

(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
2013 年 9 月 12 日(12.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/133304 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/JP2013/056091
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 6 日(06.03.2013)
- (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 2012-050106 2012 年 3 月 7 日(07.03.2012) JP
- (71) 出願人: 太陽誘電株式会社(TAIYO YUDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小西 幸宏(KONISHI Yukihiro); 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP). 粕谷 雄一(KASUYA Yuuichi); 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP). 西川 潤(NISHIKAWA Jun); 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP). 谷口 克哉(TANIGUCHI Katuya); 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP). 水野 高太郎(MIZUNO Koutarou); 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP). 小和瀬 裕介(KOWASE Yuusuke); 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号

太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP). 北村 翔平(KIT-AMURA Shouhei); 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP).

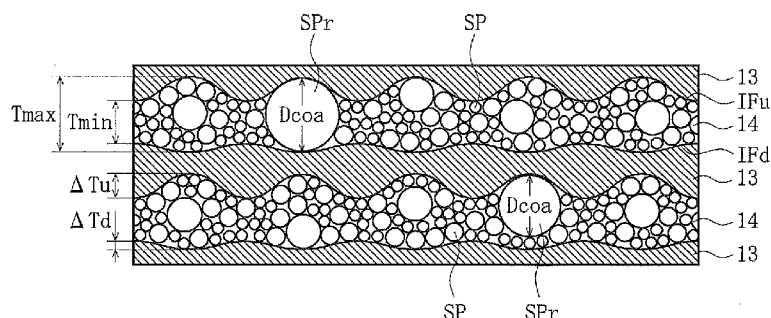
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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), ユーロパ (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: LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ



(57) Abstract: [Object] Provided is a laminated ceramic capacitor that is capable of preventing the deterioration of capacitance and capacitance-temperature characteristics even when an internal electrode layer is made thin. [Solution] A ceramic particle forming a dielectric layer (14) of the laminated ceramic capacitor contains a coarse ceramic particle SPr having a coarse particle size Dcoa that satisfies the condition of $T_{min} \leq D_{coa} \leq T_{max}$ when the maximum thickness of the dielectric layer (14) is Tmax and the minimum thickness of the dielectric layer (14) is Tmin.

(57) 要約: 【課題】内部電極層を薄層化しても静電容量及び容量温度特性の悪化を防止できる積層セラミックコンデンサを提供する。【解決手段】積層セラミックコンデンサの誘電体層 14 を構成するセラミック粒子は、誘電体層 14 の最大厚さを Tmax とし、誘電体層 14 の最小厚さを Tmin としたとき、 $T_{min} \leq D_{coa} \leq T_{max}$ の条件を満足する粗大粒子径 Dcoa の粗大セラミック粒子 SPr を含んでいる。

WO 2013/133304 A1

明 細 書

発明の名称： 積層セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、内部電極層と誘電体層が交互に積層された構造を有する積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサに対する小型化及び大容量化のニーズは依然として高く、このニーズを満足するには内部電極層と誘電体層を更に薄層化する必要がある（特許文献1を参照）。

[0003] 積層セラミックコンデンサの内部電極層が相互結合した種々粒子径の金属粒子によって構成されていること、並びに、誘電体層が相互結合した種々粒子径のセラミック粒子によって構成されていることに鑑みれば、原則的には、各々の原料粒子としてより微細な金属粒子とセラミック粒子を用いれば、内部電極層と誘電体層の更なる薄層化が実現できる。

[0004] ところで、誘電体層の原料粒子には強誘電体に属するセラミック粒子、例えばチタン酸バリウム粒子が一般に用いられているが、強誘電体に属するセラミック粒子にあってはサイズ効果の影響によって粒子径が小さくなるほど比誘電率が低下する。つまり、より微細なセラミック粒子を誘電体層の原料粒子として用いてその薄層化を図ると、誘電体層の誘電率の低下に起因して積層セラミックコンデンサの静電容量及び容量温度特性が悪化する恐れがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-258566号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、内部電極層を薄層化しても静電容量及び容量温度特性の

悪化を防止できる積層セラミックコンデンサを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 前記目的を達成するため、本発明は、相互結合した種々粒子径の金属粒子によって構成された内部電極層と、相互結合した種々粒子径のセラミック粒子によって構成された誘電体層が、交互に積層された構造を有する積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体層を構成するセラミック粒子は、前記誘電体層の最大厚さを T_{max} とし、前記誘電体層の最小厚さを T_{min} としたとき、 $T_{min} \leq D_{coa} \leq T_{max}$ の条件を満足する粗大粒子径 D_{coa} の粗大セラミック粒子を含む、ことをその特徴とする。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、誘電体層を構成するセラミック粒子が誘電体層の最小厚さ $T_{min} \leq D_{coa} \leq$ 誘電体層の最大厚さ T_{max} の条件を満足する粗大粒子径 D_{coa} の粗大セラミック粒子を含むため、内部電極層を薄層化しても静電容量及び容量温度特性の悪化を防止できる。
- [0009] 本発明の前記目的とそれ以外の目的と、構成特徴と、作用効果は、以下の説明と添付図面によって明らかとなる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]図1は、積層セラミックコンデンサの縦断面図である。
- [図2]図2は、図1に示した積層セラミックコンデンサのA部拡大図である。
- [図3]図3(A)～図3(F)は、図1に示した積層セラミックコンデンサの製法説明図である。
- [図4]図4は、サンプル1～17の仕様及び特性を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0011] 《積層セラミックコンデンサの全体構造》

図1は、積層セラミックコンデンサ10の縦断面図を示す。この積層セラミックコンデンサ10は、長さ、幅及び高さの基準寸法が長さ>幅=高さの関係、或いは、長さ>幅>高さの関係を有する略直方体形状のコンデンサ本

体 1 1 と、該コンデンサ本体 1 1 の長さ方向両端部に設けられた 1 対の外部電極 1 2 とを備えている。

[0012] コンデンサ本体 1 1 は内部電極層 1 3 と誘電体層 1 4 が高さ方向で交互に積層された構造を有しており、高さ方向の最上位部分と最下位部分には誘電体層 1 4 のみが積層されたマージン（符号無し）が存する。各内部電極層 1 3 はコンデンサ本体 1 1 の長さ及び幅よりも小さな長さ及び幅を有する略矩形状を成しており、図 1 において上から奇数番目の内部電極層 1 3 の左端縁は左側の外部電極 1 2 に電氣的に接続され、且つ、上から偶数番目の内部電極層 1 3 の右端縁は右側の外部電極 1 2 に電氣的に接続されている。因みに、図 1 には図示の便宜上計 2 6 層の内部電極層 1 3 を示したが、小型化及び大容量化に対応した積層セラミックコンデンサ 1 0 における内部電極層 1 3 の層数は 1 0 0 以上に及ぶ。

[0013] 各外部電極 1 2 は、図示を省略したが、ニッケル、銅等から成る下地層と、該下地層の表面に形成されたスズ、パラジウム、金、亜鉛等から成る表面層との 2 層構造、或いは、これら下地層と表面層との間に白金、パラジウム、金、銅、ニッケル等から成る中間層を介装した 3 層構造を有している。

[0014] 《内部電極層及び誘電体層の詳細構造》

図 2 は、図 1 に示した積層セラミックコンデンサ 1 0 の A 部拡大図を示す。因みに、この図 2 は、後記サンプル 1 の図 1 対応の縦断面を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope）で観察して得た画像に基づいている。

[0015] 各内部電極層 1 3 は相互結合した種々粒子径の金属粒子によって構成され、各誘電体層 1 4 は相互結合した種々粒子径のセラミック粒子 S P によって構成されている。各内部電極 1 3 を構成する金属粒子は、ニッケル、銅、パラジウム、銀のうちの少なくとも 1 種の粒子から成り、各誘電体層 1 4 を構成するセラミック粒子 S P は、強誘電体に属するチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、ジルコン酸バリウム、酸化

チタンのうちの何れかを含む粒子から成る。

[0016] また、各誘電体層 14 の上側界面 I F u と下側界面 I F d には、上側界面 I F u の起伏（高低差 $\Delta T u$ ） > 下側界面 I F d の起伏（高低差 $\Delta T d$ ）となる略波形の起伏が現れる。このような起伏が現れる理由については、後記《積層セラミックコンデンサの製法》において説明する。

[0017] 図 2 から分かるように、各誘電体層 14 を構成するセラミック粒子 S P は、誘電体層 14 の最大厚さを $T m a x$ とし、誘電体層 14 の最小厚さを $T m i n$ としたとき、 $T m i n \leq D c o a \leq T m a x$ の条件を満足する粗大粒子径 $D c o a$ の粗大セラミック粒子 S P r を最低でも 1 個含んでいる。粗大セラミック粒子 S P r の粗大粒子径 $D c o a$ の最小厚さ $T m i n$ よりも小さいと、所期の課題である静電容量及び容量温度特性の悪化防止を行うことが難しくなる。また、図 2 の左上の粗大セラミック粒子 S P r のように最大厚さ $T m a x$ が粗大粒子径 $D c o a$ と略同じになる態様があり得ることから、粗大セラミック粒子 S P r の粗大粒子径 $D c o a$ の上限値は最大厚さ $T m a x$ と言うことになる。

[0018] また、各誘電体層 14 を構成するセラミック粒子 S P に含まれる粗大セラミック粒子 S P r の割合は、25～50 vol % の範囲内、より好ましくは 30～40 vol % の範囲内にある。各誘電体層 14 を構成するセラミック粒子 S P に含まれる粗大セラミック粒子 S P r の割合が 25 vol % に満たないと、所期の課題である静電容量及び容量温度特性の悪化防止を行うことが難しくなる。また、各誘電体層 14 を構成するセラミック粒子 S P に含まれる粗大セラミック粒子 S P r の割合が 50 vol % を越えると、ショートが発生を低く抑えることが難しくなる。加えて、各誘電体層 14 を構成するセラミック粒子 S P に含まれる粗大セラミック粒子 S P r の割合が 50 vol % を越えると、各誘電体層 14 の薄層化、即ち、 $(T m a x + T m i n) / 2$ の式、或いは、 $T m i n + [(\Delta T u + \Delta T d) / 2]$ の式によって求められる平均厚さ $T a b e$ を薄くすることが難しくなる。

[0019] さらに、各誘電体層 14 を構成するセラミック粒子 S P（粗大セラミック

粒子SP_rを含む)の平均粒子径D_{a b e}は、各誘電体層14の平均厚さをT_{a b e}としたとき、 $0.15 \times T_{a b e} \leq D_{a b e} \leq 0.3 \times T_{a b e}$ の条件、より好ましくは $0.18 \times T_{a b e} \leq D_{a b e} \leq 0.25 \times T_{a b e}$ の条件を満足する。各誘電体層14を構成するセラミック粒子SPの平均粒子径D_{a b e}が $0.15 \times T_{a b e}$ よりも小さいと、所期の課題である静電容量及び容量温度特性の悪化防止を行うことが難しくなる。また、各誘電体層14を構成するセラミック粒子SPの平均粒子径D_{a b e}が $0.3 \times T_{a b e}$ よりも大きいと、ショートの発生を低く抑えることが難しくなる。

[0020] 《積層セラミックコンデンサの製法》

図3(A)～図3(F)は、図1に示した積層セラミックコンデンサ10の製法を示す。製造に際しては、先ず、セラミックスラリーと電極ペーストを用意する。セラミックスラリーは、セラミック粒子と溶剤とバインダを少なくとも含み、必要に応じて各種添加剤を含む。また、電極ペーストは、金属粒子と溶剤とバインダを少なくとも含み、必要に応じて各種添加剤を含む。

[0021] セラミックスラリーに含まれるセラミック粒子は、強誘電体に属するチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、ジルコン酸バリウム、酸化チタンのうちの何れかを含む粒子から成り、所定のd₅₀(メディアン径)と粒子径分布を有する。また、溶剤は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンのうちの少なくとも1つから成り、バインダは、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアセタールのうちの少なくとも1つから成る。各種添加剤には分散剤、可塑剤、レベリング剤等が使用可能であり、分散剤は、カチオン系分散剤、アニオン系分散剤、ノニオン系分散剤、両性界面活性剤、高分子系分散剤等を利用することができ、可塑剤とレベリング剤は、特に制約は無く、公知のものを利用することができる。

[0022] 電極ペーストに含まれる金属粒子は、ニッケル、銅、パラジウム、銀のうちの少なくとも1種の粒子から成り、所定の d_{50} （メディアン径）と粒子径分布を有する。また、溶剤は、ターピネオール（ α 、 β 、 γ 及びこれらの混合物）、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピネオールアセテート、オクタノール、デカノール、トリデカノール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、トルエン、エタノールのうちの少なくとも1つから成り、バインダは、エチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラルのうちの少なくとも1つから成る。各種添加剤には分散剤、可塑剤、レベリング剤等が使用可能であり、分散剤は、カチオン系分散剤、アニオン系分散剤、ノニオン系分散剤、両性界面活性剤、高分子系分散剤等を利用することができ、可塑剤とレベリング剤は、特に制約は無く、公知のものを利用することができる。

[0023] 次に、図3（A）に示したように、ポリエチレンテレフタレート等から成るベースフィルムBFの上面にドクターブレードやスリットダイ等を用いた塗工機によって前記セラミックスラリーを塗布し、該塗布物を乾燥させて、ベースフィルムBF上に所定厚さ t_1 のスラリー層SLが形成された第1の積層用シートを作製する。このスラリー層SL内には種々粒子径のセラミック粒子が不規則に並んでいる。

[0024] また、図3（B）に示したように、第1の積層用シートのスラリー層SLの上面に、スクリーンや凹版を用いた印刷機によって前記電極ペーストを印刷し、該印刷物を乾燥させて、スラリー層SL上に所定厚さ t_2 で所定形状のペースト層PLが所定配列で形成された第2の積層用シートを作製する。このペースト層PL内には種々粒子径の金属粒子が不規則に並んでいる。

[0025] 次に、図3（C）に示したように、第1の積層用シートのスラリー層SLを所定サイズで打ち抜き、打ち抜いたスラリー層SLを吸着ヘッドAHの平坦な下面に吸い付けて搬送し、該スラリー層SLを積層テーブルLTの平坦な上面に置く。そして、同様に打ち抜いたスラリー層SLを吸着ヘッドAHの平坦な下面に吸い付けて搬送し、該スラリー層SLを積層テーブルLT上

のスラリー層 S L の上面に重ねて熱圧着する作業を所定回数繰り返す。

[0026] 図 3 (D) に示したように、熱圧着された所定層数のスラリー層 S L' の間には同一組成であることもあって視認できるような界面は現れないが、熱圧着前の各スラリー層 S L 内に不規則に並んでいる種々粒子径のセラミック粒子が熱圧着過程において変位することから、熱圧着後の仮想の相互接触面（破線を参照）は起伏を有するものとなる。

[0027] 次に、図 3 (D) に示したように、第 2 の積層用シートのスラリー層 S L を所定サイズで打ち抜き、打ち抜いたスラリー層 S L（多数のペースト層 P L を包含）のペースト層 P L 側を吸着ヘッド A H の平坦な下面に吸い付けて搬送し、該スラリー層 S L を熱圧着済みのスラリー層 S L' の上面に重ねて熱圧着する。そして、同様に打ち抜いたスラリー層 S L（多数のペースト層 P L を包含）のペースト層 P L 側を吸着ヘッド A H の平坦な下面に吸い付けて搬送し、該スラリー層 S L を熱圧着済みのペースト層 P L' の上面に重ねて熱圧着する作業を所定回数繰り返す。

[0028] 図 3 (E) に示したように、熱圧着された所定層数のスラリー層 S L' 及びペースト層 P L' の間には異種組成であることもあって視認可能な界面が現れ、しかも、ペースト層 P L' で挟まれるスラリー層 S L' の上側界面の略波形の起伏は下側界面の略波形の起伏よりも大きくなる。このような起伏が現れる理由には、熱圧着前の各スラリー層 S L 内に不規則に並んでいる種々粒子径のセラミック粒子が熱圧着過程において変位することに加え、打ち抜いたスラリー層 S L がそのペースト層 P L 側を吸着ヘッド A H の平坦な下面に吸い付けられた状態で熱圧着されることから熱圧着過程においてスラリー層 S L の上側界面に起伏が生じ易いことが挙げられる。

[0029] 次に、図 3 (E) に示したように、第 1 の積層用シートのスラリー層 S L を所定サイズで打ち抜き、打ち抜いたスラリー層 S L を吸着ヘッド A H の平坦な下面に吸い付けて搬送し、該スラリー層 S L を熱圧着済みのペースト層 P L' の上面に重ねて熱圧着する。そして、同様に打ち抜いたスラリー層 S L を吸着ヘッド A H の平坦な下面に吸い付けて搬送し、該スラリー層 S L を

熱圧着済みのスラリー層 SL' の上面に重ねて熱圧着する作業を所定回数繰り返す。

[0030] 図3 (F) に示したように、熱圧着された所定層数のスラリー層 SL' の間には同一組成であることもあって視認できるような界面は現れないが、熱圧着前の各スラリー層 SL 内に不規則に並んでいる種々粒子径のセラミック粒子が熱圧着過程において変位することから、熱圧着後の仮想の相互接触面（破線を参照）は起伏を有するものとなる。

[0031] 次に、前記熱圧着物に対し、熱間静水圧プレス機等のプレス機によって最終的な熱圧着を行って、積層物を作製する。次に、積層物を、ダイシング装置等の切断機によって格子状に切断し、図1に示したコンデンサ本体11に対応したチップを作製する。次に、多数のチップを焼成炉に投入し、所定条件下で焼成（脱バインダ処理を含む）を行う。

[0032] 焼成後のチップは図1に示したコンデンサ本体11に相当するため、図2に示した内部電極層13及び誘電体層14を有するものとなる。焼成後のチップの誘電体層14を構成するセラミック粒子 SP が、 $T_{min} \leq D_{coa} \leq T_{max}$ の条件（ T_{min} は誘電体層14の最小厚さ、 T_{max} は誘電体層14の最大厚さ）を満足する粗大粒子径 D_{coa} の粗大セラミック粒子 SP_r を含むようにするには以下の2つの方法が採用できる。

[0033] 1つ目は、前記セラミックスラリーに含まれるセラミック粒子として、（1）粗大粒子径 D_{coa} の粗大セラミック粒子 SP_r に近似の粗大セラミック粒子を含む粒子径分布を有するもの、例えば d_{95} 前後に粗大粒子径 D_{coa} が存する1種類のセラミック粒子、（2）粗大粒子径 D_{coa} の粗大セラミック粒子 SP_r を含まない粒子径分布を有するセラミック粒子に粗大粒子径 D_{coa} の粗大セラミック粒子 SP_r を加えた混合物、（3） d_{50} が小さなセラミック粒子と d_{50} が大きく d_{95} 前後に粗大粒子径 D_{coa} が存するセラミック粒子の混合物、を用いる方法である。

[0034] この方法にあっては、前記セラミックスラリーに含まれるセラミック粒子の粒子径分布に近似の粒子径分布が焼成後のチップの誘電体層14を構成す

るセラミック粒子SPに現れるため、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マンガン、二酸化マンガン、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテルビウム等の粒成長抑制剤を前記セラミックスラリーに予め添加しておいて前記焼成過程における粒子径分布の変動を極力抑制することが望ましい。また、前記セラミックスラリーに含まれるセラミック粒子の粒子径分布を予め調整しておけば、焼成後のチップの誘電体層14を構成するセラミック粒子SPに含まれる粗大セラミック粒子SP_rの割合を25～50vol%の範囲内に収めることができるし、焼成後のチップの誘電体層14を構成するセラミック粒子SPの平均粒子径D_{abe}が $0.15 \times T_{abe} \leq D_{abe} \leq 0.3 \times T_{abe}$ の条件（T_{abe}は誘電体層14の平均厚さ）を満足するようにもできる。

[0035] 2つ目は、前記セラミックスラリーに含まれるセラミック粒子として、粗大粒子径D_{coa}の粗大セラミック粒子SP_rを含まない粒子径分布を有するセラミック粒子を用いて、前記焼成過程におけるセラミック粒子の粒成長によって粗大セラミック粒子SP_rを形成する方法である。

[0036] この方法にあつては、前記セラミックスラリーに含まれるセラミック粒子の粒子径分布と異なる粒子径分布が焼成後のチップの誘電体層14を構成するセラミック粒子SPに現れるため、焼成後のチップの誘電体層14を構成するセラミック粒子SPに含まれる粗大セラミック粒子SP_rの粗大粒子径D_{coa}が $T_{min} \leq D_{coa} \leq T_{max}$ の条件（T_{min}は誘電体層14の最小厚さ、T_{max}は誘電体層14の最大厚さ）を満足するようにし、また、焼成後のチップの誘電体層14を構成するセラミック粒子SPに含まれる粗大セラミック粒子SP_rの割合が25～50vol%の範囲内に収まるようにし、さらに、焼成後のチップの誘電体層14を構成するセラミック粒子SPに含まれるセラミック粒子SPの平均粒子径D_{abe}が $0.15 \times T_{abe} \leq D_{abe} \leq 0.3 \times T_{abe}$ の条件（T_{abe}は誘電体層14の平均厚さ）を満足するようにするには、粒子径分布の変動を考慮した上で必要に応じて前記同様の粒成長抑制剤を前記セラミックスラリーに予め添加して

おくことが望ましい。

[0037] 次に、焼成後のチップの長さ方向両端部に、ディップ塗布機やローラ塗布機等の塗布機によって前記電極ペーストと同等の電極ペーストを塗布し、該塗布物に焼付け処理を施して、図1に示した外部電極12の下地層を形成する。そして、下地層の表面に、電解メッキ等のメッキ法によって表面層を形成して、2層構造の外部電極12を作製する。或いは、下地層の表面に、電解メッキ等のメッキ法によって中間層と表面層を順に形成して、3層構造の外部電極12を作製する。

[0038] 《積層セラミックコンデンサによって得られる効果》

図1及び図2に示した積層セラミックコンデンサ10によって得られる効果を検証するために、下記サンプル1～17（積層セラミックコンデンサ）を前記《積層セラミックコンデンサの製法》に準じて各々120個ずつ製造した。

[0039] 〈サンプル1〉

- ・コンデンサ本体の基準寸法 : 長さ1.0mm、幅0.5mm、高さ0.2mm
- ・内部電極層
 - ・平均厚さ : 0.7 μ m
 - ・層数 : 100
 - ・金属粒子 : ニッケル
 - ・平均粒子径 : 0.2 μ m
- ・誘電体層
 - ・最小厚さT_{min} : 0.4 μ m
 - ・最大厚さT_{max} : 1.0 μ m
 - ・平均厚さT_{ave} : 0.6 μ m
 - ・層数 : 100
 - ・セラミック粒子SP : チタン酸バリウム
 - ・粗大粒子径D_{coa} : 0.75 μ m

・平均粒子径 D_{abe} : $0.11 \mu m$

・粗大セラミック粒子の割合 : $30 vol\%$

〈サンプル 2〉

粗大粒子径 D_{coa} が $0.90 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0040] 〈サンプル 3〉

粗大粒子径 D_{coa} が $0.45 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0041] 〈サンプル 4〉

粗大粒子径 D_{coa} が $0.35 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0042] 〈サンプル 5〉

粗大セラミック粒子の割合が $25 vol\%$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0043] 〈サンプル 6〉

粗大セラミック粒子の割合が $35 vol\%$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0044] 〈サンプル 7〉

粗大セラミック粒子の割合が $40 vol\%$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0045] 〈サンプル 8〉

粗大セラミック粒子の割合が $45 vol\%$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0046] 〈サンプル 9〉

粗大セラミック粒子の割合が $50 vol\%$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0047] 〈サンプル 10〉

粗大セラミック粒子の割合が $20 vol\%$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0048] 〈サンプル 11〉

粗大セラミック粒子の割合が $55 vol\%$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

じ。

[0049] 〈サンプル 1 2〉

平均粒子径 $D_{a b e}$ が $0.09 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0050] 〈サンプル 1 3〉

平均粒子径 $D_{a b e}$ が $0.13 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0051] 〈サンプル 1 4〉

平均粒子径 $D_{a b e}$ が $0.15 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0052] 〈サンプル 1 5〉

平均粒子径 $D_{a b e}$ が $0.17 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0053] 〈サンプル 1 6〉

平均粒子径 $D_{a b e}$ が $0.07 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0054] 〈サンプル 1 7〉

平均粒子径 $D_{a b e}$ が $0.21 \mu m$ である以外は、サンプル 1 と同じ。

[0055] 図 4 は、前記サンプル 1 ～ 1 7 の仕様及び特性を示すもので、以下に同図に示した仕様及び特性の測定方法について説明する。

[0056] 各サンプル 1 ～ 1 7 における誘電体層の T_{min} （最小厚さ）、 T_{max} （最大厚さ）及び $T_{a b e}$ （平均厚さ）は、サンプル 1 ～ 1 7 を各々 1 0 個用意し、それぞれの図 1 対応の縦断面を走査型電子顕微鏡（*Scanning Electron Microscope*）にて 3 0 0 0 倍の倍率で観察し、観察範囲内にある誘電体層の T_{min} （最小厚さ）と T_{max} （最大厚さ）をそれぞれ測定して、1 0 個の T_{min} （最小厚さ）の平均値と 1 0 個の T_{max} （最大厚さ）の平均値をサンプル 1 ～ 1 7 それぞれの T_{min} （最小厚さ）及び T_{max} （最大厚さ）とすると共に、該 T_{min} （最小厚さ）及び T_{max} （最大厚さ）を利用して求めた平均厚さをサンプル 1 ～ 1 7 それぞれの $T_{a b e}$ （平均厚さ）とした。

[0057] また、各サンプル 1 ～ 1 7 におけるセラミック粒子の $D_{c o a}$ （粗大粒子径）、割合及び $D_{a b e}$ （平均粒子径）は、前記観察範囲内にあるセラミック粒子全ての粒子径を測定し、前記観察範囲内のセラミック粒子の数が 3 0

0個に満たない場合には別の観察範囲内にあるセラミック粒子全ての粒子径を續いて測定して測定数が300以上となるようにした上で、 D_{coa} （粗大粒子径）とその断面積に基づく粗大粒子の体積割合と D_{abe} （平均粒子径）をそれぞれ測定し、10個の D_{coa} （粗大粒子径）の平均値と10個の体積割合の平均値と10個の D_{abe} （平均粒子径）の平均値をサンプル1～17それぞれの D_{coa} （粗大粒子径）、割合及び D_{abe} （平均粒子径）とした。

[0058] 各サンプル1～17における特性の誘電率と静電容量と容量変化率は、サンプル1～17を各々10個別に用意し、周波数1KHz、電圧1Vにて25℃雰囲気下で誘電体層の誘電率と全体の静電容量をそれぞれ測定すると共に、これらを85℃雰囲気下で再度全体の静電容量をそれぞれ測定して25℃から85℃の温度変化に対する容量変化率（容量減少率）を百分率でそれぞれ求め、10個の誘電率の平均値と10個の静電容量の平均値と10個の容量変化率の平均値をサンプル1～17それぞれの誘電率と静電容量と容量変化率とした。

[0059] 各サンプル1～17における特性のショート率は、サンプル1～17を各々100個別に用意し、DC電圧1Vにて抵抗値が1KΩに満たないものをショートとし、100個のうちでショートが発生した数を百分率で表したものをサンプル1～17それぞれのショート率とした。

[0060] 図4から分かるように、誘電体層14を構成するセラミック粒子SPに含まれる粗大セラミック粒子SP_rの粗大粒子径 D_{coa} が $T_{min} \leq D_{coa} \leq T_{max}$ の条件を満足するサンプル1～3の静電容量は、粗大粒子径 D_{coa} が同条件を満足しないサンプル4の静電容量よりも高いと共に、同サンプル1～3の容量変化率（容量温度特性）は、粗大粒子径 D_{coa} が同条件を満足しないサンプル4の容量変化率（容量温度特性）よりも優れている（±18%以内）。

[0061] また、図4から分かるように、誘電体層14を構成するセラミック粒子SPに含まれる粗大セラミック粒子SP_rの割合が25～50vol%の範囲

内にあるサンプル 1 及び 5～9 の静電容量は、粗大セラミック粒子 SP_r の割合が同範囲を外れるサンプル 10 の静電容量よりも高いと共に、同サンプル 1 及び 5～9 のショート率は、粗大セラミック粒子 SP_r の割合が同範囲を外れるサンプル 11 のショート率よりも低い（15%以下）。

[0062] しかも、サンプル 1 及び 5～9 の中でも粗大セラミック粒子 SP_r の割合が 30～40 vol% の範囲内にあるサンプル 1、6 及び 7 の容量変化率（容量温度特性）は、粗大セラミック粒子 SP_r の割合が同範囲を外れるサンプル 5 の容量変化率（容量温度特性）よりも優れている（±15%以内）と共に、同サンプル 1、6 及び 7 のショート率は、粗大セラミック粒子 SP_r の割合が同範囲を外れるサンプル 8 及び 9 のショート率よりも低い（8%以下）。

[0063] さらに、図 4 から分かるように、誘電体層 14 を構成するセラミック粒子 SP の平均粒子径 D_{abe} が $0.15 \times T_{abe} \leq D_{abe} \leq 0.3 \times T_{abe}$ の条件（ここでは $0.09 \mu m \leq D_{abe} \leq 0.18 \mu m$ ）を満足するサンプル 1 及び 12～15 の静電容量は、平均粒子径 D_{abe} が同条件を満足しないサンプル 16 の静電容量よりも高いと共に、同サンプル 1 及び 12～15 のショート率は、平均粒子径 D_{abe} が同条件を満足しないサンプル 17 のショート率よりも低い（12%以下）。

[0064] しかも、サンプル 1 及び 12～15 の中でも平均粒子径 D_{abe} が $0.18 \times T_{abe} \leq D_{abe} \leq 0.25 \times T_{abe}$ の条件（ここでは $0.108 \mu m \leq D_{abe} \leq 0.15 \mu m$ ）を満足するサンプル 1、13 及び 14 の容量変化率（容量温度特性）は、平均粒子径 D_{abe} が同条件を満足しないサンプル 12 の容量変化率（容量温度特性）よりも優れている（±15%以内）と共に、同サンプル 1、13 及び 14 のショート率は、平均粒子径 D_{abe} が同条件を満足しないサンプル 15 のショート率よりも低い（10%以下）。

符号の説明

[0065] 10…積層セラミックコンデンサ、11…コンデンサ本体、12…外部電

極、13…内部電極層、14…誘電体層、SP…セラミック粒子、SP_r…粗大セラミック粒子。

請求の範囲

[請求項1] 相互結合した種々粒子径の金属粒子によって構成された内部電極層と、相互結合した種々粒子径のセラミック粒子によって構成された誘電体層が、交互に積層された構造を有する積層セラミックコンデンサであって、

前記誘電体層を構成するセラミック粒子は、前記誘電体層の最大厚さを T_{max} とし、前記誘電体層の最小厚さを T_{min} としたとき、 $T_{min} \leq D_{coa} \leq T_{max}$ の条件を満足する粗大粒子径 D_{coa} の粗大セラミック粒子を含む、

ことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

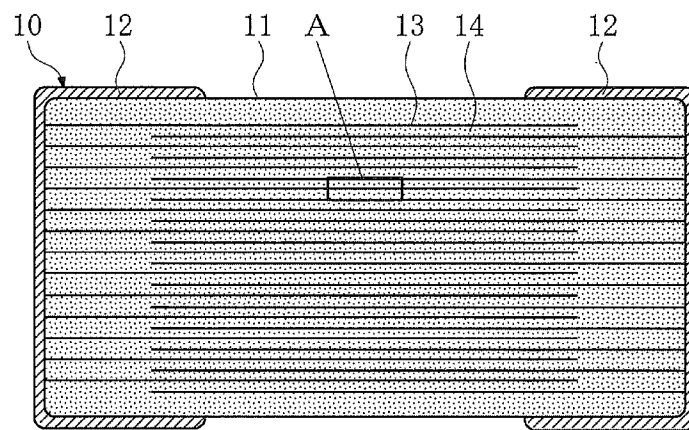
[請求項2] 前記誘電体層を構成するセラミック粒子に含まれる前記粗大セラミック粒子の割合は、 $25 \sim 50 \text{ vol\%}$ の範囲内にある、

ことを特徴とする請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

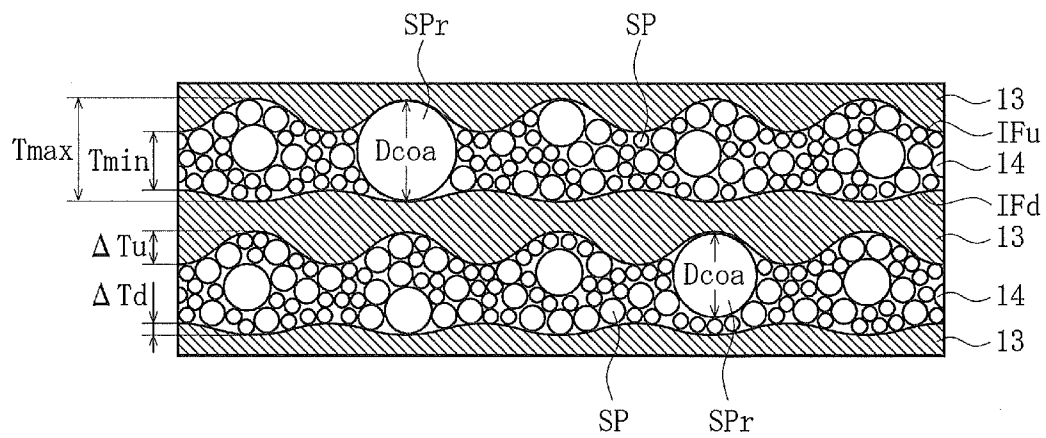
[請求項3] 前記誘電体層を構成するセラミック粒子の平均粒子径 D_{abe} は、前記誘電体層の平均厚さを T_{abe} としたとき、 $0.15 \times T_{abe} \leq D_{abe} \leq 0.3 \times T_{abe}$ の条件を満足する、

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。

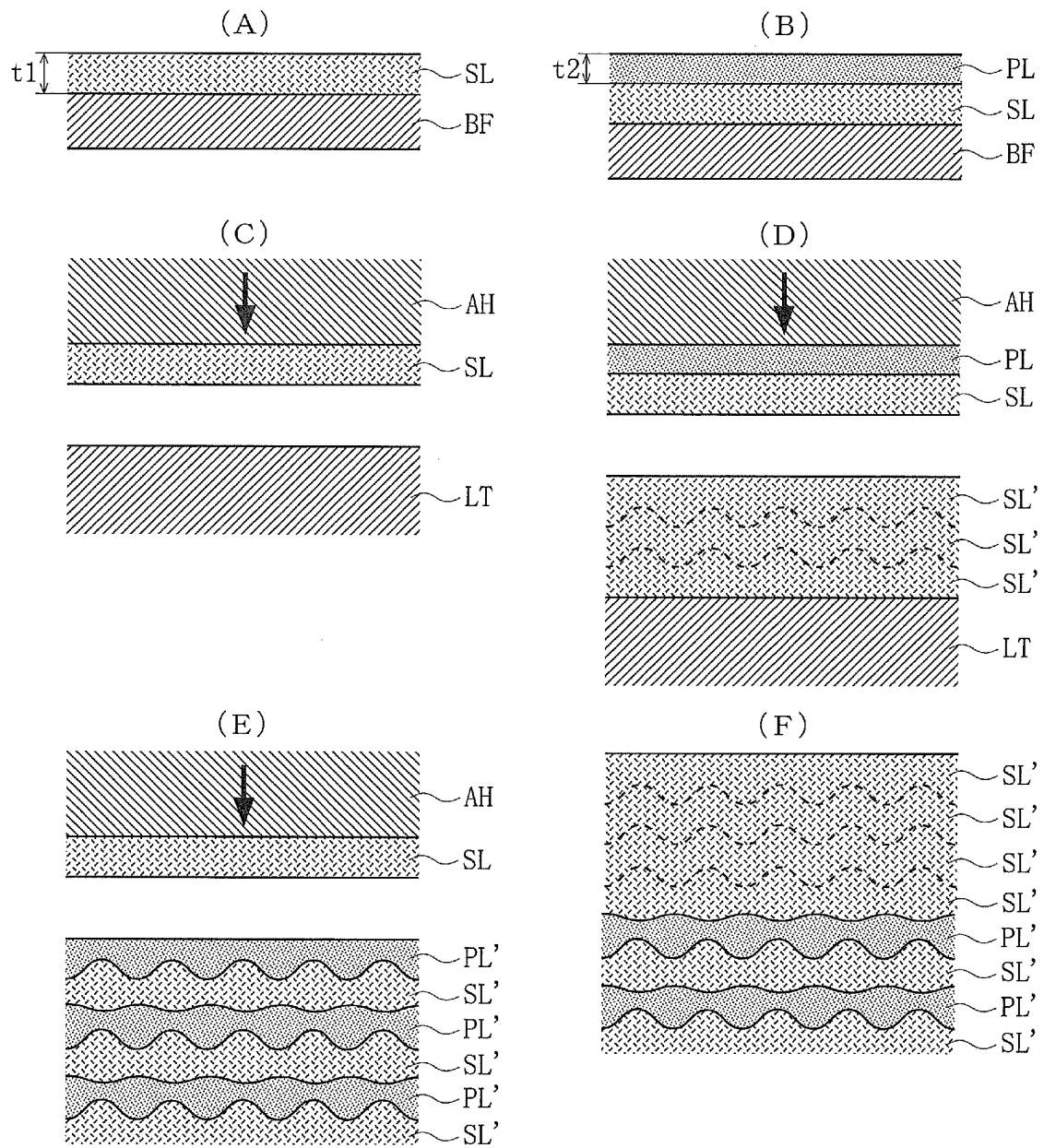
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

	誘電体層			セラミック粒子			特性			
	Tmin (μ m)	Tmax (μ m)	Tabc (μ m)	Dcoa (μ m)	割合 (vol%)	Dabc (μ m)	誘電率 (25℃)	静電容量 (25℃, μ F)	容量変化率 (25℃→85℃, %)	ショート率 (%)
サンプル1	0.4	1.0	0.6	0.75	30	0.11	3063	1.82	-14.9	5
サンプル2	0.4	1.0	0.6	0.90	30	0.11	3206	1.91	-15.4	8
サンプル3	0.4	1.0	0.6	0.45	30	0.11	2615	1.56	-17.2	2
サンプル4	0.4	1.0	0.6	0.35	30	0.11	2380	1.42	-18.2	1
サンプル5	0.4	1.0	0.6	0.75	25	0.11	2913	1.73	-15.7	3
サンプル6	0.4	1.0	0.6	0.75	35	0.11	3220	1.82	-14.2	6
サンプル7	0.4	1.0	0.6	0.75	40	0.11	3385	2.01	-13.2	8
サンプル8	0.4	1.0	0.6	0.75	45	0.11	3559	2.12	-13.0	10
サンプル9	0.4	1.0	0.6	0.75	50	0.11	3741	2.23	-12.5	15
サンプル10	0.4	1.0	0.6	0.75	20	0.11	2771	1.65	-16.3	3
サンプル11	0.4	1.0	0.6	0.75	55	0.11	3266	1.94	-12.3	23
サンプル12	0.4	1.0	0.6	0.75	30	0.09	2666	1.59	-15.3	5
サンプル13	0.4	1.0	0.6	0.75	30	0.13	3580	2.13	-14.8	7
サンプル14	0.4	1.0	0.6	0.75	30	0.15	3796	2.26	-14.9	10
サンプル15	0.4	1.0	0.6	0.75	30	0.17	4253	2.53	-14.8	12
サンプル16	0.4	1.0	0.6	0.75	30	0.07	2133	1.27	-15.5	4
サンプル17	0.4	1.0	0.6	0.75	30	0.21	5123	3.05	-14.8	25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056091

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	1996-2013
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.
X A	JP 2005-123253 A (TDK Corp.), 12 May 2005 (12.05.2005), paragraph [0038]; fig. 2 (Family: none)	1 2, 3
A	JP 2008-78516 A (Kyocera Corp.), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-3



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
04 June, 2013 (04.06.13)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X A	JP 2005-123253 A（T D K株式会社）2005.05.12, 段落【0038】、第2図（ファミリーなし）	1 2, 3
A	JP 2008-78516 A（京セラ株式会社）2008.04.03, 全文、全図（ファミリーなし）	1 - 3

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

0 4 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 3

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）

山澤 宏

5 D

9 1 9 8

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