1の試料番号1と同様にして、積層セラミックコンデンサの試料（試料番号6～9）を得た。そして、得られたコンデンサ試料について、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

10

【0102】

【表 2】

	内側誘電体層				外側誘電体層				デラミネーション	熱衝撃試験	直流破壊電圧 [V]
	Rの酸化物		合計の含有量 [mol]	添加成分のCV値 [%]	Rの酸化物		合計の含有量 [mol]	添加成分のCV値 [%]			
	種類	含有量 [mol]			種類	含有量 [mol]					
1 比較例	Y ₂ O ₃	1.0	2.0	41	Y ₂ O ₃	1.0	2.0	41	100/100	20/100	480
	Tb ₂ O _{3.5}	1.0			Tb ₂ O _{3.5}	1.0					
6 実施例	Y ₂ O ₃	1.0	2.0	41	Y ₂ O ₃	1.1	2.2	42	0/100	0/100	612
	Tb ₂ O _{3.5}	1.0			Tb ₂ O _{3.5}	1.1					
7 実施例	Y ₂ O ₃	1.0	2.0	41	Y ₂ O ₃	1.2	2.4	42	0/100	0/100	631
	Tb ₂ O _{3.5}	1.0			Tb ₂ O _{3.5}	1.2					
8 実施例	Y ₂ O ₃	1.0	2.0	41	Y ₂ O ₃	1.2	2.2	43	0/100	0/100	657
	Tb ₂ O _{3.5}	1.0			Tb ₂ O _{3.5}	1.0					
9 実施例	Y ₂ O ₃	1.0	2.0	41	Y ₂ O ₃	1.4	2.4	43	0/100	0/100	642
	Tb ₂ O _{3.5}	1.0			Tb ₂ O _{3.5}	1.0					

ただし、内側誘電体層、外側誘電体層ともに、

MgO = 1.9mol

V₂O₅ = 0.01mol

MnO = 0.20mol

(Ba_{0.5}, Ca_{0.5})SiO₃ = 3.00mol

なお、表 2 中の試料番号 1 は、実施例 1 の試料番号 1 と同じ試料である。

10

20

30

40

50

【0103】

表2より、Rの酸化物(Y_2O_3 および Tb_2O_3)の含有量に関し、外側誘電体層における含有量を、内側誘電体層における含有量よりも多くした試料番号6~9においても、実施例1と同様に、内側誘電体層よりも、外側誘電体層のほうが添加成分のCV値が高くなり、いずれも焼成によるデラミネーションが有効に防止されており、さらには、熱衝撃試験の結果も良好であり、直流破壊電圧も高くなる結果となった。

【0104】

実施例3

外側グリーンシート用塗料を調製する際に、焼結助剤($Ba_{0.5}$, $Ca_{0.5}$) SiO_3)の添加量を、表3に示すように変化させた以外は、実施例1の試料番号1と同様にして、積層セラミックコンデンサの試料(試料番号10~12)を得た。そして、得られたコンデンサ試料について、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表3に示す。

10

【0105】

【表 3】

	内側誘電体層		外側誘電体層		デラミ ネーション	熱衝撃試験	直流破壊 電圧 [V]
	焼結助剤 種類	含有量 [mol]	焼結助剤 種類	含有量 [mol]			
1	比較例 (Ba _{0.5} , Ca _{0.5})SiO ₃	3.00	41	(Ba _{0.5} , Ca _{0.5})SiO ₃	100/100	20/100	480
10	実施例 (Ba _{0.5} , Ca _{0.5})SiO ₃	3.00	41	(Ba _{0.5} , Ca _{0.5})SiO ₃	0/100	0/100	642
11	実施例 (Ba _{0.5} , Ca _{0.5})SiO ₃	3.00	41	(Ba _{0.5} , Ca _{0.5})SiO ₃	0/100	0/100	690
12	実施例 (Ba _{0.5} , Ca _{0.5})SiO ₃	3.00	41	(Ba _{0.5} , Ca _{0.5})SiO ₃	0/100	0/100	720

ただし、内側誘電体層、外側誘電体層ともに、

MgO = 1.9mol

Y₂O₃ = 1.0mol

Tb₂O_{3.5} = 1.0mol

V₂O₅ = 0.01mol

MnO = 0.20mol

なお、表 3 中の試料番号 1 は、実施例 1 の試料番号 1 と同じ試料である。

【 0 1 0 6 】

表 3 より、焼結助剤 ((Ba_{0.5} , Ca_{0.5}) SiO₃) の含有量に関し、

10

20

30

40

50

外側誘電体層における含有量を、内側誘電体層における含有量よりも少なくした試料番号 10 ~ 12 においても、実施例 1 と同様に、内側誘電体層よりも、外側誘電体層のほうが添加成分の CV 値が高くなり、いずれも焼成によるデラミネーションが有効に防止されており、さらには、熱衝撃試験の結果も良好であり、直流破壊電圧も高くなる結果となった。

【0107】

実施例 4

外側グリーンシート用塗料を調製する際に、焼結助剤を除くその他の添加成分 (MgO 、 Y_2O_3 、 $Tb_{2.5}O_3$ 、 V_2O_5 、 MnO) の添加量を、実施例 1 の試料番号 1 と比較して、それぞれ、1.05 倍 (試料番号 13)、1.10 倍 (試料番号 14)、1.14 倍 (試料番号 15) とした以外は、実施例 1 の試料番号 1 と同様にして、積層セラミックコンデンサの試料 (試料番号 13 ~ 15) を得た。

10

【0108】

すなわち、たとえば、試料番号 13 においては、外側グリーンシート用塗料を調製する際の添加成分の比率を、 $BaTiO_3$: 100 モルに対して、下記の通りとした。

MgO : 2.17 モル

Y_2O_3 : 1.14 モル

$Tb_{2.5}O_3$: 1.14 モル

V_2O_5 : 0.0114 モル

MnO : 0.23 モル

($Ba_{0.5}$, $Ca_{0.5}$) SiO_3 : 3.0 モル

そして、得られたコンデンサ試料について、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 4 に示す。

20

【0109】

【表 4】

試料番号	内側誘電体層		外側誘電体層		デラミネーション	熱衝撃試験	直流破壊電圧 [V]
	焼結助剤を除いた添加成分の含有量*	添加成分のCV値 [%]	焼結助剤を除いた添加成分の含有量*	添加成分のCV値 [%]			
1 比較例	1.00	41	1.00	41	100/100	20/100	480
13 実施例	1.00	41	1.05	42	0/100	0/100	652
14 実施例	1.00	41	1.10	42	0/100	0/100	683
15 実施例	1.00	41	1.14	43	0/100	0/100	708

*焼結助剤を除いた添加成分の含有量は、試料番号1の内側誘電体層の含有量に対する比率で示した。

表 4

なお、表 4 中の試料番号 1 は、実施例 1 の試料番号 1 と同じ試料である。

【0110】

表 4 より、焼結助剤を除くその他の添加成分 (MgO 、 Y_2O_3 、 Tb_2O_3 、 V_2O_5 、 MnO) の含有量に関し、外側誘電体層における含有量を、内側誘電体層における含有量よりも多くした試料番号 13 ~ 15 においても、実施例 1 と同様に、内側誘電体層よりも、外側誘電体層のほうが添加成分の CV 値が高くなり、いずれも焼成によるデラミネーションが有効に防止されており、さらには、熱衝撃試験の結果も良好

10

20

30

40

50

であり、直流破壊電圧も高くなる結果となった。

【図面の簡単な説明】

【0111】

【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。

【図2】図2は図1に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの要部断面図である。

【図3】図3は図1に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンチップの要部断面図である。

【符号の説明】

【0112】

- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 10 ... コンデンサ素子本体
- 2 ... 内側誘電体層
- 2a ... 内側グリーンシート
- 20 ... 外側誘電体層
- 20a ... 外側グリーンシート
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極
- 30 ... キャリアシート
- 100 ... グリーンチップ
- 200 ... 内層部
- 300 ... 外層部

10

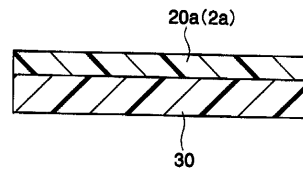
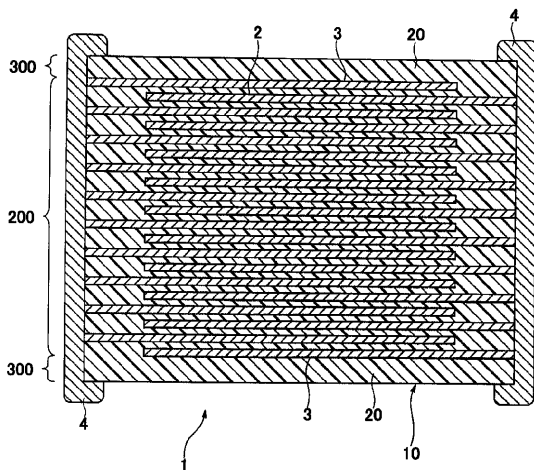
20

【図1】

【図2】

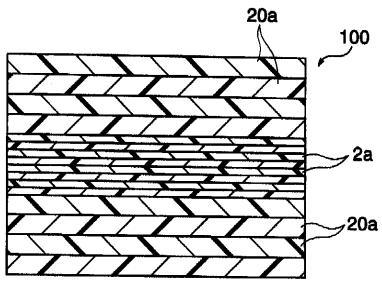
図1

図2



【 図 3 】

図 3



フロントページの続き

(72)発明者 細野 雅和
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 小島 隆
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AD02 AE01 AE02 AJ02
5E082 AB03 FF05 FG26 FG54