(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7672199号
(P7672199)

(45)発行日　令和7年5月7日(2025.5.7)

(24)登録日　令和7年4月24日(2025.4.24)

(51)国際特許分類
H01G　4/30　(2006.01)

FI
H01G　4/30　201L
H01G　4/30　201D
H01G　4/30　201K
H01G　4/30　311Z
H01G　4/30　513

請求項の数　7　(全15頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-70840(P2020-70840)
(22)出願日　令和2年4月10日(2020.4.10)
(65)公開番号　特開2021-2646(P2021-2646A)
(43)公開日　令和3年1月7日(2021.1.7)
審査請求日　令和5年3月27日(2023.3.27)
審判番号　不服2024-8765(P2024-8765/J1)
審判請求日　令和6年5月27日(2024.5.27)
(31)優先権主張番号　特願2019-113181(P2019-113181)
(32)優先日　令和1年6月18日(2019.6.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000204284
太陽誘電株式会社
東京都中央区京橋二丁目７番１９号
(74)代理人　110004370
弁理士法人片山特許事務所
(72)発明者　菅原 祐
東京都中央区京橋二丁目７番１９号 太陽誘電株式会社内
合議体
審判長　井上 信一
審判官　渡辺 努
審判官　▲高▼橋 徳浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　セラミック電子部品およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＢａＴｉＯ$_3$を主成分とする誘電体層と、内部電極層と、が交互に積層された積層チップを備え、

前記誘電体層の前記ＢａＴｉＯ$_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏの少なくとも１種類以上の希土類元素が置換固溶しており、

前記Ｂサイトへの前記希土類元素の置換固溶量よりも、前記Ａサイトへの前記希土類元素の置換固溶量の方が多く、

前記誘電体層において、前記ＢａＴｉＯ$_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、前記希土類元素の合計の置換固溶量が０．１ｍｏｌ以上０．４ｍｏｌ以下であり、

前記誘電体層において、前記ＢａＴｉＯ$_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、ＭｇＯおよびＭｎＯの合計の割合が０．０８ｍｏｌ以上、０．２５ｍｏｌ以下であることを特徴とするセラミック電子部品。

【請求項２】

前記内部電極層は、卑金属を主成分とすることを特徴とする請求項１に記載のセラミック電子部品。

【請求項３】

前記誘電体層の前記ＢａＴｉＯ$_3$の平均結晶粒径は、０．２μｍ以下であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載のセラミック電子部品。

【請求項４】

前記誘電体層の平均厚みは、２μｍ以下であることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のセラミック電子部品。
【請求項５】
前記誘電体層の前記ＢａＴｉＯ$_3$は、ＣａもＺｒも含まないことを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載のセラミック電子部品。
【請求項６】
前記誘電体層の前記ＢａＴｉＯ$_3$において、前記希土類元素はＧｄであり、前記Ａサイトおよび前記Ｂサイトへの置換固溶比率は８．５：１．５であることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載のセラミック電子部品。
【請求項７】
セラミックの主成分をＢａＴｉＯ$_3$とする誘電体材料を含むグリーンシートを作製する工程と、
前記グリーンシートと、内部電極形成用導電ペーストと、を交互に積層することで積層体を形成する工程と、
前記積層体を焼成することで、前記ＢａＴｉＯ$_3$を主成分とする誘電体層と、内部電極層と、が交互に積層された積層チップを作製する工程と、を含み、
前記誘電体層の前記ＢａＴｉＯ$_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏの少なくとも１種類以上の希土類元素を前記Ｂサイトへの前記希土類元素の置換固溶量よりも前記Ａサイトへの前記希土類元素の置換固溶量の方に多く置換固溶させ、かつ、前記誘電体層において、前記ＢａＴｉＯ$_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、前記希土類元素の合計の置換固溶量を０．１ｍｏｌ以上０．４ｍｏｌ以下とし、かつＭｇＯおよびＭｎＯの合計の割合を０．０８ｍｏｌ以上、０．２５ｍｏｌ以下とすることを特徴とするセラミック電子部品の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、セラミック電子部品およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品は、小型、大容量、かつ高信頼性の電子部品として広く利用されている。電子機器の小型化および高性能化に伴い、セラミック電子部品においても、さらなる小型化および大容量化が求められている。
【０００３】
内部電極層の金属材料には、Ｐｄ（パラジウム）や白金（Ｐｔ）が使用されていた。しかしながら、積層数の増加によってコストが増大するため、近年では安価なＮｉなどの卑金属が内部電極層に用いられるようになってきている。卑金属を内部電極層に使用した場合、卑金属が酸化しない還元雰囲気でセラミック電子部品を焼成することになる。
【０００４】
還元雰囲気での焼成では、誘電体の一部から酸素が消失し酸素空位を生じる。酸素空位は信頼性を低下させてしまうため、アニール処理によって酸素空位を消失させることが好ましい。しかしながら、アニール処理で供給された酸素は、離散しやすく容量エージングを引き起こす。この解決策として、内部電極層の酸化状態をコントロールする方法が行われている（例えば、特許文献１参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特開２０１３－１５７４５９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】

しかしながら、内部電極層を酸化させてしまうと、内部電極層の連続率が低下して静電容量が低下するおそれがある。

【０００７】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、高静電容量を維持しつつ容量の経時変化が小さいセラミック電子部品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】

【０００８】

本発明に係るセラミック電子部品は、$BaTiO_3$を主成分とする誘電体層と、内部電極層と、が交互に積層された積層チップを備え、前記誘電体層の$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＹおよびＥｒの少なくとも１種類以上の希土類元素が置換固溶していることを特徴とする。

【０００９】

上記セラミック電子部品において、前記内部電極層は、卑金属を主成分としてもよい。

【００１０】

上記セラミック電子部品の前記誘電体層において、$BaTiO_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、ＭｇＯおよびＭｎＯの合計の割合が０．６ｍｏｌ以下としてもよい。

【００１１】

上記セラミック電子部品において、前記希土類元素の置換固溶量は、２ｍｏｌ以下としてもよい。

【００１２】

上記セラミック電子部品において、前記誘電体層の$BaTiO_3$の平均結晶粒径は、０．２μｍ以下としてもよい。

【００１３】

上記セラミック電子部品において、前記誘電体層の平均厚みは、２μｍ以下としてもよい。

【００１４】

本発明に係るセラミック電子部品の製造方法は、セラミックの主成分を$BaTiO_3$とする誘電体材料を含むグリーンシートを作成する工程と、前記グリーンシートと、内部電極形成用導電ペーストと、を交互に積層することで積層体を形成する工程と、前記積層体を焼成することで、$BaTiO_3$を主成分とする誘電体層と、内部電極層と、が交互に積層された積層チップを作製する工程と、を含み、前記誘電体層の$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＹおよびＥｒの少なくとも１種類以上の希土類元素を置換固溶させることを特徴とする。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、高静電容量を維持しつつ容量の経時変化が小さいセラミック電子部品およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】積層セラミックコンデンサの部分断面斜視図である。

【図２】積層セラミックコンデンサの製造方法のフローを例示する図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

以下、図面を参照しつつ、実施形態について説明する。

【００１８】

（実施形態）

図１は、実施形態に係る積層セラミックコンデンサ１００の部分断面斜視図である。図１で例示するように、積層セラミックコンデンサ１００は、略直方体形状を有する積層チップ１０と、積層チップ１０のいずれかの対向する２端面に設けられた外部電極２０ａ，２０ｂとを備える。なお、積層チップ１０の当該２端面以外の４面のうち、積層方向の上

面および下面以外の２面を側面と称する。外部電極２０ａ，２０ｂは、積層チップ１０の積層方向の上面、下面および２側面に延在している。ただし、外部電極２０ａ，２０ｂは、互いに離間している。

【００１９】

積層チップ１０は、誘電体として機能するセラミック材料を含む誘電体層１１と、卑金属材料を含む内部電極層１２とが、交互に積層された積層体の構成を有する。各内部電極層１２の端縁は、積層チップ１０の外部電極２０ａが設けられた端面と、外部電極２０ｂが設けられた端面とに、交互に露出している。それにより、各内部電極層１２は、外部電極２０ａと外部電極２０ｂとに、交互に導通している。その結果、積層セラミックコンデンサ１００は、複数の誘電体層１１が内部電極層１２を介して積層された構成を有する。また、誘電体層１１と内部電極層１２との積層体において、積層方向の最外層には内部電極層１２が配置され、当該積層体の上面および下面は、カバー層１３によって覆われている。カバー層１３は、セラミック材料を主成分とする。例えば、カバー層１３の材料は、誘電体層１１とセラミック材料の主成分が同じである。

【００２０】

積層セラミックコンデンサ１００のサイズは、例えば、長さ０．２５ｍｍ、幅０．１２５ｍｍ、高さ０．１２５ｍｍであり、または長さ０．４ｍｍ、幅０．２ｍｍ、高さ０．２ｍｍ、または長さ０．６ｍｍ、幅０．３ｍｍ、高さ０．３ｍｍであり、または長さ１．０ｍｍ、幅０．５ｍｍ、高さ０．５ｍｍであり、または長さ３．２ｍｍ、幅１．６ｍｍ、高さ１．６ｍｍであり、または長さ４．５ｍｍ、幅３．２ｍｍ、高さ２．５ｍｍであるが、これらのサイズに限定されるものではない。

【００２１】

内部電極層１２は、Ｎｉ（ニッケル），Ｃｕ（銅），Ｓｎ（スズ）等の卑金属を主成分とする。内部電極層１２として、Ｐｔ（白金），Ｐｄ（パラジウム），Ａｇ（銀），Ａｕ（金）などの貴金属やこれらを含む合金を用いてもよい。

【００２２】

誘電体層１１は、一般式ABO_3で表されるペロブスカイト構造を主相とする$BaTiO_3$（チタン酸バリウム）を主成分とする。なお、当該ペロブスカイト構造は、化学量論組成から外れた$ABO_{3-\alpha}$を含む。誘電体層１１は、例えば、ペロブスカイト構造を有するセラミック材料を主成分とする誘電体材料を焼成することによって得られる。

【００２３】

コスト低下のため、卑金属を内部電極層１２に使用した場合、積層セラミックコンデンサ１０を卑金属が酸化しない還元雰囲気で焼成することになる。この場合、焼成の際に誘電体材料が還元雰囲気にさらされることにより、誘電体材料のABO_3に酸素空位が生じる。積層セラミックコンデンサ１００の使用時には誘電体層１１に電圧が繰り返し印加されることになる。この際に酸素空位が移動することによって、障壁が破壊される。すなわち、ペロブスカイト構造中の酸素空位が、誘電体層１１の信頼性低下の要因となっている。そこで、アニール処理によって酸素空位を低減することが好ましい。しかしながら、アニール処理で供給された酸素は、離散しやすく容量エージング（容量の経時変化）を引き起こす。この解決策として、内部電極層１２の酸化状態をコントロールすることが考えられる。しかしながら、内部電極層１２を酸化させてしまうと、内部電極層１２の連続率が低下して静電容量が低下するおそれがある。

【００２４】

容量の経時変化は、誘電体層１１の主成分セラミックである$BaTiO_3$のＢサイトに置換固溶する元素が欠陥双極子を形成することで引き起こされる。そこで、本実施形態においては、$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に置換固溶可能な希土類元素を、誘電体層１１の$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に置換固溶させる。希土類元素がＡサイトにも置換固溶することで、Ｂサイトにおける置換固溶量が低減される。それにより、欠陥双極子の形成が抑制され、容量の経時変化が抑制される。また、この場合、内部電極層１２を酸化させる必要がないため、内部電極層１２の連続率低下が抑制さ

れ、高静電容量が維持される。以上のことから、高静電容量を維持しつつ、容量の経時変化を抑制することができる。

【００２５】

$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトに対する置換固溶量は、希土類元素のイオン半径に依存する。イオン半径の小さい希土類元素は、ほとんどＢサイトに置換固溶する傾向にある。一方、イオン半径の大きい希土類元素は、ほとんどＡサイトに置換固溶する傾向にある。そこで、最適なイオン半径を有する希土類元素を用いることが求められる。

【００２６】

表１は、各希土類元素の３価６配位のイオン半径を示す。表１の出典は、「Ｒ．Ｄ．Ｓｈａｎｎｏｎ，Ａｃｔａ　Ｃｒｙｓｔａｌｌｏｇｒ.，Ａ３２，７５１（１９７６）」である。

【表１】

	価数	イオン半径（Å）	
		6配位	12配位
Ba	＋2価		1.610
Ti	＋4価	0.605	
La	＋3価	1.032	
Ce	＋3価	1.010	
Pr	＋3価	0.990	
Nd	＋3価	0.983	
Sm	＋3価	0.958	
Eu	＋3価	0.947	
Gd	＋3価	0.938	
Tb	＋3価	0.923	
Dy	＋3価	0.912	
Ho	＋3価	0.901	
Y	＋3価	0.900	
Er	＋3価	0.890	
Tm	＋3価	0.880	
Yb	＋3価	0.868	

【００２７】

Ｅｒよりもイオン半径の小さい希土類元素は、$BaTiO_3$に置換固溶しにくく、置換固溶してもほとんどＢサイトに置換固溶し、欠陥双極子が増加して容量の経時変化が大きくなる。一方、Ｇｄ（ガドリニウム）よりもイオン半径の大きい希土類元素は、ほとんどＡサイトに置換固溶するため、焼成時に粒成長を促進して高静電容量が得られ、容量の経時変化が抑制されるが、ドナーとして働くことにより、絶縁性が大きく低下する。そこで、本実施形態においては、イオン半径がＥｒ（エルビウム）からＧｄまでの希土類元素を用いる。以上のことから、本実施形態においては、誘電体層１１の主成分セラミックである$BaTiO_3$に、Ｇｄ、Ｔｂ（テルビウム）、Ｄｙ（ジスプロシウム）、Ｈｏ（ホルミ

ウム）、Ｙ（イットリウム）およびＥｒのいずれか１種類以上の希土類元素が置換固溶されている。これらの希土類元素は、$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に置換固溶する。それにより、高静電容量を維持しつつ、容量の経時変化を小さくすることができる。

【００２８】

$BaTiO_3$への希土類元素の置換固溶量が多すぎると、Ｂサイトへの置換固溶量も増えることになるため、欠陥双極子が増えて容量の経時変化が大きくなるおそれがある。そこで、希土類元素の置換固溶量の合計に上限を設けることが好ましい。例えば、$BaTiO_3$に対する希土類元素の置換固溶量の合計は、$BaTiO_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に２ｍｏｌ以下の割合であることが好ましく、１ｍｏｌ以下の割合であることがより好ましい。

【００２９】

一方、$BaTiO_3$への希土類元素の置換固溶量が少なすぎると、絶縁性の低下や、酸素空位の移動による信頼性低下を十分に抑制できないおそれがある。そこで、希土類元素の置換固溶量の合計に下限を設けることが好ましい。例えば、$BaTiO_3$に対する希土類元素の置換固溶量の合計は、$BaTiO_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に０．１ｍｏｌ以上であることが好ましく、０．２ｍｏｌ以上であることがより好ましい。

【００３０】

なお、欠陥双極子の形成をより抑制するためには、$BaTiO_3$のＢサイトへの希土類元素の置換固溶量よりも、Ａサイトへの希土類元素の置換固溶量の方が多いことが好ましい。したがって、希土類元素として、Ｇｄ、Ｄｙ、およびＨｏのいずれか１種類以上を置換固溶させることが好ましい。

【００３１】

誘電体層１１における$BaTiO_3$の平均結晶粒径は、０．２μｍ以下であることが好ましい。粒成長を抑えることで添加剤の過度な固溶を防止し、信頼性低下が抑制できるからである。

【００３２】

誘電体層１１に、焼結助剤としてSiO_2（シリカ）を添加することが好ましい。SiO_2の添加量が少なすぎると、$BaTiO_3$の焼結が十分に促進されないおそれがある。一方で、SiO_2の添加量が多すぎると、異常粒成長の発生や、焼結安定性が低下するおそれがある。そこで、SiO_2の添加量に上限および下限を設けることが好ましい。例えば、誘電体層１１において、$BaTiO_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、SiO_2の添加量の割合は、０．１ｍｏｌ以上５ｍｏｌ以下とすることが好ましい。

【００３３】

なお、本実施形態においては、$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に置換固溶する希土類元素を用いる。この場合、ほとんどＡサイトに置換固溶するイオン半径の大きい希土類元素を用いる場合と比較して、$BaTiO_3$の粒成長が抑制される。したがって、粒成長を抑制するための添加剤として機能するＭｇＯおよびＭｎＯについて、誘電体層１１に添加するＭｇＯおよびＭｎＯの合計量を低減してもよい。例えば、誘電体層１１において、$BaTiO_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、ＭｇＯおよびＭｎＯの合計量の割合を、０．６ｍｏｌ以下としてもよい。一方、誘電体層１１の高静電容量を維持し、容量の経時変化率を低減する観点から、$BaTiO_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、ＭｇＯおよびＭｎＯの合計量の割合を、０．０８ｍｏｌ以上とすることが好ましい。

【００３４】

各誘電体層１１の平均厚みは、２μｍ以下であることが好ましい。誘電体層の緻密化温度の高温化を防ぎ、内部電極の劣化を抑制できるからである。

【００３５】

続いて、積層セラミックコンデンサ１００の製造方法について説明する。図２は、積層セラミックコンデンサ１００の製造方法のフローを例示する図である。

【００３６】

（原料粉末の作製工程）
まず、誘電体層１１を形成するための誘電体材料を用意する。誘電体層１１に含まれるＡサイト元素およびＢサイト元素は、通常はABO_3の粒子の焼結体の形で誘電体層１１に含まれる。例えば、$BaTiO_3$は、ペロブスカイト構造を有する正方晶化合物であって、高い誘電率を示す。この$BaTiO_3$は、一般的に、二酸化チタンなどのチタン原料と炭酸バリウムなどのバリウム原料とを反応させてチタン酸バリウムを合成することで得ることができる。誘電体層１１の主成分セラミックの合成方法としては、従来種々の方法が知られており、例えば固相法、ゾルーゲル法、水熱法等が知られている。本実施形態においては、これらのいずれも採用することができる。

【００３７】
得られたセラミック原料粉末に、目的に応じて所定の添加化合物を添加する。添加化合物としては、希土類元素(Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＹおよびＥｒの少なくとも１種以上)の酸化物、並びに、Ｍｎ（マンガン）、Ｍｇ（マグネシウム）、Ｃｏ（コバルト），Ｎｉ，Ｌｉ（リチウム），Ｂ（ホウ素），Ｎａ（ナトリウム），Ｋ（カリウム）およびＳｉ（シリコン）の酸化物もしくはガラスが挙げられる。

【００３８】
例えば、セラミック原料粉末に添加化合物を含む化合物を湿式混合し、乾燥および粉砕して誘電体材料を調製する。例えば、上記のようにして得られた誘電体材料について、必要に応じて粉砕処理して粒径を調節し、あるいは分級処理と組み合わせることで粒径を整えてもよい。例えば、セラミック原料粉末について$BaTiO_3$の粒子径がｄ５０値で５０～１００ｎｍの間となるように調整し、このとき各希土類元素の粒径がｄ５０値で０．０５μｍ～０．３μｍの間となるように調整する。以上の工程により、誘電体層１１の主成分となる誘電体材料が得られる。

【００３９】
（積層工程）
次に、得られた誘電体材料に、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）樹脂等のバインダと、エタノール、トルエン等の有機溶剤と、可塑剤とを加えて湿式混合する。得られたスラリを使用して、例えばダイコータ法やドクターブレード法により、基材上に例えば厚み３μｍ～１０μｍの帯状の誘電体グリーンシートを塗工して乾燥させる。

【００４０】
次に、誘電体グリーンシートの表面に、有機バインダを含む内部電極形成用の金属導電ペーストをスクリーン印刷、グラビア印刷等により印刷することで、極性の異なる一対の外部電極に交互に引き出される内部電極層パターンを配置する。金属導電ペーストには、共材としてセラミック粒子を添加する。セラミック粒子の主成分は、特に限定するものではないが、誘電体層１１の主成分セラミックと同じであることが好ましい。例えば、平均粒子径が５０ｎｍ以下の$BaTiO_3$を均一に分散させてもよい。

【００４１】
その後、内部電極層パターンが印刷された誘電体グリーンシートを所定の大きさに打ち抜いて、打ち抜かれた誘電体グリーンシートを、基材を剥離した状態で、内部電極層１２と誘電体層１１とが互い違いになるように、かつ内部電極層１２が誘電体層１１の長さ方向両端面に端縁が交互に露出して極性の異なる一対の外部電極２０ａ，２０ｂに交互に引き出されるように、所定層数（例えば１００～５００層）だけ積層する。積層した誘電体グリーンシートの上下に、カバー層１３を形成するためのカバーシートを圧着させ、所定チップ寸法（例えば１．０ｍｍ×０．５ｍｍ）にカットする。

【００４２】
得られたセラミック積層体をN_2雰囲気中で脱バインダした後に、セラミック積層体の両端面から各側面にかけて、外部電極２０ａ，２０ｂの主成分金属を含む金属フィラー、共材、バインダ、溶剤などを含み、外部電極２０ａ，２０ｂの下地層となる金属ペーストを塗布し、乾燥させる。

【００４３】

（焼成工程）
このようにして得られた成型体を、２５０～５００℃のＮ$_2$雰囲気中で脱バインダ処理した後に、酸素分圧１０$^{-5}$～１０$^{-8}$ａｔｍの還元雰囲気中で１１００～１３００℃で１０分～２時間焼成することで、成型体の各粒子が焼結する。このようにして、セラミック積層体が得られる。
【００４４】
（再酸化処理工程）
その後、Ｎ$_2$ガス雰囲気中で６００℃～１０００℃で再酸化処理を行う。この工程により、酸素空位濃度が減少する。
【００４５】
（外部電極形成工程）
その後、外部電極２０ａ，２０ｂの下地層上に、めっき処理により、Ｃｕ，Ｎｉ，Ｓｎ等の金属コーティングを行う。以上の工程により、積層セラミックコンデンサ１００が完成する。
【００４６】
本実施形態に係る製造方法によれば、誘電体層１１の主成分セラミックであるＢａＴｉＯ$_3$に、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＹおよびＥｒのいずれか１種類以上の希土類元素を置換固溶させることができる。これらの希土類元素は、ＢａＴｉＯ$_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に置換固溶する。それにより、高静電容量を維持しつつ、容量の経時変化を小さくすることができる。
【００４７】
ＢａＴｉＯ$_3$への希土類元素の置換固溶量が多すぎると、Ｂサイトへの置換固溶量も増えることになるため、欠陥双極子が増えて容量の経時変化が大きくなるおそれがある。そこで、誘電体材料において、希土類元素の添加量の合計に上限を設けることが好ましい。例えば、ＢａＴｉＯ$_3$に対する希土類元素の添加量の合計は、ＢａＴｉＯ$_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に２ｍｏｌ以下の割合であることが好ましく、１ｍｏｌ以下の割合であることがより好ましい。
【００４８】
一方、ＢａＴｉＯ$_3$への希土類元素の置換固溶量が少なすぎると、絶縁性の低下や、酸素欠陥の移動による信頼性の低下を十分に抑制できないおそれがある。そこで、誘電体材料において、希土類元素の添加量の合計に下限を設けることが好ましい。例えば、ＢａＴｉＯ$_3$に対する希土類元素の添加量の合計は、ＢａＴｉＯ$_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に０．１ｍｏｌ以上であることが好ましく、０．２ｍｏｌ以上であることがより好ましい。
【００４９】
なお、欠陥双極子の形成をより抑制するためには、ＢａＴｉＯ$_3$のＢサイトへの希土類元素の置換固溶量よりも、Ａサイトへの希土類元素の置換固溶量の方が多いことが好ましい。したがって、希土類元素として、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、およびＨｏのいずれか１種類以上を誘電体材料に添加することが好ましい。
【００５０】
誘電体層１１におけるＢａＴｉＯ$_3$の平均結晶粒径が０．２μｍ以下になるように、焼成条件を調整することが好ましい。粒成長を抑えることで添加剤の過度な固溶を防止し、信頼性低下が抑制できるからである。
【００５１】
誘電体材料に、焼結助剤としてＳｉＯ$_2$（シリカ）を添加することが好ましい。ＳｉＯ$_2$の添加量が少なすぎると、ＢａＴｉＯ$_3$の焼結が十分に促進されないおそれがある。一方で、ＳｉＯ$_2$の添加量が多すぎると、異常粒成長の発生や、焼結安定性が低下するおそれがある。そこで、ＳｉＯ$_2$の添加量に上限および下限を設けることが好ましい。例えば、誘電体材料において、ＢａＴｉＯ$_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、ＳｉＯ$_2$の添加量の割合は、０．１ｍｏｌ以上５ｍｏｌ以下とすることが好ましい。

【００５２】
なお、本実施形態においては、$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に置換固溶する希土類元素を用いる。この場合、ほとんどＡサイトに置換固溶するイオン半径の大きい希土類元素を用いる場合と比較して、$BaTiO_3$の粒成長が抑制される。したがって、誘電体材料に添加するＭｇＯおよびＭｎＯの合計量を低減することができる。例えば、誘電体材料において、$BaTiO_3$を１００ｍｏｌと仮定した場合に、ＭｇＯおよびＭｎＯの合計添加量の割合を、０．６ｍｏｌ以下とすることができる。なお、本実施形態における誘電体層１１の主成分セラミックの結晶構造は、所謂コアーシェル構造にはなっていない。したがって誘電率は、３７００以上の高い範囲となる。
【００５３】
各誘電体層１１の平均厚みが２μｍ以下となるように焼成条件を調整することが好ましい。誘電体層の緻密化温度の高温化を防ぎ、内部電極の劣化を抑制できるからである。
【００５４】
なお、本実施形態に係る製造方法では、焼成時に希土類元素を$BaTiO_3$に置換固溶させているが、それに限られない。例えば、誘電体材料作製時に、予め希土類元素がＡサイトおよびＢサイトの両方に置換固溶した$BaTiO_3$粉末を用意してもよい。
【００５５】
なお、上記各実施形態においては、セラミック電子部品の一例として積層セラミックコンデンサについて説明したが、それに限られない。例えば、バリスタやサーミスタなどの、他の電子部品を用いてもよい。
【実施例】
【００５６】
以下、実施形態に係る積層セラミックコンデンサを作製し、特性について調べた。
【００５７】
（実施例１）
固相反応法により作製した$BaTiO_3$を主成分とし、副成分としてSiO_2、Gd_2O_3、ＭｇＯおよびＭｎＯを添加した。$BaTiO_3$１００ｍｏｌに対して、Gd_2O_3を０．４ｍｏｌの割合で添加し、SiO_2を１ｍｏｌの割合で添加し、ＭｇＯを０．４５ｍｏｌの割合で添加し、ＭｎＯを０．１ｍｏｌの割合で添加した。その後、ボールミルで十分に湿式混合粉砕して誘電体材料を得た。誘電体材料に有機バインダおよび溶剤を加えてドクターブレード法にて誘電体グリーンシートを作製した。有機バインダとしてポリビニルブチラール（ＰＶＢ）等を用い、溶剤としてエタノール、トルエン等を加えた。その他、可塑剤などを加えた。次に、内部電極層１２の主成分金属の粉末と、バインダと、溶剤と、必要に応じてその他助剤とを含んでいる内部電極形成用導電ペーストを作製した。内部電極形成用導電ペーストの有機バインダおよび溶剤には、誘電体グリーンシートとは異なるものを用いた。誘電体シートに内部電極形成用導電ペーストをスクリーン印刷した。内部電極形成用導電ペーストを印刷したシートを複数枚重ね、その上下にカバーシートをそれぞれ積層した。その後、熱圧着によりグリーン積層体を得て、１．０ｍｍ×０．５ｍｍの形状に切断した。
【００５８】
得られたグリーン積層体をN_2雰囲気中で脱バインダした後に、グリーン積層体の両端面から各側面にかけて、Ｎｉを主成分とする金属フィラー、共材、バインダ、および溶剤を含む金属ペーストを塗布し、乾燥させた。その後、還元雰囲気中で１１００℃～１３００℃で１０分～２時間、金属ペーストをグリーン積層体と同時に焼成して焼結体を得た。焼結体をN_2雰囲気下８００℃の条件で再酸化処理を行い、積層セラミックコンデンサ１００を得た。
【００５９】
（実施例２）
誘電体材料に添加した希土類元素としてGd_2O_3の代わりにDy_2O_3を添加したこと以外は、実施例１と同様とした。

【００６０】
（実施例３）
誘電体材料に添加した希土類元素としてGd_2O_3の代わりにHo_2O_3を添加したこと以外は、実施例１と同様とした。
【００６１】
（実施例４）
誘電体材料に添加した希土類元素としてGd_2O_3の代わりにEr_2O_3を添加したこと以外は、実施例１と同様とした。
【００６２】
（比較例１）
誘電体材料に添加した希土類元素としてGd_2O_3の代わりにSm_2O_3を添加したこと以外は、実施例１と同様とした。
【００６３】
（比較例２）
誘電体材料に添加した希土類元素としてGd_2O_3の代わりにYb_2O_3を添加したこと以外は、実施例１と同様とした。
【００６４】
実施例１～４および比較例１，２の各成分の添加割合を表２に示す。
【表２】

	$BaTiO_3$ (mol)	Sm_2O_3 (mol)	Gd_3O_3 (mol)	Dy_2O_3 (mol)	Ho_2O_3 (mol)	Er_2O_3 (mol)	Yb_2O_3 (mol)	SiO_2 (mol)	MgO (mol)	MnO (mol)
比較例1	100	0.4						1	0.45	0.1
実施例1	100		0.4					1	0.45	0.1
実施例2	100			0.4				1	0.45	0.1
実施例3	100				0.4			1	0.45	0.1
実施例4	100					0.4		1	0.45	0.1
比較例2	100						0.4	1	0.45	0.1

【００６５】
（分析）
実施例１～４および比較例１，２の各誘電体層の平均厚みをＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）で観察したところ、約２μｍであった。実施例１～４および比較例１，２の各積層セラミックコンデンサについて、ＬＣＲメータ(ヒューレットパッカード社製　ＨＰ４２８４)で静電容量測定を行った。誘電率は、実施例１～４および比較例１，２の各積層セラミックコンデンサを１５０℃で１時間以上保持した後、室温に取り出した時間から２４時間後の静電容量を、測定電圧０．５５Ｖｒｍｓ／μｍ、測定周波数１ｋＨｚで測定し、誘電体層の厚みと有効電極面積とから算出した。容量の経時変化特性は、実施例１～４および比較例１，２の各積層セラミックコンデンサを１５０℃で１時間以上保持した後、室温に取り出した２４時間後の誘電率に対して５００時間後の誘電率の変化率を算出することで評価した。算出方法は、５００時間後の誘電率と２４時間後の誘電率との差を２４時間後の誘電率で除した値を用いた。
【００６６】
誘電率の評価では、１５０℃以上での熱処理後から、２４時間後の誘電率が３５００以上で合格と判定し、３５００未満で不合格と判定した。容量の経時変化特性の評価では、１５０℃以上での熱処理後２４時間から５００時間後に誘電率が減少した割合（経時変化率）が、２０％以下の場合に合格と判定し、２０％を上回った場合に不合格と判定された。その結果を表３に示す。

【表３】

	希土類種	容量の経時変化率（%）	誘電率	経時変化特性	誘電率特性
比較例1	Sm	1	8600	合格	合格
実施例1	Gd	4	5700	合格	合格
実施例2	Dy	5	4900	合格	合格
実施例3	Ho	7	5500	合格	合格
実施例4	Er	13	5900	合格	合格
比較例2	Yb	36	3300	不合格	不合格

【００６７】
なお、比較例１においては、ＡサイトおよびＢサイトへのＳｍの置換固溶比率は、１０：０であると考えられる。実施例１においては、ＡサイトおよびＢサイトへのＧｄの置換固溶比率は、８．５：１．５であると考えられる。実施例２においては、ＡサイトおよびＢサイトへのＤｙの置換固溶比率は、７：３であると考えられる。実施例３においては、ＡサイトおよびＢサイトへのＨｏの置換固溶比率は、６．５：３．５であると考えられる。実施例４においては、ＡサイトおよびＢサイトへのＥｒの置換固溶比率は、３：７であると考えられる。比較例２においては、ＡサイトおよびＢサイトへのＹｂの置換固溶比率は、０：１０であると考えられる。
【００６８】
実施例１～４では、誘電率が合格と判定され、かつ経時変化特性も合格と判定された。これは、希土類元素が誘電体層１１の主成分セラミックである$BaTiO_3$のＡサイトおよびＢサイトの両方に置換固溶したからであると考えられる。
【００６９】
一方、比較例２では、誘電率が不合格と判定され、かつ経時変化特性も不合格と判定された。これは、Ｙｂが$BaTiO_3$に固溶しにくく、固溶してもほとんどＢサイトに置換固溶したため、容量の経時変化が非常に大きくなったからであると考えられる。また、粒成長が阻害されたからであると考えられる。
【００７０】
比較例１では、誘電率が合格と判定され、かつ経時変化特性も合格と判定された。しかしながら、電気特性以外の寿命などの信頼性が非常に悪く、積層セラミックコンデンサとして成立しなかった。これは、ＳｍがほとんどＡサイトに置換固溶したため、絶縁性が非常に低下したからであると考えられる。
【００７１】
以上の結果から、用いる希土類のイオン半径をＧｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＹおよびＥｒの中で制御することで、希土類がＡサイトおよびＢサイトへバランスよく置換固溶し、イオン半径なりの容量の経時変化特性を示すが、許容範囲内の良好な容量の経時変化特性で、且つ高い静電容量の積層セラミックコンデンサが得られることがわかった。
【００７２】
以上のことから、内部電極層１２が酸化しない還元雰囲気焼成において所望する特性を得るために、適切な固溶比率である希土類元素を$BaTiO_3$に固溶させることで高い静電容量で、且つ容量エージングの小さな積層セラミックコンデンサを得ることができることがわかった。
【００７３】
（実施例５～８）
実施例５では、Ho_2O_3の添加量を０．１ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。実施例６では、Ho_2O_3の添加量を０．２ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３

と同様とした。実施例７では、Ho_2O_3の添加量を０．５ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。実施例８では、Ho_2O_3の添加量を１ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。なお、ここでの添加量とは、$BaTiO_3$１００ｍｏｌに対する割合のことである。

【００７４】

（分析）

実施例１～４と同様の手順により、容量の経時変化率および誘電率を測定した。表４は、測定結果を示す。表４に示すように、Ho_2O_3の添加量を２ｍｏｌ以下とすることで、高静電容量が維持され、容量の経時変化が低減されることが確認された。

【表４】

	Ho_2O_3添加量（mol）	容量の経時変化率（%）	誘電率	経時変化特性	誘電率特性
実施例5	0.1	5	4100	合格	合格
実施例6	0.2	8	4800	合格	合格
実施例7	0.5	9	5700	合格	合格
実施例8	1	17	3900	合格	合格

【００７５】

（実施例９～１１）

実施例９では、SiO_2の添加量を０．１ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。実施例１０では、SiO_2の添加量を１ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。実施例１１では、SiO_2の添加量を５ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。なお、ここでの添加量とは、$BaTiO_3$１００ｍｏｌに対する割合のことである。

【００７６】

（分析）

実施例１～４と同様の手順により、容量の経時変化率および誘電率を測定した。表５は、測定結果を示す。表５に示すように、SiO_2の添加量を５ｍｏｌ以下とすることで、高静電容量が維持され、容量の経時変化が２０％以下に低減されることが確認された。

【表５】

	SiO_2添加量（mol）	容量の経時変化率（%）	誘電率	経時変化特性	誘電率特性
実施例9	0.1	7	5500	合格	合格
実施例10	1	6	4600	合格	合格
実施例11	5	10	3700	合格	合格

【００７７】

（実施例１２～１４）

実施例１２では、ＭｇＯの添加量を０．０５ｍｏｌとし、ＭｎＯの添加量を０．０３ｍｏｌとし、ＭｇＯおよびＭｎＯの合計添加量を０．０８ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。実施例１３では、ＭｇＯの添加量を０．２ｍｏｌとし、ＭｎＯの添加量を０．０５ｍｏｌとし、ＭｇＯおよびＭｎＯの合計添加量を０．２５ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。実施例１４では、ＭｇＯの添加量を０．２ｍｏｌとし、ＭｎＯの添加量を０．２ｍｏｌとし、ＭｇＯおよびＭｎＯの合計添加量を０．４ｍｏｌとしたこと以外は、実施例３と同様とした。

【００７８】

（分析）
実施例１～４と同様の手順により、容量の経時変化率および誘電率を測定した。表６は、測定結果を示す。表６に示すように、実施例１２では、Ｂサイトに固溶するＭｇＯとＭｎＯの合計量が少なく粒成長は実施例３と比較して進行しやすくなり、誘電率は６９００と高くなった。実施例１３でも、同様にＢサイトに固溶するＭｇＯとＭｎＯの合計量が少なく粒成長は実施例３と比較して進行しやすくなり、誘電率は６１００と高くなった。実施例１４では、Ｂサイトに固溶するＭｇＯとＭｎＯの合計量は０．４ｍｏｌであり誘電率は５６００であった。実施例１２～１４の結果から、ＭｇＯとＭｎＯの合計量は０．０８ｍｏｌ以上とすることで、高静電容量が維持され、容量の経時変化率が低減されることが確認された。

【表６】

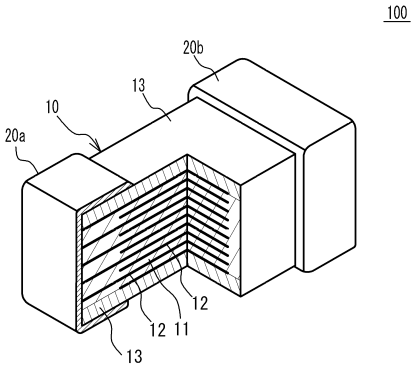
	MgO (mol)	MnO (mol)	容量の経時変化率 (%)	誘電率	経時変化特性	誘電率特性
実施例12	0.05	0.03	7	6900	合格	合格
実施例13	0.2	0.05	6	6100	合格	合格
実施例14	0.2	0.2	3	5600	合格	合格

【００７９】
以上、本発明の実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

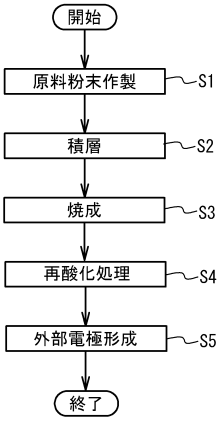
【符号の説明】
【００８０】
１０　積層チップ
１１　誘電体層
１２　内部電極層
１３　カバー層
２０ａ，２０ｂ　外部電極
１００　積層セラミックコンデンサ

【図面】

【図１】


100
20b
13
10
20a
12
12
11
13

【図２】


開始
原料粉末作製
S1
積層
S2
焼成
S3
再酸化処理
S4
外部電極形成
S5
終了

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｈ０１Ｇ　4/30　５１５
Ｈ０１Ｇ　4/30　５１６
Ｈ０１Ｇ　4/30　５１７

(56)参考文献　国際公開第０８／０５０８６３（WO，Ａ１）
特開２０１３－２１１３９８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01G4/30
H01G4/12