

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 3 月 3 日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024582 A1

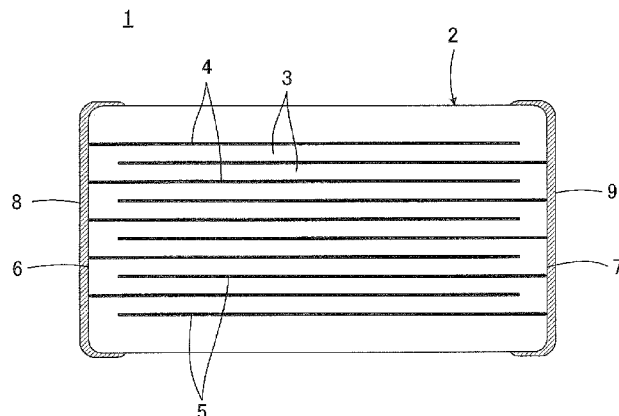
- (51) 国際特許分類:
H01G 4/12 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/062213
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 21 日(21.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-196346 2009 年 8 月 27 日(27.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松田 真(MATSUDA, Makoto) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 中村 友幸(NAKAMURA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 小柴 雅昭(KOSHIBA, Masaaki); 〒5430051 大阪府大阪市天王寺区四天王寺 1 丁目 14 番 2 号日進ビル 小柴特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MULTILAYERED CERAMIC CAPACITOR, AND MULTILAYERED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサの製造方法および積層セラミックコンデンサ

[図1]



(57) Abstract: When a multilayered ceramic capacitor equipped with a multilayer structure having internal electrodes is produced, the electrodes are inhibited from suffering a change in state, such as electrode breakage or changing into a ball, in a firing step for sintering the multilayer structure, even when the internal electrodes have a reduced thickness. When a green-state multilayer structure (2) for a multilayered ceramic capacitor (1), the multilayer structure (2) comprising dielectric ceramic layers (3) containing raw dielectric-ceramic powders and internal electrodes (4 and 5), is fired, the multilayer structure (2) is heated according to a temperature profile in which the average rate of heating from room temperature to a maximum temperature is 40 °C/sec or higher, and the raw dielectric-ceramic powders comprise a powder for BaTiO₃ as the main component, contain R (R is Sc, etc.), M (M is Mn, etc.), and Mg as minor components, and have a D/E of 0.2-0.8 where D is the total amount, in terms of parts by mole, of the minor components per 100 parts by mole of the main component and E is the specific surface area, m²/g, of the raw-ceramic powder giving the main component.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/024582 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,

SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

内部電極を有する積層体を備える積層セラミックコンデンサを製造するにあたり、内部電極が薄層化されても、積層体を焼結させるための焼成工程において、電極切れや玉化等の状態変化が生じにくいようにする。誘電体セラミック原料粉末を含む誘電体セラミック層 (3) と内部電極 (4 および 5) とを備える、積層セラミックコンデンサ (1) のための積層体 (2) の生の状態のものを焼成する際、室温から最高温度までの平均昇温速度を $40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とする温度プロファイルにて熱処理するようにするとともに、誘電体セラミック原料粉末として、 BaTiO_3 系を主成分とし、副成分として、R (R は Sc 等)、M (M は Mn 等) および Mg を含有し、主成分 100 モル部に対する、副成分の含有総量を D モル部とし、主成分を与えるセラミック原料粉末の比表面積を $\text{E m}^2/\text{g}$ とするとき、 D/E が $0.2 \sim 0.8$ であるものを用いる。

明 細 書

発明の名称：

積層セラミックコンデンサの製造方法および積層セラミックコンデンサ 技術分野

[0001] この発明は、積層セラミックコンデンサの製造方法および積層セラミックコンデンサに関するもので、特に、積層セラミックコンデンサの製造方法における改良、およびこの改良された製造方法に適した積層セラミックコンデンサにおいて用いられるBaTiO₃系誘電体セラミックの組成における改良に関するものである。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサにおいて、その小型化（薄型化）を図るにあたっては、誘電体セラミック層だけでなく、内部電極についても薄層化を図ることが有効である。しかしながら、内部電極の薄層化が進むと、生の積層体を焼結させるための焼成工程の結果、電極切れが生じやすくなる。この電極切れを抑制し得る技術として、たとえば以下のものが提案されている。

[0003] 特開2008-226941号公報（特許文献1）では、焼成工程での昇温速度を500℃/時～5000℃/時とすることにより、電極切れを抑制し、電極厚0.8～1μmを実現している。

[0004] 特開2000-216042号公報（特許文献2）では、焼成時の昇温過程における700℃～1100℃で、昇温速度を500℃/時以上とし、1100℃以上において、雰囲気酸素分圧を10⁻⁸atm以下とし、降温過程における1100℃以下の一部において酸素分圧を10⁻⁸atm以上とすることにより、クラック等の構造欠陥を抑制し、得られた積層セラミックコンデンサの信頼性を高めるようにしている。

[0005] 大韓民国公開特許公報10-2006-0135249（特許文献3）では、最高温度より20℃低い温度まで10℃/秒の昇温速度で昇温することにより、電極切れ抑制と昇温時のオーバシュート（昇温時に所望の焼成温度

よりさらに高い温度となること)抑制とを両立させている。

[0006] 以上、特許文献1～3のいずれに記載の先行技術においても、昇温速度を高くするといった手段によって、内部電極の薄層化が可能となる効果が得られるが、その効果には限界があり、たとえばNiを導電成分として含む内部電極を備える積層セラミックコンデンサにおいて、焼成後の電極厚として0.3 μm以下の実現は非常に困難である。

[0007] また、卑金属を導電成分として用いた内部電極を備える生の積層体を焼成するための雰囲気は、たとえばN₂/H₂/H₂O系であり、Ni/NiO平衡酸素分圧より還元側で制御する必要がある、このことは、設備や材料設計に対する制約となる。

[0008] また、セラミックがたとえばLi等の揮発成分を含む場合、焼成時において、この揮発成分は飛散しやすい。そして、焼成されるべき生の積層体のサイズ、すなわちチップサイズや焼成炉へのチャージ量により、揮発成分の残留量がばらつきやすいが、この残留量ばらつきを抑制することは困難である。

[0009] 他方、積層セラミックコンデンサの小型化(薄型化)かつ大容量化が進み、誘電体セラミック層については、その厚みが0.5 μm以下になりつつある。このような誘電体セラミック層の薄層化に対応するためには、誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックのグレインの微小化が必要である。そのため、誘電体セラミック原料粉末も微粒化する必要がある。

[0010] しかし、誘電体セラミック原料粉末を、たとえば数nmレベルにまで微粒化すると、焼成時に粒成長しやすく、その結果、高温負荷条件下での積層セラミックコンデンサの寿命特性に劣るといった問題を招くことがある。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2008-226941号公報

特許文献2：特開2000-216042号公報

特許文献3：大韓民国公開特許公報10-2006-0135249

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る積層セラミックコンデンサの製造方法および積層セラミックコンデンサを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

- [0013] この発明は、誘電体セラミック原料粉末を含みかつ積層された複数の誘電体セラミック層と誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成される内部電極とを備える、生の積層体を作製する工程と、生の積層体を焼結させるため、生の積層体を熱処理する、焼成工程とを備える、積層セラミックコンデンサの製造方法にまず向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、次のような構成を備えることを特徴としている。
- [0014] すなわち、この発明では、上記焼成工程において、室温から最高温度までの平均昇温速度を $40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とする温度プロファイルが採用される。そして、上記誘電体セラミック原料粉末の組成および性状に関して、このような高速昇温に適したものとするため、以下のような構成が採用される。
- [0015] 誘電体セラミック原料粉末は、 ABO_3 （Aは、Baを必ず含み、さらにCaおよびSrの少なくとも一方を含むことがある。Bは、Tiを必ず含み、さらにZrおよびHfの少なくとも一方を含むことがある。）を主成分とし、副成分として、R（Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種）、M（Mは、Mn、Cr、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種）およびMgを含有する。そして、主成分100モル部に対する、副成分の含有総量をDモル部とし、主成分を与えるセラミック原料粉末の比表面積を $\text{E m}^2/\text{g}$ とするとき、 D/E が $0.2 \sim 0.8$ である。
- [0016] この発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法において、上記焼成工程は、好ましくは、室温から最高温度までの平均昇温速度を $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とする温度プロファイルにて実施される。

[0017] この発明は、また、積層された複数の誘電体セラミック層、および誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された複数の内部電極をもって構成される、積層体と、積層体の外表面上の互いに異なる位置に形成され、かつ内部電極の特定のものに電氣的に接続される、複数の外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサにも向けられる。

[0018] この発明に係る積層セラミックコンデンサは、誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックが、 ABO_3 （Aは、Baを必ず含み、さらにCaおよびSrの少なくとも一方を含むことがある。Bは、Tiを必ず含み、さらにZrおよびHfの少なくとも一方を含むことがある。）を主成分とし、副成分として、R（Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種）、M（Mは、Mn、Cr、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種）およびMgを含有するとともに、誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの平均グレイン径が100nm以下であることを特徴としている。

[0019] この発明に係る積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの平均グレイン径は50nm以下であることが好ましい。

発明の効果

[0020] この発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法によれば、誘電体セラミック層において、セラミックの粒成長を抑制する作用をもつ上記副成分元素が含まれていて、また、焼成工程において、短時間で焼結が完了するため、誘電体セラミック層において、上記副成分元素の偏析の発生を極力防ぎ、これらを均一に存在させることができる。よって、焼成時における粒成長が生じにくくなり、得られた誘電体セラミック層を構成するセラミックが微小グレインをもって構成されるものとすることができる。

[0021] このようなことから、積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層が薄層化されても、高温負荷試験における寿命特性を良好なものとする

ることができる。また、誘電体セラミック層が与える特性を安定させることができる。さらに、副成分元素の添加量が比較的少なくても、副成分元素による効果を十分に発揮させることができる。

[0022] また、この発明によれば、内部電極において、焼成工程での熱処理中の電極切れや玉化等の状態変化が抑制され、内部電極のカバレッジを高く維持しながら、内部電極の薄層化を進めることができ、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化に寄与する。

[0023] また、内部電極の薄層化および高カバレッジ化は、内部電極の収縮抑制の結果もたらされたものであるため、内部電極の端部におけるボイドや隙間等の発生も同時に抑制することができる。したがって、熱処理後の積層体のシール性が向上し、積層セラミック電子部品としての耐環境信頼性も向上させることができる。

[0024] また、上記のように内部電極の収縮が抑制されるため、内部電極が積層体の所定の面に引き出される場合、内部電極の引出し端部での引っ込み度合いが非常に小さくなる。また、焼成工程において、短時間で焼結が完了するため、誘電体セラミック層を構成するセラミックの添加成分によるガラス相の表面への移動および析出がほとんど発生しない。したがって、内部電極に電氣的に接続される外部電極を形成するにあたって、内部電極の引出し端部を露出させるための工程を省略することができる。

[0025] また、誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックが、Li、B、Pb等の揮発成分（焼結助剤）を含有する場合であっても、焼成工程において短時間で焼結が完了するため、それら揮発成分の、焼成工程における熱処理による飛散が抑制される。その結果、これら揮発成分の残留量が、積層体のサイズや焼成炉へのチャージ量が変わることによって変動することを抑制することができる。

[0026] また、Niなどの卑金属を導電成分として含む内部電極を備える積層セラミックコンデンサにあっては、従来、熱処理工程において、内部電極酸化抑制とセラミック還元抑制とを両立させるため、雰囲気中の酸素分圧を卑金属

の平衡酸素分圧近傍に精密に制御する必要があり、焼成炉の設計を煩雑なものとしていた。これに対し、この発明によれば、焼成工程において昇温速度が高く、熱処理（セラミック焼結収縮）時間を短くすることができるため、卑金属の平衡酸素分圧より酸化側の雰囲気でも、ほとんど酸化させることなく、熱処理を行なうことができる。よって、誘電体セラミックが還元されにくく、また、再酸化処理する必要もなく、高い信頼性をもって積層セラミックコンデンサを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1] この発明の一実施形態による製造方法によって製造される積層セラミックコンデンサを図解的に示す断面図である。

[図2] 実験例において作製した積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックにおける副成分の分散状態を評価するために求められた、波長分散型X線マイクロアナライザ（WDX）でのMn元素のマッピング分析像を示したもので、（1）は試料10についてのもの、（2）は試料11についてのものである。

発明を実施するための形態

[0028] 図1を参照して、この発明が適用される積層セラミックコンデンサ1の構造について説明する。

[0029] 積層セラミックコンデンサ1は、部品本体としての積層体2を備えている。積層体2は、積層された複数の誘電体セラミック層3と誘電体セラミック層3間の特定の界面に沿って形成される複数の内部電極4および5とを備えている。積層体2の一方および他方端面6および7には、それぞれ、複数の内部電極4および5の各端部が露出していて、これら内部電極4の各端部および内部電極5の各端部を、それぞれ、互いに電氣的に接続するように、外部電極8および9が形成されている。

[0030] このような積層セラミックコンデンサ1を製造するにあたっては、まず、内部電極4および5が印刷されたセラミックグリーンシートを積層するといった周知の方法により、積層体2の生の状態のものが作製される。次いで、

生の積層体を焼結させるため、焼成工程が実施される。次いで、焼結した積層体 2 の端面 6 および 7 上に、それぞれ、外部電極 8 および 9 が形成され、積層セラミックコンデンサ 1 が完成される。

[0031] この発明では、上述した積層体 2 に備える誘電体セラミック層 3 となるべきセラミックグリーンシートに含まれる誘電体セラミック原料粉末として、次のような組成および性状を有するものが用いられる。

[0032] すなわち、誘電体セラミック原料粉末は、 ABO_3 （A は、Ba を必ず含み、さらに Ca および Sr の少なくとも一方を含むことがある。B は、Ti を必ず含み、さらに Zr および Hf の少なくとも一方を含むことがある。）を主成分とし、副成分として、R（R は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu から選ばれる少なくとも 1 種）、M（M は、Mn、Cr、Co および Fe から選ばれる少なくとも 1 種）および Mg を含有する。そして、この誘電体セラミック原料粉末において、主成分 100 モル部に対する、副成分の含有総量を D モル部とし、主成分を与えるセラミック原料粉末の比表面積を $E \text{ m}^2/\text{g}$ とするとき、 D/E は 0.2～0.8 である。

[0033] また、上述した焼成工程において、この発明では、室温から最高温度までの平均昇温速度を $40^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上とする温度プロファイルが適用された熱処理工程が実施される。好ましくは、上記温度プロファイルは $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上とされる。

[0034] 上述の熱処理工程の前に、生の積層体は脱脂処理されることが好ましい。

[0035] また、熱処理工程において、前述した最高温度到達後、この温度を保持することなく、直ちに冷却されることが好ましい。

[0036] 前述のような組成および性状を有する誘電体セラミック原料粉末を用いながら、上記のような高い昇温速度を適用して、積層セラミックコンデンサ 1 を製造したとき、誘電体セラミック層 3 を構成する誘電体セラミックの平均グレイン径を 100 nm 以下、好ましくは、 50 nm 以下というように微小化することができる。

[0037] なお、図示した積層セラミックコンデンサ 1 は、2 個の外部端子 8 および 9 を備える 2 端子型のものであったが、多端子型の積層セラミック電子部品にも適用することができる。

[0038] 以下に、この発明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。

[0039] (A) 主成分用セラミック粉末の作製

まず、チタン酸バリウム粉末およびチタン酸バリウムカルシウム粉末を準備した。チタン酸バリウム粉末については、 BaCO_3 粉末と TiO_2 粉末とを、また、チタン酸バリウムカルシウム粉末については、 BaCO_3 粉末と CaCO_3 粉末と TiO_2 粉末とを、各々所定量秤量した後、ボールミルにより 42 時間混合し、熱処理を行ない、固相反応により、 BaTiO_3 (以下、「BT」) 粉末および $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})\text{TiO}_3$ (以下、「BCT」) 粉末を得た。

[0040] ここで、BT 粉末および BCT 粉末の各々について、表 1 に示すような狙いの粒径および比表面積 (SSA) を有するものを作製した。なお、粒径は、SEM 観察像を球形換算した場合の平均粒径であり、SSA については、窒素吸着法を用いたマルチソープ装置で測定したものである。

[0041] (B) 誘電体セラミック原料粉末の作製

表 1 に示した試料 1 ~ 17 を得るため、上記のようにして得られた BT 粉末および BCT 粉末の各々に、 MgO 、 MnO 、 Dy_2O_3 および SiO_2 の各粉末を以下のように配合した。

[0042] ・試料 1、2 および 7 ~ 9 : 100BT (または BCT) - 1.0Dy - 1.0Mg - 0.3Mn - 1.0Si

・試料 3 ~ 6 : 100BT (または BCT) - 10Dy - 10Mg - 3Mn - 1.0Si

・試料 10 ~ 13、16 および 17 : 100BT (または BCT) - 2.5Dy - 2.5Mg - 0.8Mn - 1.0Si

・試料 14 : 100BT - 3.0Dy - 1.1Mg - 0.8Mn - 1.0Si

1 S i

・試料 1 5 : 1 0 0 B T - 7 . 4 D y - 2 . 7 M g - 2 . 0 M n - 1 .

1 S i 。

[0043] 次に、これら配合物を、ボールミルにより5時間混合した。次いで、乾燥および乾式粉碎を行ない、誘電体セラミック原料粉末を得た。

[0044] (C) 積層セラミックコンデンサの作製

上記誘電体セラミック原料粉末に、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノールを加えて、ボールミルにより5時間湿式混合し、セラミックスラリーを作製した。

[0045] 次に、このセラミックスラリーを、ダイコータによりシート状に成形し、セラミックグリーンシートを得た。

[0046] 次に、上記セラミックグリーンシート上に、N i を主成分とする導電性ペーストをスクリーン印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。

[0047] また、上記セラミックグリーンシートの主面上で導電性ペースト膜がある領域とない領域との間で生じ得る段差解消のための対策として、上記セラミックスラリーと同じ組成を有する誘電体ペースト膜を、導電性ペースト膜の同等の厚みをもって、導電性ペースト膜のない領域に形成した。

[0048] 次に、導電性ペースト膜および誘電体ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシートを導電性ペースト膜の引き出されている側が互い違いになるように1層ずつ積層し、有効層が5層となる生の積層体を得た。

[0049] 次に、生の積層体を、N₂雰囲気中にて300℃の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、N₂雰囲気中にて700℃の温度で再度バインダを燃焼させた。

[0050] その後、従来の焼成方法にならって、酸素分圧 1.0×10^{-10} MPaのH₂-N₂-H₂Oガスからなる還元性雰囲気中にて、表1の昇温速度にて昇温する熱処理を実施し、焼結した積層体を得た。ここで、昇温速度に応じて、焼成工程での最高温度およびこの最高温度でのキープ時間条件を以下のように設定した

- 。
- [0051] ・昇温速度が50℃/分の場合： 最高温度1200℃で、5分間キープ
・昇温速度が40～200℃/秒の場合： 最高温度1400℃で、キープなし。
- [0052] 次に、焼結した積層体の両端面に $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ ガラスフリットを含有するCuペーストを塗布し、 N_2 雰囲気中において800℃の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成し、試料となる積層セラミックコンデンサを得た。
- [0053] このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅0.5mm、長さ1.0mmであり、誘電体セラミック層の1層あたりの対向電極面積は0.3mm²であった。また、誘電体セラミック層の厚みは0.3μmであり、内部電極の厚みは0.3μmであった。
- [0054] (D) 評価
- 表1に示すように、グレイン径、粒成長度および高温負荷寿命試験での不良数を評価した。
- [0055] グレイン径の測定は、各試料に係る積層セラミックコンデンサを破断し、1000℃の温度でサーマルエッチングし、破断面を、走査型顕微鏡を用いて観察することによって行なった。すなわち、この観察像について画像解析を行ない、円相当径をグレイン径とした。測定グレイン個数を300個とし、その平均値を求め、表1に示した「グレイン径」とした。
- [0056] 粒成長度は、「粒成長度」＝「焼成後の平均グレイン径」／「主成分用セラミック粉末の粒径」の式により算出した。
- [0057] 高温負荷寿命試験での不良数を求めるため、温度85℃にて、厚み0.3μmの誘電体セラミック層に対して、DC4Vを印加し、各試料に係る積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の経時変化を測定する高温負荷寿命試験を実施した。ここで、高温負荷寿命試験を各々100個の試料について実施し、2000時間経過するまでに、絶縁抵抗値が100kΩ以下になった試料を不良と判定した。

[0058] [表1]

試料番号	主成分の種類	主成分粉末の粒径(nm)	主成分粉末のSSA : E (m ² /g)	副成分の総量:D (モル部)	D/E	昇温速度	グレイン径 (nm)	粒成長度	高温負荷寿命試験での不良数 (個)
1	BT	12	80	2.3	0.03	50°C/分	273	22.8	100
2	BT	12	80	2.3	0.03	200°C/秒	197	16.4	100
3	BT	12	80	23	0.29	50°C/分	260	21.7	100
4	BT	12	80	23	0.29	200°C/秒	21	1.8	0
5	BCT	14	72	23	0.32	50°C/分	245	17.5	100
6	BCT	14	72	23	0.32	200°C/秒	22	1.6	0
7	BT	42	24	2.3	0.10	50°C/分	220	5.2	95
8	BT	40	25	2.3	0.09	50°C/分	247	6.2	100
9	BT	40	25	2.3	0.09	200°C/秒	153	3.8	50
10	BT	40	25	5.8	0.23	50°C/分	215	5.4	92
11	BT	40	25	5.8	0.23	200°C/秒	45	1.1	0
12	BCT	43	23	5.8	0.25	50°C/分	238	5.5	99
13	BCT	43	23	5.8	0.25	200°C/秒	49	1.1	0
14	BT	40	25	4.9	0.19	200°C/秒	101	2.5	5
15	BT	40	25	12.1	0.49	200°C/秒	43	1.1	0
16	BT	40	25	5.8	0.23	40°C/秒	55	1.4	0
17	BT	40	25	5.8	0.23	100°C/秒	50	1.3	0

[0059] 表1より、次のことがわかる。

- [0060] 昇温速度が $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の試料1、3、5、7、8、10および12では、粒成長し、グレイン径が 200 nm を大きく超えている。そして、このようにグレイン径が大きくなったものは、高温負荷寿命試験の不良個数も多い。
- [0061] 他方、昇温速度が $40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の試料2、4、6、9、11および13～17のうち、 D/E が 0.2 未満の試料2、9および14についても、粒成長し、グレイン径が 100 nm を超えている。そして、このようにグレイン径が大きくなったものは、高温負荷寿命試験の不良個数も多い。
- [0062] これらに対し、昇温速度が $40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上であって、 D/E が $0.2\sim 0.8$ である試料4、6、11、13および15～17では、グレイン径が 100 nm 以下と小さく抑えられ、高温負荷寿命試験の不良個数も0である。特に、これら試料4、6、11、13および15～17のうち、昇温速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の試料4、6、11、13、15および17では、グレイン径が 50 nm 以下とより小さく抑えられている。
- [0063] さらに、たとえば試料11、16および17の間で比較すると、試料11では昇温速度が $200^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 、試料16では昇温速度が $40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 、試料17では昇温速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ というように、昇温速度のみが異なっている。その結果、昇温速度がより高くなる試料16、17、11の順で、グレイン径が、 55 nm 、 50 nm 、 45 nm というように、より小さくなっている。
- [0064] なお、表1には、 D/E が 0.8 を超える試料が示されていないが、 D/E が 0.8 を超えると、焼成工程において、昇温速度を仮に $40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上、さらには $100^{\circ}\text{C}/\text{以上}$ というように高速昇温をもって焼成したとしても、副成分の偏析が生じ、高温負荷寿命試験における寿命特性が悪くなることが確認されている。
- [0065] 図2には、この実験例において作製した積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックにおける副成分の分散状態を評価するために求められた、波長分散型X線マイクロアナライザ(WDX)でのMn元素のマッピング分析像が示されている。図2において、(1

)は試料10についてのもの、(2)は試料11についてのものである。

[0066] なお、図2は、フルカラー表示ではないため、Mn元素のマッピング分析を正確に表示するものではないが、白黒表示において、濃淡のコントラストの強い方がMn元素の偏析がより強く生じていると判定できる。

[0067] 試料10と試料11とは、焼成工程での昇温速度、最高温度およびキープ時間といった焼成条件が互いに異なっている。200℃/秒といった高い昇温速度が採用された試料11では、図2(2)に示すように、副成分としてのMn元素の偏析があまりなく、セラミック粒子にほぼ均一に分散している。これが粒成長の抑制効果を高めていると考えられる。これに対して、50℃/分といった低い昇温速度が採用された試料10では、図2(1)に示すように、Mn元素の偏析が強く生じている。

[0068] なお、上記実験例では、誘電体セラミック原料粉末において、副成分元素RとしてDyを用い、副成分元素MとしてMnを用いたが、副成分元素Rとして、Dy以外のSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、YbおよびLuのいずれかを用いた場合であっても、あるいは、副成分元素Mとして、Mn以外のCr、CoおよびFeのいずれかを用いた場合であっても、同様の結果が得られることを確認している。

符号の説明

- [0069] 1 積層セラミックコンデンサ
2 積層体
3 誘電体セラミック層
4, 5 内部電極

請求の範囲

[請求項1]

誘電体セラミック原料粉末を含みかつ積層された複数の誘電体セラミック層と前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成される内部電極とを備える、生の積層体を作製する工程と、

前記生の積層体を焼結させるため、室温から最高温度までの平均昇温速度を $40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とする温度プロファイルにて前記生の積層体を熱処理する、焼成工程とを備え、

前記誘電体セラミック原料粉末は、 ABO_3 （Aは、Baを必ず含み、さらにCaおよびSrの少なくとも一方を含むことがある。Bは、Tiを必ず含み、さらにZrおよびHfの少なくとも一方を含むことがある。）を主成分とし、副成分として、R（Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種）、M（Mは、Mn、Cr、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種）およびMgを含有し、前記主成分100モル部に対する、前記副成分の含有総量をDモル部とし、前記主成分を与えるセラミック原料粉末の比表面積を $\text{E m}^2/\text{g}$ とするとき、 D/E が $0.2 \sim 0.8$ である、積層セラミックコンデンサの製造方法。

[請求項2]

前記焼成工程は、室温から最高温度までの平均昇温速度を $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とする温度プロファイルにて実施される、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

[請求項3]

積層された複数の誘電体セラミック層、および前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された複数の内部電極をもって構成される、積層体と、

前記積層体の外表面上の互いに異なる位置に形成され、かつ前記内部電極の特定のものに電氣的に接続される、複数の外部電極とを備え、

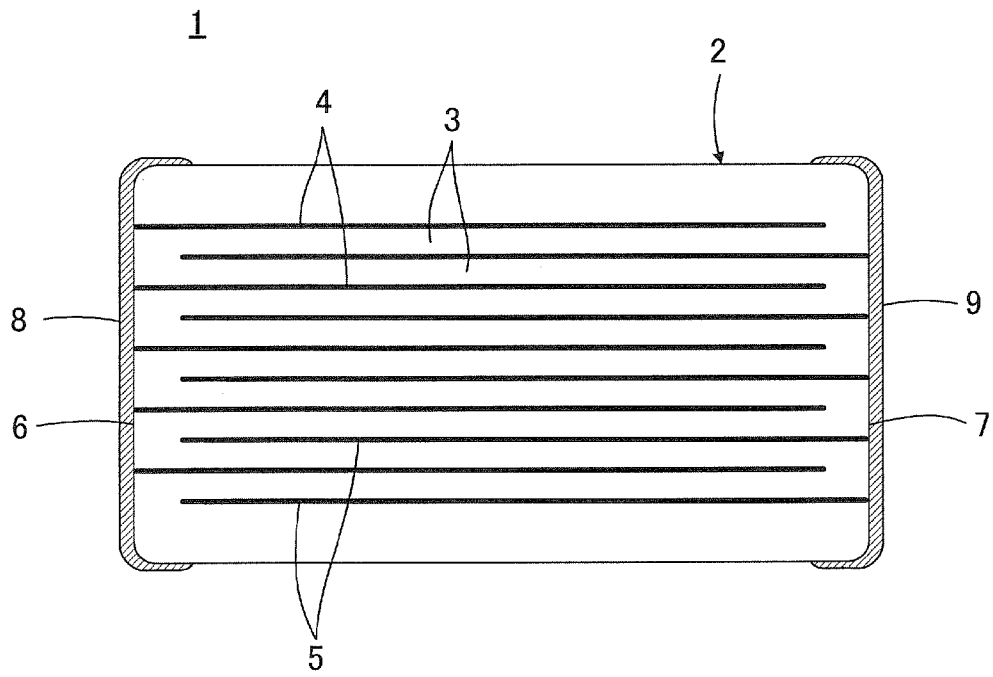
前記誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックは、 ABO_3 （Aは、Baを必ず含み、さらにCaおよびSrの少なくとも一方を含むことがある。Bは、Tiを必ず含み、さらにZrおよびHfの少なくとも一方を含むことがある。）を主成分とし、副成分として、R（Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種）、M（Mは、Mn、Cr、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種）およびMgを含有し、

前記誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの平均グレイン径が100nm以下である、積層セラミックコンデンサ。

[請求項4]

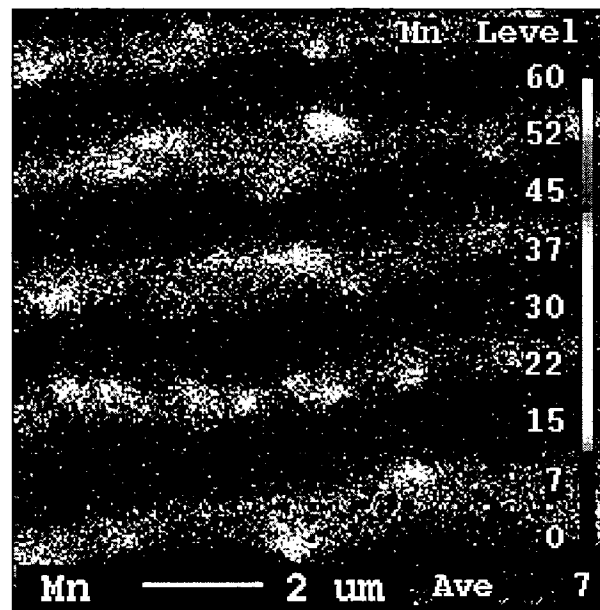
前記誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの平均グレイン径が50nm以下である、請求項3に記載の積層セラミックコンデンサ。

[図1]

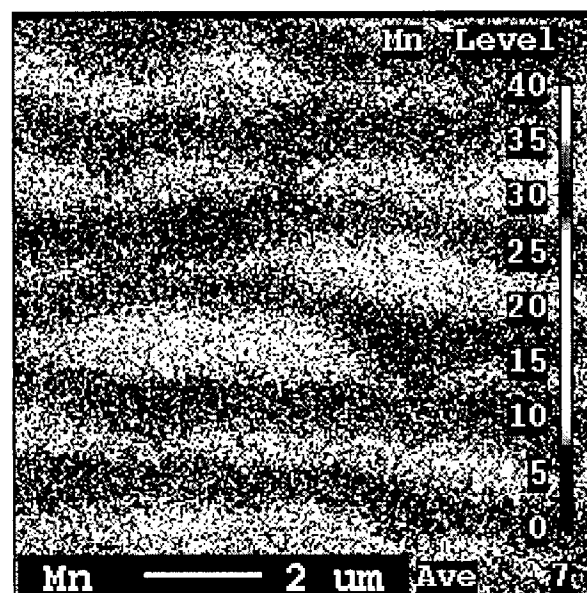


[図2]

(1)



(2)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G4/12(2006.01) i, H01G4/30(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G4/12, H01G4/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-163273 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 18 June 1999 (18.06.1999), paragraphs [0015], [0021], [0025] to [0030] (Family: none)	1-4
Y	WO 2007/013604 A1 (TDK Corp.), 01 February 2007 (01.02.2007), paragraphs [0037], [0039] to [0044] & US 2009/0176345 A1 & CN 101233590 A	1-4
Y	JP 2007-63040 A (TDK Corp.), 15 March 2007 (15.03.2007), paragraphs [0015] to [0017], [0068], [0078] to [0079] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2010 (16.09.10)Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062213

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-180316 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), paragraphs [0049], [0059] to [0060] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G4/12, H01G4/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-163273 A (東京応化工業株式会社) 1999.06.18, 段落【0015】, 【0021】, 【0025】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1-4
Y	WO 2007/013604 A1 (TDK株式会社) 2007.02.01, 段落【0037】, 【0039】 - 【0044】 & US 2009/0176345 A1 & CN 101233590 A	1-4
Y	JP 2007-63040 A (TDK株式会社) 2007.03.15, 段落【0015】 - 【0017】, 【0068】, 【0078】 - 【0079】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 聖子

5 R

3 1 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-180316 A (松下電器産業株式会社) 2007.07.12, 段落 【0049】, 【0059】－【0060】 (ファミリーなし)	1－4