

(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
2014年1月16日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010273 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 4/12 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01)
C04B 35/468 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058523
- (22) 国際出願日: 2013年3月25日(25.03.2013)
- (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 2012-154449 2012年7月10日(10.07.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 岡本 貴史 (OKAMOTO, Takafumi); 〒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: 西澤 均 (NISHIZAWA, Hitoshi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番11号 大同生命南館5階 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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

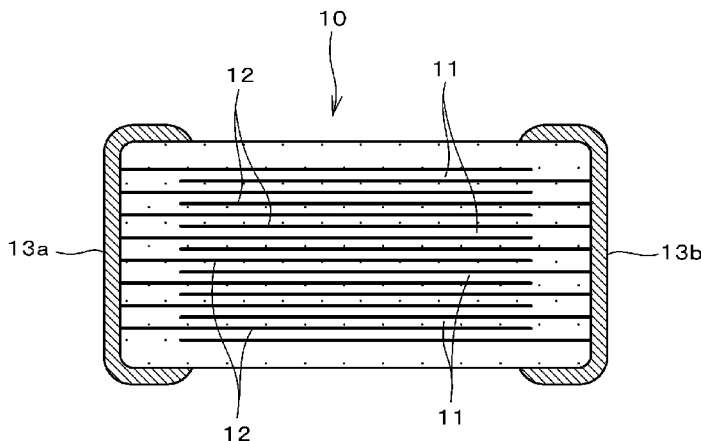
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE CERAMIC CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(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

図2



(57) Abstract: Provided are: a laminate ceramic capacitor having high reliability, superior resistance to insulation degradation, and low change over time in insulating resistance in a high-temperature load test; and a method for producing the laminate ceramic capacitor. The laminate ceramic capacitor is provided with: a laminate body (10) having plurality of dielectric layers (11), which have a dielectric ceramic provided with a plurality of crystal particles, and a plurality of inner electrodes (12), which are formed at the plurality of interfaces between the dielectric layers; and outer electrodes (13a, 13b). The laminate body contains La, Mg, Mn, Al, and a perovskite compound containing Ba and Ti; the fractions of the amounts contained of La, Mg, Mn, and Al with respect to amount contained of Ti are, with respect to 100 parts by mole of Ti, in the ranges of 0.2-1.2 parts by mole of La, no greater than 0.1 parts by mole of Mg, 1.0-3.0 parts by mole of Mn, and 0.5-2.5 parts by mole of Al; and the average number of crystal particles contained in the dielectric layers in the direction of lamination per dielectric layer satisfies the condition of being one to three inclusive.

(57) 要約:

[続葉有]



高温負荷試験における絶縁抵抗の経時変化が小さく、絶縁性劣化耐性に優れた信頼性の高い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。複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、複数の誘電体層 11 と、誘電体層間の複数の界面に形成された複数の内部電極 12 とを有する積層体 10 と、外部電極 13 a、13 b とを備える積層セラミックコンデンサにおいて、積層体が、Ba および Ti を含むペロブスカイト型化合物と、La と、Mg と、Mn と、Al とを含み、Ti の含有量に対する La、Mg、Mn、Al の含有量の割合が、Ti を 100 モル部としたときに、La : 0.2 ~ 1.2 モル部、Mg : 0.1 モル部以下、Mn : 1.0 ~ 3.0 モル部、Al : 0.5 ~ 2.5 モル部の範囲にあり、かつ、誘電体層に含まれる結晶粒子の、誘電体層 1 層あたりの積層方向の平均個数が 1 個以上 3 個以下という要件を満たすようにする。

明 細 書

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

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し、詳しくは、積層されている複数の誘電体層と、誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、積層体の外表面に形成され、内部電極と電氣的に接続されている外部電極とを備える積層セラミックコンデンサとその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型・軽量化にともない、小型で、大容量を取得することが可能な積層セラミックコンデンサが広く用いられている。この積層セラミックコンデンサは、例えば、図2に示すように、積層されている複数の誘電体層（誘電体セラミック層）11と、誘電体層11間の複数の界面に配設されている複数の内部電極12とを有する積層体10と、積層体10の両端面に、交互に逆側の端面に露出した内部電極12と導通するように配設された一対の外部電極13a、13bとを備えた構造を有している。

[0003] そして、このような積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体層を構成する材料として、高い比誘電率を有する、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物を主たる成分とする誘電体セラミック材料が広く用いられている。

[0004] そして、そのような誘電体セラミック材料として、未反応のBaOの含有量0.7重量%以下で、Ba/Ti比が1.005~1.025であるBaTiO₃を95.0~98.0mol%と、La、Nd、Sm、Dy、Erの中から選ばれる少なくとも1種類の希土類酸化物を2.0~5.0mol%含有する主成分100重量部に対して、副成分としてMnOを0.3~1.5重量部およびBaO-SrO-Li₂O-SiO₂を主要な成分とする酸化物ガラスを0.5~2.5重量部含有する非還元性誘電体磁器組成物が提案さ

れている（特許文献 1 参照）。

[0005] この非還元性誘電体磁器組成物は、容量温度特性が良好で、積層セラミックコンデンサの誘電体層（誘電体セラミック層）として用いることにより、誘電体層を薄層化することができるとされている。

[0006] しかしながら、上記従来の非還元性誘電体磁器組成物の材料組成では、薄層化が進んだ積層セラミックコンデンサの誘電体層として用いた場合に、高温負荷試験における絶縁抵抗の経時変化が大きく、十分な信頼性を備えた積層セラミックコンデンサを得ることができないという問題点がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平4－169003号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記課題を解決するものであり、高温負荷試験における絶縁抵抗の経時変化が小さく、絶縁性劣化耐性に優れた信頼性の高い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。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明の積層セラミックコンデンサは、
複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、積層されている複数の誘電体層と、前記誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、

前記積層体の外表面に形成され、前記内部電極と電氣的に接続されている外部電極と、

を備える積層セラミックコンデンサであって、

前記積層体が、

BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物と、Laと、Mgと、Mnと、Alとを含み、

Tiの含有量に対するLa、Mg、Mn、およびAlの含有量の割合が、Tiを100モル部としたときに、

La : 0.2 ~ 1.2モル部

Mg : 0.1モル部以下

Mn : 1.0 ~ 3.0モル部

Al : 0.5 ~ 2.5モル部

の範囲にあり、かつ、

前記誘電体層に含まれる前記結晶粒子の、前記誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数が1個以上3個以下であること

を特徴としている。

[0010] また、本発明の積層セラミックコンデンサは、

複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、積層されている複数の誘電体層と、前記誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、

前記積層体の外表面に形成され、前記内部電極と電氣的に接続されている外部電極と、

を備える積層セラミックコンデンサであって、

前記積層体が、

BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物と、Laと、Mgと、Mnと、Alとを含み、

前記積層体を溶解処理して溶液とした場合において、前記溶液中のTiの含有量に対するLa、Mg、Mn、およびAlの含有量の割合が、Tiを100モル部としたときに、

La : 0.2 ~ 1.2モル部

Mg : 0.1モル部以下

Mn : 1.0 ~ 3.0モル部

Al : 0.5 ~ 2.5モル部

の範囲にあり、かつ、

前記誘電体層に含まれる前記結晶粒子の、前記誘電体層 1 層あたりの積層方向の平均個数が 1 個以上 3 個以下であること

を特徴としている。

[0011] なお、本発明において、「積層体を溶解処理して溶液とした場合」とは、積層体を酸により溶解して溶液とした場合や、積層体をアルカリ融解した後、酸などに溶かして溶液とした場合などを意味する概念であり、溶解処理して溶液とする方法に特別の制約はない。

[0012] また、本発明の積層セラミックコンデンサは、

複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、積層されている複数の誘電体層と、前記誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、

前記積層体の外表面に形成され、前記内部電極と電氣的に接続されている外部電極と、

を備える積層セラミックコンデンサであって、

前記誘電体層が、

Ba および Ti を含むペロブスカイト型化合物と、La と、Mg と、Mn と、Al とを含み、

Ti の含有量に対する La、Mg、Mn、および Al の含有量の割合が、Ti を 100 モル部としたときに、

La : 0.2 ~ 1.2 モル部

Mg : 0.1 モル部以下

Mn : 1.0 ~ 3.0 モル部

Al : 0.5 ~ 2.5 モル部

の範囲にあり、かつ、

前記誘電体層に含まれる前記結晶粒子の、前記誘電体層 1 層あたりの積層方向の平均個数が 1 個以上 3 個以下であること

を特徴としている。

[0013] また、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、

複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、積層されている複数の誘電体層と、前記誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、

を備えた積層セラミックコンデンサを製造するための方法であって、

(a) Baと、Tiとを含むペロブスカイト型化合物を含有する粉末と、La化合物粉末と、Mg化合物粉末と、Mn化合物粉末と、Al化合物粉末とを混合してスラリー化することにより、

Tiの含有量に対するLa、Mg、Mn、およびAlの含有量の割合が、Tiの含有量を100モル部としたときに、

La : 0.2 ~ 1.2モル部

Mg : 0.1モル部以下

Mn : 1.0 ~ 3.0モル部

Al : 0.5 ~ 2.5モル部

の範囲にあるセラミックスラリーを調製する工程と、

(b) 前記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得る工程と、

(c) 前記セラミックグリーンシートと、焼成後に内部電極となる導体パターンとが積み重ねられた未焼成の積層体を形成する工程と、

(d) 前記未焼成の積層体を焼成して、誘電体層間に内部電極が配設された構造を有し、前記誘電体層に含まれる前記結晶粒子の、前記誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数が1個以上3個以下である積層体を得る工程と、

を備えることを特徴としている。

発明の効果

[0014] 本発明の積層セラミックコンデンサは、複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有する複数の誘電体層（誘電体セラミック層）と、該誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する「積層体」が、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物と、La、Mg、Mn、Alを

含み、Tiの含有量に対するLa、Mg、Mn、およびAlの含有量の割合が、Tiを100モル部としたときに、La：0.2～1.2モル部、Mg：0.1モル部以下、Mn：1.0～3.0モル部、Al：0.5～2.5モル部の範囲にあり、かつ、誘電体層に含まれる結晶粒子の、誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数が1個以上3個以下であるという条件を満たすように構成されているので、誘電体層の比誘電率が高く、小型大容量を実現することが可能で、しかも、製品の高温負荷試験におけるMTTFが高く、信頼性の高い積層セラミックコンデンサを得ることができる。

[0015] すなわち、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物であって、La、Mg、Mn、Alが添加されたペロブスカイト型化合物において、Tiに対する、La、Mg、Mn、Alの割合を本発明のような範囲とし、かつ、誘電体層に含まれる結晶粒子の、誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数を3個以下に低下させる（粒界数を低下させる）ことにより、高い比誘電率を確保しつつ、一層高い絶縁性劣化耐性を実現することが可能になる。すなわち、積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体層に存在する粒界が絶縁性を劣化させ、故障の原因となるため、粒界数を低下させることにより、特性を向上させることが可能になる。

[0016] また、複数の誘電体層と、該誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する上述の「積層体」を溶解処理して溶液とした場合に、該「溶液」中のTiの含有量に対するLa、Mg、Mn、Alの含有量の割合が、Tiを100モル部としたときに、La：0.2～1.2モル部、Mg：0.1モル部以下、Mn：1.0～3.0モル部、Al：0.5～2.5モル部の範囲にあり、かつ、誘電体層に含まれる結晶粒子の、誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数が1個以上3個以下という条件を満たすように構成した場合にも、誘電体層の比誘電率が高く、小型大容量を実現することが可能で、しかも、製品の高温負荷試験におけるMTTFが高く、信頼性が高い積層セラミックコンデンサを得ることができる。

[0017] また、前記積層体を構成する「誘電体層」が、BaおよびTiを含むペロ

ブスカイト型化合物と、 La 、 Mg 、 Mn 、 Al を含み、 Ti の含有量に対する La 、 Mg 、 Mn 、 Al の含有量の割合が、 Ti を100モル部としたときに、 $\text{La} : 0.2 \sim 1.2$ モル部、 $\text{Mg} : 0.1$ モル部以下、 $\text{Mn} : 1.0 \sim 3.0$ モル部、 $\text{Al} : 0.5 \sim 2.5$ モル部の範囲にあり、かつ、誘電体層に含まれる結晶粒子の、誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数が1個以上3個以下という条件を満たすように構成した場合にも、誘電体層の比誘電率が高く、小型大容量を実現することが可能で、しかも、製品の高温負荷試験におけるMTTFが高く、信頼性が高い積層セラミックコンデンサを得ることができる。

[0018] また、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、 Ba と、 Ti を含むペロブスカイト型化合物を含有する粉末と、 La 化合物粉末、 Mg 化合物粉末、 Mn 化合物粉末、 Al 化合物粉末とを混合してスラリー化し、 Ti の含有量に対する La 、 Mg 、 Mn 、 Al の含有量の割合が、 Ti の含有量を100モル部としたときに、 $\text{La} : 0.2 \sim 1.2$ モル部、 $\text{Mg} : 0.1$ モル部以下、 $\text{Mn} : 1.0 \sim 3.0$ モル部、 $\text{Al} : 0.5 \sim 2.5$ モル部の範囲にあるセラミックスラリーを調製し、このセラミックスラリーを成形して得られるセラミックグリーンシートと、焼成後に内部電極となる導体パターンとが積み重ねられた未焼成の積層体を形成した後、未焼成の積層体を焼成して、誘電体層間に内部電極が配設された構造を有し、誘電体層に含まれる結晶粒子の、誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数が1個以上3個以下である積層体を得るようにしているので、上述の本発明の要件を備えた積層セラミックコンデンサを効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施形態にかかる積層セラミックコンデンサの斜視図である。
[図2]本発明の実施形態にかかる積層セラミックコンデンサの正面断面図である。
[図3]本発明の実施形態にかかる積層セラミックコンデンサの誘電体層1層あたりの結晶粒子の平均個数を測定する方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に本発明の実施形態を示して、本発明の特徴とするところをさらに詳しく説明する。

[0021] [積層セラミックコンデンサの作製]

積層セラミックコンデンサを作製するために、まず、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（チタン酸バリウム系複合酸化物）の出発原料として、BaCO₃およびTiO₂の各粉末を用意した。

[0022] それから、各粉末をTiに対するBaの含有量の割合が、Ti 100モル部に対して102.5モル部の割合となるように秤量した。

[0023] そして、秤量した各粉末を、水を媒体としてボールミルにより混合し、1050℃で仮焼を行った後、粉碎することによりBaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物粉末（セラミック粉末）を得た。

[0024] このBaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物粉末において、BaサイトにCa、Srが、TiサイトにZr、Hfが含まれていてもよい。

[0025] なお、この実施形態では1050℃にて仮焼を行ったが、仮焼温度は、これに限定されるものではなく、適宜、所望の特性を得るのに適した温度を選択することができる。

[0026] 次に、上述のようにして作製したペロブスカイト型化合物粉末に対して、該粉末中のTiに対する各添加成分の含有量の割合が、Ti 100モル部に対して、表1A、表1Bに示した割合（モル部）となるように、R₂O₃（R = La、Gd、Dy）、Al₂O₃、MgCO₃、MnCO₃を加え、さらにSiO₂を1.5モル部の割合となるように加え、ボールミルにより水中にて混合し、誘電体原料を得た。

[0027] 得られた誘電体原料を酸により溶解し、ICP発光分光分析したところ、表1A、表1Bに示した組成と殆ど同一であることが確認された。

[0028] この誘電体原料に、ポリビニルブチラル系バインダーと、エタノールなどの有機溶媒を加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを作製した。

- [0029] それから、このセラミックスラリーをドクターブレード法により、焼成後の誘電体層（誘電体セラミック層）の厚さが $2.0\mu\text{m}$ になるようにシート成形し、矩形のセラミックグリーンシートを得た。次に、上記セラミックグリーンシート上に、Niを導電成分として含む導電ペーストをスクリーン印刷し、焼成後に内部電極となる導体パターン（内部電極パターン）を形成した。
- [0030] 導体パターン（内部電極パターン）が形成されたセラミックグリーンシートを導体パターンの引き出されている側が交互に逆側になるように複数枚積層し、未焼成の積層体を得た。そして、この未焼成の積層体を空气中で 270°C に加熱することにより、バインダーを除去した。
- [0031] それから、バインダーが除去された後の積層体を、 $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中にて、 $1160\sim 1260^{\circ}\text{C}$ で2時間保持して焼成することにより、焼結済みの積層体を得た。なお、この焼成の工程では、2時間保持する際の温度を、上述の $1160\sim 1260^{\circ}\text{C}$ の範囲で適宜調整することにより、誘電体層（誘電体セラミック層）に含まれる結晶粒子の誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数（平均粒子数）を制御した。
- [0032] 次に、得られた焼結済みの積層体の端面にCu電極ペーストを塗布し、焼き付けて外部電極を形成することにより、積層セラミックコンデンサ（表1A、表1Bの試料番号1～30の特性測定用の試料）を得た。この積層セラミックコンデンサの模式的な斜視図を図1に、模式的な正面断面図を図2に示す。
- [0033] 図1、図2に示すように、この積層セラミックコンデンサは、積層されている複数の誘電体層（誘電体セラミック層）11と、誘電体層11間の複数の界面に配設されている複数の内部電極12とを有する積層体（積層セラミック素子）10の両端面に、交互に逆側の端面に露出した内部電極12と導通するように一对の外部電極（Cu電極）13a, 13bが配設された構造を有している。
- [0034] なお、上記のようにして作製した積層セラミックコンデンサの寸法は、幅

(W) 1.0 mm、長さ (L) 2.0 mm、厚さ (T) 0.4 mm であり、内部電極間に介在する誘電体層 11 の厚さは 2.0 μm 、内部電極 12 の厚さは 1.0 μm であった。また、外層部を除いた有効誘電体セラミック層の総数は 100 であり、一層あたりの対向電極面積は 1.6 mm^2 であった。

[0035] 得られた積層セラミックコンデンサの外部電極 (Cu 電極) を除去した後、外部電極が除去された後の積層体を酸により溶解し、ICP 発光分光分析を行ったところ、内部電極成分の Ni を除いては、表 1 A、表 1 B に示した組成と殆ど同一の組成を有していることが確認された。

[0036] [誘電体層に含まれる結晶粒子の誘電体層 1 層あたりの平均個数の測定]

また、誘電体層に含まれる結晶粒子の誘電体 1 層あたりの平均個数 (平均粒子数) を、インターセプト法により求めた。この結晶粒子の誘電体 1 層あたりの平均個数の具体的な測定方法は以下の通りである。

[0037] まず、上記積層セラミックコンデンサの長さ (L) 方向のほぼ中央で、幅 (W) 方向および厚さ (T) 方向に沿って積層体 (積層セラミック素子) 10 を破断した。それから、誘電体層 11 におけるグレイン間の境界 (粒界) を明確にするために、破断した積層体 (試料) を熱処理した。熱処理の温度は、グレイン成長しない温度で、かつ粒界が明確になる温度とし、この実施形態では、1000℃とした。

[0038] そして、上述のようにして破断した積層体 10 の破断面 (WT 面) における、W、T 方向それぞれ 1/2 程度の位置近傍領域 (すなわち破断面の略中央領域) を測定領域 F (図 3) として、走査型電子顕微鏡 (SEM) により、10000 倍で観察した。

[0039] まず、測定領域から、200 個の結晶粒子を無作為に抽出し、各結晶粒子の内部電極の主面に対して平行な方向における最大の長さを粒径とする直径法を用いて 200 個の結晶粒子の粒径を測定し、その平均値を求めて平均粒径とした。

[0040] さらに、測定領域の SEM 画像から、5 層の誘電体層を無作為に抽出し、各層において、各層と隣接する内部電極の主面と直交する線を前記平均粒径

の間隔で20本引き（5層で合計100本）、各々の線が横切る結晶粒子の個数を計測した。これを合計し、前記線の合計数100で除した値をAとする。これを各試料番号の試料につき5個の試料について行い、得られたAの平均値を1素子あたりの結晶粒子の平均個数（誘電体層1層あたりの積層方向の平均粒子数）とした。

[0041] この実施形態において作製した試料番号1～30の試料（積層セラミックコンデンサ）の1層あたりの結晶粒子の平均個数（平均粒子数）の測定結果を表1A、表1Bに併せて示す。

[0042] [高温負荷試験]

また、上述のようにして得られた積層セラミックコンデンサについて、高温負荷試験を行った。この高温負荷試験においては、温度150℃にて、30Vの電圧を印加して、絶縁抵抗の経時変化を観察した。

[0043] なお、高温負荷試験は、各試料番号の試料100個について行い、絶縁抵抗値が100kΩ以下になった試料を故障と判定し、故障時間のワイブル解析から50%の平均故障時間（MTTF）を求めた。MTTFは650h以下のものを規格外とした。

[0044] この実施形態において作製した試料番号1～30の試料（積層セラミックコンデンサ）の高温負荷試験の結果（平均故障時間（MTTF））を表1A、表1Bに併せて示す。

[0045] [誘電体層の比誘電率の測定]

また、誘電体層の比誘電率は、積層セラミックコンデンサの静電容量から算出した。積層セラミックコンデンサの静電容量は、デジタルLCRメータ（HP製4284A）にて、周波数1kHz、測定電圧1V_{rms}/μmの条件下で測定した。なお、この実施形態では、比誘電率 ϵ_r ：3000以上を基準とした。

この実施形態において作製した試料番号1～30の試料の誘電体層の比誘電率 ϵ_r を表1A、表1Bに併せて示す。

[0046]

[表1A]

試料 番号	組成 (モル部/Ti100 モル部)						平均 粒子数	高温負 荷試験 MTTF (h)	比誘電率 ϵ_r (1kHz, 1Vrms/ μ m)
	La	Gd	Dy	Mg	Mn	Al			
*1	0.1	—	—	—	1.5	0.5	6.8	40	2200
*2	0.1	—	—	—	1.5	0.5	1.8	110	3400
*3	0.2	—	—	—	1.5	0.5	7.5	480	2100
4	0.2	—	—	—	1.5	0.5	1.7	970	3300
*5	0.5	—	—	—	1.5	1.5	6.9	510	2300
6	0.5	—	—	—	1.5	1.5	2.8	910	3000
7	0.5	—	—	—	1.5	1.5	2.1	1180	3200
*8	0.5	—	—	0.15	2.0	1.5	7.2	160	2100
*9	0.5	—	—	0.15	2.0	1.5	2.0	140	3100
*10	0.7	—	—	0.10	2.0	1.5	6.6	440	2000
11	0.7	—	—	0.10	2.0	1.5	2.2	840	3100
*12	1.2	—	—	—	3.0	2.5	7.1	560	2400
13	1.2	—	—	—	3.0	2.5	1.9	1610	3200
*14	1.5	—	—	—	2.5	1.5	2.2	110	5600
*15	0.5	—	—	—	3.0	0.2	1.8	170	3600

[0047] [表1B]

試料 番号	組成 (モル部/Ti100 モル部)						平均 粒子数	高温負 荷試験 MTTF (h)	比誘電率 ϵ_r (1kHz, 1Vrms/ μ m)
	La	Gd	Dy	Mg	Mn	Al			
*16	0.5	—	—	—	3.0	3.0	3.0	500	2900
17	0.5	—	—	—	3.0	0.5	3.0	850	3200
18	0.5	—	—	—	3.0	0.5	2.2	960	3400
19	0.5	—	—	—	2.0	1.0	2.0	1010	3300
*20	0.5	—	—	—	3.0	0.5	7.5	150	2300
*21	0.5	—	—	—	3.0	2.5	7.2	210	2100
22	1.0	—	—	0.05	1.0	1.5	2.1	900	3200
*23	1.0	—	—	0.05	0.7	1.5	2.5	370	3300
*24	1.0	—	—	—	3.5	2.0	2.9	550	2700
*25	1.0	—	—	0.05	1.0	1.5	8.1	250	2000
*26	1.0	—	—	0.05	3.0	1.5	6.8	300	2200
*27	—	0.5	—	0.05	1.5	1.5	2.2	50	5200
*28	—	0.5	—	0.05	1.5	1.5	9.5	490	2500
*29	—	—	0.5	0.05	1.5	1.5	2.5	20	4000
*30	—	—	0.5	0.05	1.5	1.5	10.4	360	2300

[0048] なお、表1A、表1Bにおいて試料番号に*を付した試料は、本発明の要

件を満たさない試料であり、他の試料は本発明の要件を示す試料である。

[0049] [特性の評価]

表 1 A、表 1 B より、本発明の要件を備えた試料（試料番号に＊を付していない試料）は、高温負荷試験における M T T F の値が 6 5 0 h 以上で、絶縁性劣化耐性が大きく、高い信頼性を備えていることが確認された。

また、本発明の要件を備えた試料（試料番号に＊を付していない試料）においては、誘電体層が高い比誘電率を示すことが確認された。

[0050] これに対し、例えば、試料番号 1, 2 の試料のように、L a の添加量が 0.1 モル部と少ない試料の場合、誘電体層 1 層あたりの結晶粒子の平均個数（平均粒子数）にかかわらず、高温負荷試験での絶縁抵抗の劣化が著しくなることが確認された。また、試料番号 14 の試料のように、L a の添加量が 1.5 モル部と本発明の範囲を超えた試料の場合にも、高温負荷試験での絶縁抵抗の劣化が著しくなることが確認された。

[0051] また、試料番号 3, 5, 10, 12, 20, 21, 25, 26 の試料のように、本発明の範囲内で L a を含む組成の試料であっても、誘電体層 1 層あたりの結晶粒子の平均個数（平均粒子数）が多い試料（3 個を超えるもの）は、誘電体層 1 層あたりの結晶粒子の平均個数が本発明の範囲内にある試料と比較して、高温負荷試験における耐性が劣ることが確認された。

[0052] さらに、試料番号 8, 9 の試料のように、M g 添加量が本発明の範囲を超えて多い試料は、誘電体層 1 層あたりの結晶粒子の平均個数に関わらず、M g 添加量が本発明の範囲内にある試料に比べて、高温負荷試験における耐性が劣ることが確認された。

[0053] また、試料番号 15, 16 の試料のように A l 添加量が本発明の範囲を外れた試料も、A l 添加量が本発明の範囲内にある試料に比べて、高温負荷試験における耐性が劣ることが確認された。

[0054] また、試料番号 23, 24 の試料のように M n 添加量が本発明の範囲を外れた試料も、M n 添加量が本発明の範囲内にある試料に比べて、高温負荷試験における耐性が劣ることが確認された。

- [0055] さらに、試料番号 27～30 の試料のように希土類元素に、La ではなく Gd、Dy を用いた、本発明の要件を備えていない試料の場合も、本発明の範囲内にある試料に比べて、高温負荷試験における耐性が劣ることが確認された。
- [0056] 以上の結果から、積層体について ICP 発光分光分析を行った場合における、Ti の含有量に対する La、Mg、Mn、および Al の含有量の割合が、Ti の含有量を 100 モル部としたときに、La : 0.2～1.2 モル部、Mg : 0.1 モル部以下、Mn : 1.0～3.0 モル部、Al : 0.5～2.5 モル部の範囲にあり、結晶粒子の誘電体層 1 層あたりの平均個数が 1 個以上 3 個以下の範囲にある試料では、誘電体層が高い比誘電率を示し、かつ、高温負荷試験における絶縁性劣化耐性が大きく、高い信頼性を備える積層セラミックコンデンサが得られることが確認された。
- [0057] 上記実施形態では、積層体について、Ti の含有量に対する La、Mg、Mn、および Al の含有量の割合を調べるようにしているが、積層体を構成する誘電体層について、Ti の含有量に対する La、Mg、Mn、および Al の含有量の割合を調べるようにすることも可能である。
- [0058] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、積層体を構成する誘電体層や内部電極の層数、積層体あるいは誘電体における Ti の含有量に対する La、Mg、Mn、および Al の含有量の割合などに関し、発明の範囲内において種々の応用、変形を加えることが可能である。

符号の説明

- [0059]
- | | |
|----------|-----------------|
| 10 | 積層体（積層セラミック素子） |
| 11 | 誘電体層（誘電体セラミック層） |
| 12 | 内部電極 |
| 13a, 13b | 外部電極 |
| F | 測定領域 |
| L | 長さ |
| T | 厚さ |

W 幅

請求の範囲

[請求項1]

複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、積層されている複数の誘電体層と、前記誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、

前記積層体の外表面に形成され、前記内部電極と電氣的に接続されている外部電極と、

を備える積層セラミックコンデンサであって、

前記積層体が、

BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物と、Laと、Mgと、Mnと、Alとを含み、

Tiの含有量に対するLa、Mg、Mn、およびAlの含有量の割合が、Tiを100モル部としたときに、

La：0.2～1.2モル部

Mg：0.1モル部以下

Mn：1.0～3.0モル部

Al：0.5～2.5モル部

の範囲にあり、かつ、

前記誘電体層に含まれる前記結晶粒子の、前記誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数が1個以上3個以下であること

を特徴とする積層セラミックコンデンサ。

[請求項2]

複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、積層されている複数の誘電体層と、前記誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、

前記積層体の外表面に形成され、前記内部電極と電氣的に接続されている外部電極と、

を備える積層セラミックコンデンサであって、

前記積層体が、

BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物と、Laと、Mgと

、Mnと、Alとを含み、

前記積層体を溶解処理して溶液とした場合において、前記溶液中のTiの含有量に対するLa、Mg、Mn、およびAlの含有量の割合が、Tiを100モル部としたときに、

La : 0.2 ~ 1.2モル部

Mg : 0.1モル部以下

Mn : 1.0 ~ 3.0モル部

Al : 0.5 ~ 2.5モル部

の範囲にあり、かつ、

前記誘電体層に含まれる前記結晶粒子の、前記誘電体層1層あたりの積層方向の平均個数が1個以上3個以下であること

を特徴とする積層セラミックコンデンサ。

[請求項3]

複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、積層されている複数の誘電体層と、前記誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、

前記積層体の外表面に形成され、前記内部電極と電氣的に接続されている外部電極と、

を備える積層セラミックコンデンサであって、

前記誘電体層が、

BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物と、Laと、Mgと、Mnと、Alとを含み、

Tiの含有量に対するLa、Mg、Mn、およびAlの含有量の割合が、Tiを100モル部としたときに、

La : 0.2 ~ 1.2モル部

Mg : 0.1モル部以下

Mn : 1.0 ~ 3.0モル部

Al : 0.5 ~ 2.5モル部

の範囲にあり、かつ、

前記誘電体層に含まれる前記結晶粒子の、前記誘電体層 1 層あたりの積層方向の平均個数が 1 個以上 3 個以下であること

を特徴とする積層セラミックコンデンサ。

[請求項4]

複数の結晶粒子を備える誘電体セラミックを有し、積層されている複数の誘電体層と、前記誘電体層間の複数の界面に配設されている複数の内部電極とを有する積層体と、

を備えた積層セラミックコンデンサを製造するための方法であって、

(a) Ba と、Ti とを含むペロブスカイト型化合物を含有する粉末と、La 化合物粉末と、Mg 化合物粉末と、Mn 化合物粉末と、Al 化合物粉末とを混合してスラリー化することにより、

Ti の含有量に対するLa、Mg、Mn、およびAlの含有量の割合が、Ti の含有量を 100 モル部としたときに、

La : 0.2 ~ 1.2 モル部

Mg : 0.1 モル部以下

Mn : 1.0 ~ 3.0 モル部

Al : 0.5 ~ 2.5 モル部

の範囲にあるセラミックスラリーを調製する工程と、

(b) 前記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得る工程と、

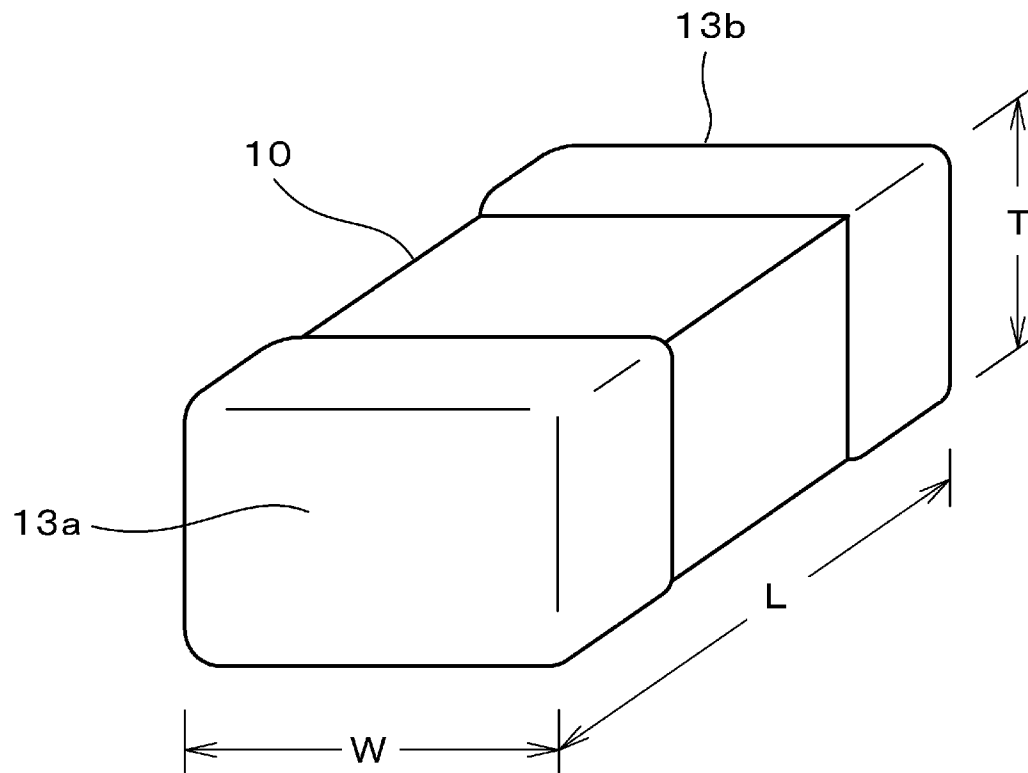
(c) 前記セラミックグリーンシートと、焼成後に内部電極となる導体パターンとが積み重ねられた未焼成の積層体を形成する工程と、

(d) 前記未焼成の積層体を焼成して、誘電体層間に内部電極が配設された構造を有し、前記誘電体層に含まれる前記結晶粒子の、前記誘電体層 1 層あたりの積層方向の平均個数が 1 個以上 3 個以下である積層体を得る工程と、

を備え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。

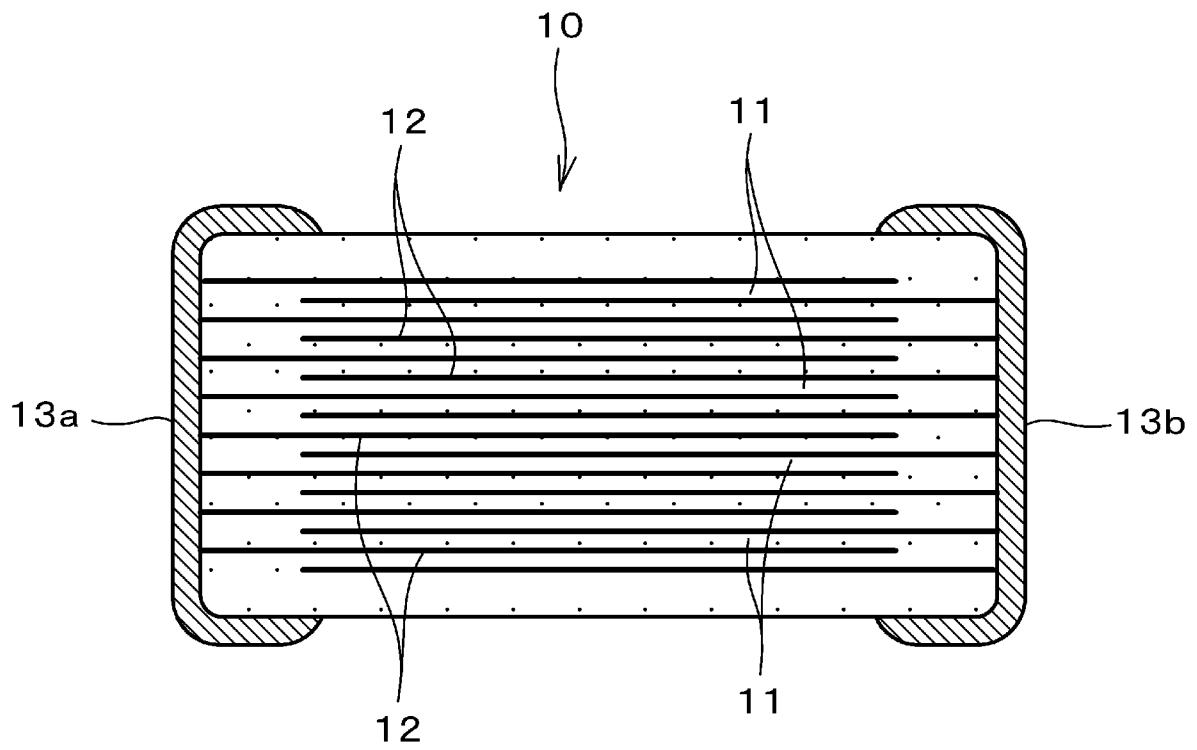
[図1]

図1



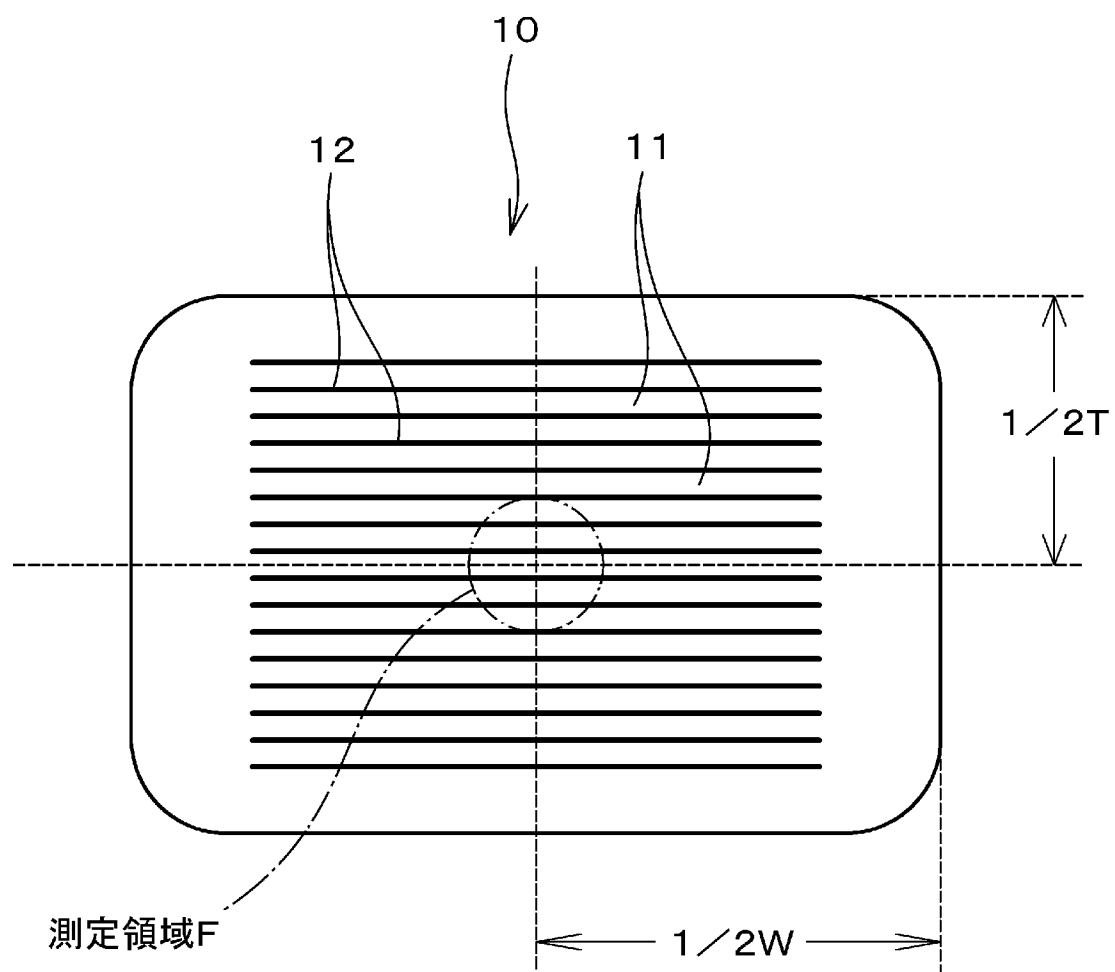
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G4/12(2006.01) i, C04B35/468(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, C04B35/468, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2012-76951 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraphs [0004] to [0012], [0017], [0018], [0035] to [0039]; fig. 1 & US 2012/0081836 A1 & CN 102442824 A	1-4
Y	JP 11-317322 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 16 November 1999 (16.11.1999), paragraphs [0008] to [0022]; table 1 (particularly, sample no. 10); fig. 2 & US 6205014 B1 & CN 1236962 A	1-4
A	JP 7-187780 A (Kyocera Corp.), 25 July 1995 (25.07.1995), paragraphs [0007] to [0009] (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
05 April, 2013 (05.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058523

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2013/018789 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraphs [0006], [0007] (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, C04B35/468(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, C04B35/468, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 2012-76951 A（株式会社村田製作所）2012.04.19, 第4-12, 17, 18, 35-39 段落、図1 & US 2012/0081836 A1 & CN 102442824 A	1-4	
Y	JP 11-317322 A（太陽誘電株式会社）1999.11.16, 第8-22 段落、表1（特に、試料番号10）、図2 & US 6205014 B1 & CN 1236962 A	1-4	
A	JP 7-187780 A（京セラ株式会社）1995.07.25, 第7-9 段落（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 05.04.2013		国際調査報告の発送日 16.04.2013	
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100-8915 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） 岡本 正紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	5 D 3 1 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
P, A	WO 2013/018789 A1 (株式会社村田製作所) 2013.02.07, 第 6, 7 段落 (ファミリーなし)	1-4