

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4370217号
(P4370217)

(45) 発行日 平成21年11月25日(2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月4日(2009.9.4)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 G 4/12 (2006.01) HO 1 G 4/12 3 4 9
HO 1 G 4/30 (2006.01) HO 1 G 4/12 3 5 8
 HO 1 G 4/30 3 0 1 E

請求項の数 9 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-222426 (P2004-222426) (22) 出願日 平成16年7月29日 (2004.7.29) (65) 公開番号 特開2006-41392 (P2006-41392A) (43) 公開日 平成18年2月9日 (2006.2.9) 審査請求日 平成17年4月14日 (2005.4.14)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000003067 T D K 株式会社 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 (74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (74) 代理人 100113435 弁理士 黒木 義樹 (74) 代理人 100124062 弁理士 三上 敬史 (74) 代理人 100145012 弁理士 石坂 泰紀 (72) 発明者 岩永 大介 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極と、

前記一対の電極間に配置され、セラミック材料を含む誘電材料から構成される誘電体層と、

前記電極と前記誘電体層との間に配置され、セラミック材料及び所定の元素を含む高抵抗層と、を備え、

前記誘電体層は、前記誘電材料の粒子を含み、且つ、その厚さ方向において一つの該粒子のみから構成される部位を有しており、

前記高抵抗層は、前記所定の元素として、Mn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo 及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含有するものであり、

前記高抵抗層は、前記粒子と前記電極との間に形成された、前記粒子の周囲の前記所定の元素を含む領域が連なって形成し配置されたものであり、且つ、

前記誘電材料は、前記高抵抗層に含まれる前記所定の元素と同じ元素を含有しており、前記高抵抗層中の前記元素の含有割合は、前記誘電材料の前記粒子中の当該元素の含有割合よりも大きい、

ことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 2】

一対の電極と、

前記一対の電極間に配置され、セラミック材料を含む誘電材料から構成される誘電体層

10

20

と、

前記電極と前記誘電体層との間に配置され、セラミック材料及び所定の元素を含む高抵抗層と、を備え、

前記誘電体層は、前記誘電材料の粒子を含み、且つ、その厚さ方向において一つの該粒子のみから構成される部位を有しており、

前記高抵抗層は、前記所定の元素として、希土類元素を含有するものであり、

前記高抵抗層は、前記粒子と前記電極との間に形成された、前記粒子の周囲の前記所定の元素を含む領域が連なって形成し配置されたものであり、且つ、

前記誘電材料は、前記高抵抗層に含まれる前記所定の元素と同じ元素を含有しており、前記高抵抗層中の前記元素の含有割合は、前記誘電材料の前記粒子中の当該元素の含有割合よりも大きい、

ことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 3】

一対の電極と、

前記一対の電極間に配置され、セラミック材料を含む誘電材料から構成される誘電体層と、

前記電極と前記誘電体層との間に配置され、セラミック材料及び所定の元素を含む高抵抗層と、を備え、

前記誘電体層は、前記誘電材料の粒子を含み、且つ、その厚さ方向において一つの該粒子のみから構成される部位を有しており、

前記高抵抗層は、前記所定の元素として、Mn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、並びに、希土類元素を含有するものであり、

前記高抵抗層は、前記粒子と前記電極との間に形成された、前記粒子の周囲の前記所定の元素を含む領域が連なって形成し配置されたものであり、且つ、

前記誘電材料は、前記高抵抗層に含まれる前記所定の元素と同じ元素を含有しており、前記高抵抗層中の前記元素の含有割合は、前記誘電材料の前記粒子中の当該元素の含有割合よりも大きい、

ことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 4】

前記希土類元素は、Y、Dy、Gd、Ho、Sc、Er、Yb、Tb及びTmからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 5】

前記高抵抗層に含まれる前記セラミック材料は、前記誘電体層に含まれる前記セラミック材料の構成元素と同じ元素を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 6】

前記誘電材料は、Mn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種であって、前記高抵抗層に含まれるものと同じ元素を含有しており

、前記高抵抗層中の前記元素の含有割合は、前記誘電材料の前記粒子中の当該元素の含有割合の 2 倍以上であることを特徴とする請求項 1 又は 3 記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 7】

前記誘電材料は、希土類元素であって前記高抵抗層に含まれるものと同じ元素を含有しており、

前記高抵抗層中の前記元素の含有割合は、前記誘電材料の粒子中の当該元素の含有割合の 1.5 倍以上であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の積層セラミックコンデンサ。

。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

前記誘電材料に含まれる前記セラミック材料は、Ba及びTiを主成分とする複合酸化物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 9】

前記高抵抗層に含まれる前記所定の元素は、Mn及びYであることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、積層セラミックコンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、積層セラミックコンデンサは、セラミック材料からなる誘電体層と内部電極とが交互に積層された構造を有している。近年、このような積層セラミックコンデンサとしては、小型で且つ静電容量が大きいという特性を有するものが求められている。かかる要求特性を満たすため、積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体層を薄型化するとともに積層数を増加することが行われている。

【0003】

20

ところが、積層セラミックコンデンサには、静電容量が大きいことに加えて、高い絶縁抵抗を有していることも求められる。しかし、この絶縁抵抗は、誘電体層の厚さに比例する値であるため、上述したように誘電体層を薄型化すると、大きな静電容量が得られるようになる反面、絶縁抵抗が低下する傾向にあった。

【0004】

そこで、誘電体層の薄型化による絶縁抵抗の低下を抑制し得る積層セラミックコンデンサとして、誘電体層が、当該層を構成しているセラミック材料一粒子のみからなる構造、すなわち一層一粒子構造を有するものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特許第3370933号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記従来技術のような一層一粒子構造を含む誘電体層を備える積層セラミックコンデンサによっても、未だ十分な絶縁抵抗を得ることが困難な傾向にあった。

【0006】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、誘電体層を薄型化して高静電容量化を図った場合であっても、十分な絶縁抵抗を維持できる積層セラミックコンデンサ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】

【0007】

40

本発明者らが詳細な検討を行ったところ、上記従来の積層セラミックコンデンサにおいて絶縁抵抗が不十分となるのは、以下の原因によるためであることが判明した。すなわち、誘電体層において、セラミック材料の結晶粒子内は抵抗が低いのに対し、粒界は比較的高い抵抗を有している。このため、積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体層の絶縁性は、このような高抵抗の粒界によって維持される傾向が大きい。ところが、上述した一層一粒子構造を含む誘電体層では、この高抵抗の粒界が極めて少なくなっている。そのため、一粒子構造を含む誘電体層を備える積層セラミックコンデンサは、絶縁性が不十分となり易いことを見出した。

【0008】

本発明者らは、このような知見に基づいて更に研究を行った結果、誘電体層と内部電極

50

との間に特定の層を設けることによって、一層一粒子構造を含む誘電体層を有する積層セラミックコンデンサであっても、十分な絶縁抵抗が得られるようになることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明の積層セラミックコンデンサは、一对の電極と、一对の電極間に配置され、セラミック材料を含む誘電材料から構成される誘電体層と、電極と誘電体層との間に配置され、セラミック材料及び金属元素を含む高抵抗層とを備え、誘電体層は、誘電材料の粒子を含み、且つ、その厚さ方向において一つの当該粒子のみから構成される部位を有しており、さらに、高抵抗層は、金属元素として、Mn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有するものであり、高抵抗層は、粒子と電極との間に形成された、粒子の周囲の上記所定の元素を含む領域が連なって形成し配置されたものであり、且つ、誘電材料は、高抵抗層に含まれる所定の元素と同じ元素を含有しており、高抵抗層中の元素の含有割合は、誘電材料の粒子中の当該元素の含有割合よりも大きいことを特徴とする。

10

【0010】

また、本発明の他の積層セラミックコンデンサは、一对の電極と、一对の電極間に配置され、セラミック材料を含む誘電材料から構成される誘電体層と、電極と誘電体層との間に配置され、セラミック材料及び金属元素を含む高抵抗層とを備え、誘電体層は、誘電材料の粒子を含み、且つ、その厚さ方向において一つの当該粒子のみから構成される部位を有しており、さらに、高抵抗層は、金属元素として、希土類元素を含有するものであり、高抵抗層は、粒子と電極との間に形成された、粒子の周囲の上記所定の元素を含む領域が連なって形成し配置されたものであり、且つ、誘電材料は、高抵抗層に含まれる所定の元素と同じ元素を含有しており、高抵抗層中の元素の含有割合は、誘電材料の粒子中の当該元素の含有割合よりも大きいことを特徴とする。

20

【0011】

これらの積層セラミックコンデンサは、電極（内部電極）と誘電体層との間に、セラミック材料及び所定の金属元素を含む高抵抗層を備えている。この高抵抗層は、誘電体層を構成する誘電材料に比して絶縁性が高いものである。したがって、上記構成を有する積層セラミックコンデンサは、一層一粒子構造を含んであり、そのため高抵抗な粒界部分が少なくされた誘電体層を備えるものであるにもかかわらず、絶縁抵抗が十分なレベルに維持されたものとなる。

30

【0012】

高抵抗層は、所定の元素として上述した2種の両方を含有していると、より優れた絶縁性を発揮し得るため好ましい。すなわち、本発明の積層セラミックコンデンサは、一对の電極と、一对の電極間に配置され、セラミック材料を含む誘電材料から構成される誘電体層と、電極と誘電体層との間に配置され、セラミック材料及び所定の元素を含む高抵抗層とを備え、誘電体層は、誘電材料の粒子を含み、且つ、その厚さ方向において一つの当該粒子のみから構成される部位を有しており、高抵抗層は、所定の元素として、Mn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、並びに、希土類元素を含有するものであり、高抵抗層は、粒子と電極との間に形成された、粒子の周囲の上記所定の元素を含む領域が連なって形成し配置されたものであり、且つ、誘電材料は、高抵抗層に含まれる所定の元素と同じ元素を含有しており、高抵抗層中の元素の含有割合は、誘電材料の粒子中の当該元素の含有割合よりも大きいことを特徴としてもよい。

40

【0013】

希土類元素としては、Y、Dy、Gd、Ho、Sc、Er、Yb、Tb及びTmからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好適である。

【0014】

50

また、高抵抗層に含まれるセラミック材料は、誘電体層に含まれるセラミック材料の構成元素と同じ元素を含むものと好ましい。こうすれば、誘電体層に比して優れた絶縁性を有する高抵抗層が得られ易い。

【0015】

さらに、本発明の積層セラミックコンデンサにおいては、上記誘電材料が、Mn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、及び/又は、希土類元素を更に含むものと好ましい。これらの元素を含む誘電材料からなる誘電体層は、セラミック材料の安定性を高める効果を有している。このため、これらの元素を含む誘電材料により、従来、セラミック材料の経時的な劣化に起因して生じていた絶縁抵抗の低下を抑制することも可能となる。

10

【0016】

このように誘電材料が上記元素を含有する場合、誘電材料は、高抵抗層に含まれている所定の元素と同じ元素を含有しており、しかも、高抵抗層中のこの元素の含有割合が、誘電材料の粒子中におけるこれと同じ元素の含有割合よりも大きいことが好ましい。こうすれば、誘電体層に比して顕著に優れた絶縁性を有する高抵抗層が得られるようになり、その結果、積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗が更に高められる。

【0017】

より具体的には、所定の元素としてMn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する場合、高抵抗層に含まれるこの元素の含有割合は、誘電材料の粒子中に含まれる同じ元素の含有割合の2倍以上であると好ましい。また、所定の元素として、希土類元素を含有する場合、高抵抗層中におけるこの元素の含有割合は、誘電材料から構成される粒子中に含まれる同じ元素の含有割合の1.5倍以上であると好ましい。

20

【0018】

こうすることで、誘電体層に比して優れた絶縁性を有する高抵抗層が良好に得られるようになる。なお、誘電材料は、所定の元素として、上記2種の元素を両方含んでもよく、この場合、各種の元素がそれぞれ上述した条件を満たしていることが好ましい。

【0019】

また、誘電材料に含まれるセラミック材料としては、Ba及びTiを主成分とする複合酸化物が好ましい。こうすれば、優れた静電容量及び絶縁抵抗を有するセラミックコンデンサが得られるようになる。

30

【0020】

さらに、Mn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素としては、Mnが好ましく、また、希土類元素としては、Yが好ましい。すなわち、高抵抗層に含まれる所定の元素としては、Mn及びYが特に好ましい。これにより、静電容量及び絶縁抵抗が更に向上するだけでなく、誘電体層の劣化が一層低減される。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、一層一粒子構造を含むような薄型の誘電体層を形成し、これにより高静電容量化を図った場合であっても、十分な絶縁抵抗を維持することが可能であり、実用性に極めて優れた積層セラミックコンデンサを提供することが可能となる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明の好適な実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0023】

図1は、実施形態の積層セラミックコンデンサの断面構造を模式的に示す図である。コンデンサ10(積層セラミックコンデンサ)は、内部電極12と誘電体層14とが交互に積層された直方体形状のコンデンサ素体11と、このコンデンサ素体11の対向する端面

50

にそれぞれ設けられた外部電極 15 とを備えている。

【0024】

図2は、図1に示した積層セラミックコンデンサの内部電極12と誘電体層14との界面近傍を拡大して示す模式図である。図示されるように、誘電体層14は、多数の結晶粒子22（粒子）が配列した構成を有している。また、各結晶粒子22（誘電体層14）と内部電極12との間には、高抵抗層24が形成されている。

【0025】

コンデンサ10において、内部電極12は、一方の端部がコンデンサ素体11の対向する端面に露出するように形成されており、しかも、この端部が交互に異なる端面に露出するようにして積層された状態となっている。内部電極12の構成材料としては、通常積層型の電気素子の内部電極として用いられる導電材料であれば特に制限なく適用できる。このような導電材料としては、例えばNiやNi合金が挙げられる。Ni合金としては、95質量%以上のNiと、Mn、Cr、Co、Al等の少なくとも一種を含有するものが好ましい。

【0026】

外部電極15は、コンデンサ素体11において内部電極12の端部が露出した端面にそれぞれ設けられている。これにより、内部電極12と外部電極15とが接続され、両者の導通が図られる。外部電極15としては、CuやCu合金、NiやNi合金、AgやAg合金（例えばAg-Pd合金）、SnやSn合金等からなるものが挙げられる。なお、コンデンサ10の製造コストを低減する観点からは、比較的安価なCuやNi、或いはこれら

【0027】

高抵抗層24は、内部電極12と誘電体層14との間に形成された層であり、セラミック材料及び所定の元素、より詳しくは金属元素を含有している。高抵抗層24に含まれる金属元素は、Mn、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Mo及びVからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素（以下、「第1の元素」という）又は希土類元素（以下、「第2の元素」という）、或いはこれらの組み合わせである。

【0028】

第1の元素としては、Mn又はCrが好ましく、Mnがより好ましい。また第2の元素としては、Y、Dy、Gd又はHoが好ましく、Yがより好ましい。高抵抗層24が、第1及び第2の元素を組み合わせると、極めて優れた絶縁性を示すようになるため特に好ましい。この好適な組み合わせとしては、第1の元素がMnであり、第2の元素がYである組み合わせが挙げられる。

【0029】

また、高抵抗層24に含まれるセラミック材料は、誘電体層14の特性を損なわないものであれば特に制限なく適用可能である。このセラミック材料としては、例えば、後述する誘電体層14を形成しているセラミック材料の構成元素と同じ元素を含有するものが挙げられる。なお、高抵抗層24は、上述した金属元素やセラミック材料に加え、その他の不純物を更に含有していてもよい。

【0030】

誘電体層14は、セラミック材料を含む誘電材料から構成されるものである。また、誘電体層14は、結晶粒子22が配列した構成を有しており、この結晶粒子22の周囲には、当該粒子22と同様の元素を含むセラミック材料からなる領域26が形成されている。そして、上述した高抵抗層24は、主として結晶粒子22と内部電極12との間に形成された上記領域が連なって形成される。このような構成を有する高抵抗層24において、上記金属元素は、例えば、セラミック材料の構成元素と置換した状態で存在している。

【0031】

誘電材料に含まれるセラミック材料としては、通常、セラミックコンデンサに適用される公知の高誘電率セラミック材料が適用できる。例えば、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系材料、鉛複合ペロブスカイト化合物系材料、チタン酸ストロンチウム系（SrTi

10

20

30

40

50

i O₃)系材料等が例示できる。なお、誘電材料は、これらのセラミック材料のほか、焼結助剤等の他の成分を更に含有していてもよい。

【0032】

セラミック材料としては、上述したなかでも、優れた誘電率を有しており、高静電容量を達成することが可能であることから、Ba及びTiを主成分とする複合酸化物であるBaTiO₃系材料が好ましい。このようなBaTiO₃系材料によると、高抵抗層24による絶縁性向上効果が特に良好に得られる傾向にある。

【0033】

BaTiO₃系材料としては、基本組成がBaTiO₃であり、この組成中のBaやTiが他の金属元素等により適宜置換された材料が好ましい。例えば、Baの一部がCaやSrにより置換された材料や、Tiの一部がZrにより置換された材料が挙げられる。具体的には、BaTiO₃系材料としては、[(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O]_m(Ti_{1-x}Zr_x)O₂が好適である。ここで、xはそれぞれ独立に0~0.25、好ましくは0.05~0.10、yは0~0.05、好ましくは0~0.01、zは0.1~0.3、好ましくは0.15~0.20、mは1.000~1.020、好ましくは1.002~1.015である。

【0034】

誘電体層14は、上述の如く、誘電材料からなる結晶粒子22が配列して構成されたものである。実施形態のコンデンサ10においては、この誘電体層14は、その厚さ方向において、一つの結晶粒子22のみから形成された部位(一層一粒子構造)を有している。この一層一粒子構造は、誘電体層14の幅方向において、その全長に対して10~80%程度形成されていると好ましく、40%程度形成されているとより好ましい。なお、この一層一粒子構造の割合は、以下に示すようにして算出することができる。すなわち、まず、コンデンサ10を、内部電極12に対して垂直な方向で切断する。次いで、この切断面を観察し、この面に露出している各結晶粒子22の粒径を測定した後、これらの平均粒径を算出する。それから、この切断面に、上記平均粒径の間隔で内部電極12と垂直な直線を引き、これらのうち、一層一粒子構造にかかっている直線の数を数える。そして、全ての直線の数に対する、一層一粒子構造にかかっていた直線の数の割合を算出し、これを、誘電体層14における一層一粒子構造の割合とする。

【0035】

誘電体層14を構成する誘電材料は、上述したセラミック材料に加え、高抵抗層24に含まれる金属元素と同様の金属元素を含有するものであると好ましい。すなわち、誘電材料は、第1の元素又は第2の元素、或いはこれらを組み合わせると好ましい。これらの元素を含有することにより誘電体層14が安定化され、これによりコンデンサ10の経時的な絶縁抵抗の低下等を抑制することが可能となる。

【0036】

このように誘電材料が金属元素を含有する場合には、誘電材料中の金属元素は、高抵抗層24中の金属元素と同じものであると更に好ましい。この場合、高抵抗層24中の金属元素の含有割合が、結晶粒子22中の金属元素の含有割合よりも大きいと特に好ましい。このような条件を満たす高抵抗層24は、結晶粒子22(誘電体層14)に比して大幅に絶縁性に優れたものとなる。その結果、コンデンサ10の絶縁抵抗が極めて良好となる。

【0037】

具体的には、高抵抗層24及び結晶粒子22が第1の元素を含む場合、高抵抗層24における当該元素の含有割合は、結晶粒子22中における同じ元素の含有割合の2倍以上であると好ましく、2~15倍であるとより好ましく、2~10倍であると更に好ましく、2~5倍であると一層好ましい。高抵抗層24中の当該元素の含有割合が、結晶粒子22内部に対して2倍以上であると、誘電体層14に比して絶縁性に優れた高抵抗層24が得られ易い傾向にある。一方、15倍を超えると、過剰の金属元素(第1の元素)により高抵抗層24の絶縁性が低下する恐れがある。

【0038】

10

20

30

40

50

また、第2の元素を含む場合、高抵抗層24における当該元素の含有割合は、結晶粒子22中における同じ元素の含有割合の1.5倍以上であると好ましく、1.5~5倍であるとより好ましく、1.5~3倍であると更に好ましい。高抵抗層24中の当該元素の含有割合が、結晶粒子22内部に対して1.5倍以上であると、誘電体層14に比して絶縁性に優れる高抵抗層24が得られ易い傾向にある。一方、5倍を超えると、過剰の希土類元素により高抵抗層24の絶縁性が低下する恐れがある。

【0039】

さらに、高抵抗層24が第1及び第2の元素を組み合わせる場合には、両方の元素がそれぞれ上述した条件を満たすことが好ましい。なお、高抵抗層24又は結晶粒子22中の金属元素の含有割合は、例えば、高抵抗層24又は結晶粒子22の所定体積の全質量に対する、当該体積中に含まれる金属元素の質量の割合(質量%)として表すことができる。このような金属元素の含有割合は、例えば、公知の組成分析を適用して算出することができる。組成分析法としては、例えば、エネルギー分散型X線分光(EDS)が挙げられる。

10

【0040】

好適な実施形態のコンデンサ10は、長さ1.5~1.7mm×幅0.7~0.9mm程度のサイズを有するものである。このようなサイズのコンデンサ10において、内部電極12の厚みは、好ましくは1~5 μ m、より好ましくは1~3 μ m程度であり、外部電極の厚みは、好ましくは10~50 μ m程度である。また、誘電体層14の厚みは、1~6 μ mであると好ましく、1~4 μ mであるとより好ましい。さらに、高抵抗層24の厚みが、誘電体層14の厚みに対して0.001~5%程度であると更に好ましい。

20

【0041】

上述した構成を有するコンデンサ10は、例えば、以下に示すような公知の積層セラミックコンデンサの製造方法を適用することにより製造可能である。すなわち、まず、誘電材料を構成するセラミック材料の原料を準備し、秤量する。次いで、この原料混合物に、上述した第1及び/又は第2の元素の原料、その他の成分を添加し、ボールミル等により湿式混合する。この混合物を乾燥した後、800~1300程度で仮焼成する。

【0042】

その後、得られた仮焼成物を、ジェットミルやボールミルにより所望の粒径となるまで粉砕する。この粉砕物に、バインダー、可塑剤等を混合して誘電体ペーストを調製する。また、これとともに、内部電極12用の導電材料と、バインダー及び溶剤を含む有機ビヒクル等を混合して、内部電極ペーストを調製する。

30

【0043】

この誘電体ペースト及び内部電極ペーストを交互に塗布して積層することにより、誘電体ペースト層及び内部電極ペースト層が交互に積層された積層体を得る。その後、この積層体を所望のサイズに切断してグリーンチップを得た後、このグリーンチップを加熱する等して脱バインダー処理を行う。それから、 N_2 や H_2 等の不活性ガス雰囲気下で、1200~1400程度で本焼成を行い、コンデンサ素体11を得る。そして、得られたコンデンサ素体11の両端部に、外部電極15用のペーストを焼き付け、コンデンサ10を得る。

40

【0044】

このようなコンデンサ10の製造方法において、高抵抗層24を形成する方法としては、例えば、誘電体ペーストを塗布する前後に、高抵抗層24用の原料を含むペーストを塗布する方法が挙げられる。あるいは、上述したように誘電材料が金属元素を含む場合には、この金属元素の原料の添加量を通常よりも多くし、これにより結晶粒子22中に固溶しきれなくなった金属元素を、上述した結晶粒子22の周囲の領域、特に、内部電極12と誘電体層14との間に形成される領域に存在させることによって、セラミック材料及び金属元素を含む高抵抗層24を形成することもできる。

【0045】

以上説明したように、実施形態に係る積層セラミックコンデンサであるコンデンサ10

50

は、内部電極 1 2 と誘電体層 1 4 との間に高抵抗層 2 4 を有することを特徴とするものである。このコンデンサ 1 0 は、一層一粒子構造を含む薄い誘電体層 1 4 を有していることから、極めて静電容量が大きいものとなる。

【 0 0 4 6 】

また、好適な場合、高抵抗層 2 4 は、誘電体層 1 4 と同様の元素を含むセラミック材料、及び、誘電体層 1 4 に含まれるのと同じ金属元素を含んでおり、しかも、この高抵抗層 2 4 における金属元素の含有割合は、誘電体層 1 4 における結晶粒子 2 2 の内部よりも大きくなっている。このような高抵抗層 2 4 は、誘電体層 1 4 に比して優れた絶縁性を有するものである。したがって、上記構成を有するコンデンサ 1 0 は、同様の高抵抗層を有しない従来の一層一粒子構造を含む積層セラミックコンデンサに比して、優れた絶縁抵抗を有するものとなる。

10

【実施例】

【 0 0 4 7 】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[積層セラミックコンデンサの製造]

【 0 0 4 8 】

まず、セラミック材料の原料として $B a T i O_3$ 、 $B a Z r O_3$ 及び $C a T i O_3$ 、金属元素の原料として $M n C O_3$ 及び $Y_2 O_3$ を準備し、これらをボールミルにより湿式混合した後、1000、3時間の仮焼成を行った。この仮焼成物に、バインダー、可塑剤、分散剤及び溶剤を加え、誘電体ペーストを調製した。また、これと並行して、導電材料として $N i$ を用い、これとバインダー、溶剤、分散剤及び可塑剤を加えて、内部電極ペーストを調製した。

20

【 0 0 4 9 】

次に、これらの誘電体ペースト及び内部電極ペーストを交互に積層した後、得られた積層体を所望の形状及びサイズに切断して、グリーンチップを得た。その後、グリーンチップを、加湿した N_2 及び H_2 を含む雰囲気下、1300、2時間で本焼成してコンデンサ素体を得た。さらに、このコンデンサ素体に対し、 N_2 雰囲気下、1000、3時間の熱処理を施すことにより、誘電体層の再酸化処理を行った。そして、得られたコンデンサ素体の対向する端面に、素体側から $C u$ 層、 $N i$ 層及び $S n$ 層を順に有する3層構造の外部電極を形成して、図 1 に示す構造の積層セラミックコンデンサを得た。

30

[組成分析]

【 0 0 5 0 】

得られた積層セラミックコンデンサを、内部電極に対して垂直な方向で切断して薄い膜状とした。そして、得られた薄膜の表面を透過型顕微鏡 (TEM) により観察した。図 3 は、内部電極と誘電体層との界面近傍の透過型電子顕微鏡写真を示す図である。図 3 において、1 2、1 4 及び 2 4 は、それぞれ内部電極、誘電体層及び高抵抗層を示している。図 3 より、得られた積層セラミックコンデンサにおいては、内部電極と誘電体層との間に高抵抗層が形成されていることが確認された。

【 0 0 5 1 】

また、上述の TEM 観察と同時に、誘電体層における結晶粒子内の領域、及び、内部電極と誘電体層との間に形成された高抵抗層の領域における任意の各点において、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) により組成分析を行った。結晶粒子内の領域における各点で得られた結果を表 1 に、高抵抗層の領域における各点で得られた結果を表 2 にそれぞれ示した。なお、表 1 及び表 2 においては、各元素の組成を、その酸化物に換算した値 (単位: 質量%) によって示してある。

40

【 0 0 5 2 】

【表 1】

測定点No.	BaO	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	MnO
1	53.9	0.2	25.3	18.9	1.4	0.3
2	51.7	0.1	26.1	20.2	1.6	0.2
3	53.9	0.2	29.4	15.2	1.0	0.3
4	59.1	0.4	25.3	13.2	1.5	0.5
5	53.2	0.5	28.3	15.8	1.4	0.7
6	54.3	0.5	27.6	15.5	1.3	0.7
平均値	54.4	0.3	27.0	16.5	1.4	0.5

10

【 0 0 5 3 】

【表 2】

測定点No.	BaO	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	MnO
7	61.5	0.5	22.7	10.8	2.4	2.2
8	63.5	1.0	22.2	7.5	4.0	1.8
9	61.8	0.9	23.8	7.9	3.4	2.1
10	57.6	1.1	27.3	8.4	3.1	2.5
11	55.3	1.0	29.2	8.5	3.3	2.8
平均値	59.9	0.9	25.0	8.6	3.2	2.3

20

【 0 0 5 4 】

表 1 及び表 2 より、実施例で得られた積層セラミックコンデンサにおいては、セラミック材料中の Mn 及び Y は、結晶粒子内よりも高抵抗層に多く含まれることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 5 】

【図 1】実施形態の積層セラミックコンデンサの断面構造を模式的に示す図である。

30

【図 2】図 1 に示した積層セラミックコンデンサの内部電極 1 2 と誘電体層 1 4 との界面近傍を拡大して示す模式図である。

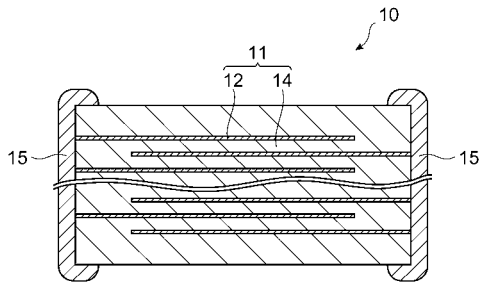
【図 3】内部電極と誘電体層との界面近傍の透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

【符号の説明】

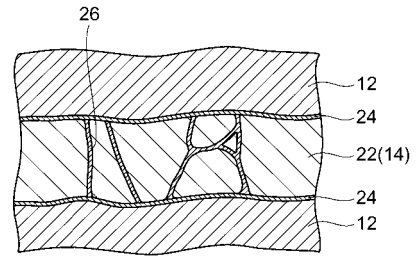
【 0 0 5 6 】

1 0 ... コンデンサ、1 1 ... コンデンサ素体、1 2 ... 内部電極、1 4 ... 誘電体層、1 5 ... 外部電極、2 2 ... 結晶粒子、2 4 ... 高抵抗層、2 6 ... 粒界。

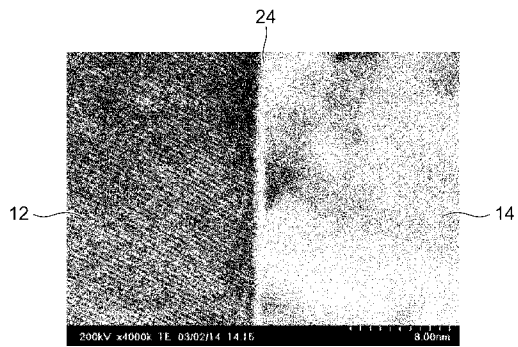
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 重田 尚郎

- (56)参考文献 特開2002-124433(JP,A)
特開昭63-219115(JP,A)
特開昭64-066922(JP,A)
特許第3370933(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01G 4/12
H01G 4/30