

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4805938号  
(P4805938)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>CO4B</b>	<b>35/468</b>	<b>(2006.01)</b>	CO4B	35/46	D
<b>HO1G</b>	<b>4/12</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1G	4/12	358
<b>HO1G</b>	<b>4/30</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1G	4/30	301E
<b>HO1B</b>	<b>3/12</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1B	3/12	303

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-533211 (P2007-533211)	(73) 特許権者	000006633
(86) (22) 出願日	平成18年8月25日 (2006.8.25)		京セラ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/316744		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(87) 国際公開番号	W02007/026614	(74) 代理人	100104318
(87) 国際公開日	平成19年3月8日 (2007.3.8)		弁理士 深井 敏和
審査請求日	平成20年2月18日 (2008.2.18)	(72) 発明者	福田 大輔
(31) 優先権主張番号	特願2005-248414 (P2005-248414)		鹿児島県霧島市国分山下町1番4号京セラ
(32) 優先日	平成17年8月29日 (2005.8.29)		株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

審査官 末松 佳記

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器およびその製法、並びに積層セラミックコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主結晶粒子が、TiとBaとを含み、Ca濃度が0.2原子%以下の複合酸化物である第1結晶粒子、およびTiとBaとを含み、Ca濃度が0.4原子%以上の複合酸化物である第2結晶粒子を有し、前記主結晶粒子は、前記Baおよび前記Caの合計量をAモルとし、前記Tiの量をBモルとしたときのモル比(A/B)が1.003以上であり、前記主結晶粒子がMg、Mnおよび希土類元素の金属成分を含有するとともに、前記Mg、Mnおよび希土類元素の少なくとも1種の金属成分が前記主結晶粒子の内部よりも表面側に高濃度で存在しており、その濃度比(表面側/内部)が1.5倍以上であり、前記第1結晶粒子および前記第2結晶粒子を構成している前記複合酸化物の合計100質量部に対して、Zrを酸化物換算で0.04~0.2質量部含有し、比誘電率が3580以上であることを特徴とする誘電体磁器。

【請求項2】

前記主結晶粒子の平均粒径が0.4μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器。

【請求項3】

請求項1または2に記載の誘電体磁器の製法であって、チタン酸バリウム粉末とチタン酸バリウム・カルシウム粉末との混合粉末の表面にMg、Mnおよび希土類元素を被覆した誘電体粉末100質量部に対して、酸化ジルコニウムを0.04~0.2質量部添加し、成形した後、焼成することを特徴とする誘電体磁器の製法。

10

20

## 【請求項 4】

前記誘電体粉末の平均粒径が  $0.3 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の誘電体磁器の製法。

## 【請求項 5】

誘電体層と内部電極層とを交互に積層してなるコンデンサ本体を具備する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体層が請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器であることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、誘電体磁器およびその製法、並びに積層セラミックコンデンサに関し、特に、微粒化しても高誘電率を示す誘電体磁器およびその製法、並びに、このような誘電体磁器により構成される積層セラミックコンデンサに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、携帯電話などモバイル機器の普及やパソコンなどの主要部品である半導体素子の高速、高周波化に伴い、このような電子機器に搭載される積層セラミックコンデンサは、小型、高容量化の要求がますます高まっている。

## 【0003】

そのため積層セラミックコンデンサを構成する誘電体層は薄層化と高積層化が図られており、そのため誘電体層を構成する結晶粒子は、それを微粒化しても比誘電率が高くかつ比誘電率の温度依存性が少ないものが求められ、下記の特許文献に示されるような誘電体磁器が開発されている。

## 【0004】

例えば、特許文献 1 には、誘電体磁器として用いるチタン酸バリウム内のチタンサイトの一部をジルコニウムで置換したチタンジルコニウム酸バリウムと、バリウムサイトをビスマス、ナトリウムおよびストロンチウムで置換したチタン酸ビスマス・ナトリウムとを複合化したものが開示されている。

## 【0005】

特許文献 2 には、チタン酸バリウム内のバリウムサイトの一部をカルシウムで置換し、かつ、チタンサイトの一部をジルコニウムで置換し、これらカルシウムおよびジルコニウム組成の異なるチタンジルコニウム酸バリウム・カルシウム結晶粒子を複合化させた誘電体磁器について開示されている。

## 【0006】

特許文献 3 には、バリウム、ビスマスおよびチタンの複合酸化物 1 モルに対してジルコニア成分を  $0.01 \sim 0.1$  原子%の割合だけ含有させた誘電体磁器について開示されている。

## 【0007】

特許文献 4 には、バリウム、チタン、希土類元素からなる誘電体磁器 100 質量部に対してジルコニアを  $0.11 \sim 0.5$  質量部含ませた誘電体磁器が開示されている。

## 【特許文献 1】特開 2005 - 22891 号公報

## 【特許文献 2】特開 2005 - 22890 号公報

## 【特許文献 3】特開 2003 - 238240 号公報

## 【特許文献 4】特開 2003 - 146744 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、上記特許文献 1 ~ 4 について、誘電体磁器の主成分であるチタン酸バリウムに対するジルコニウム成分の添加効果は、いずれも比誘電率を向上させるものではない。

10

20

30

40

50

## 【0009】

つまり、特許文献1では、チタン酸バリウム内のチタンサイトの一部をジルコニウムで置換する割合を増加させたときに比誘電率は低下する傾向が見られる。

## 【0010】

特許文献2においても、チタンジルコン酸バリウム・カルシウム中のチタンに対するジルコニウムの置換量の少ない側の組成においては、ジルコニウム成分の置換量とともに比誘電率は低下している。

## 【0011】

特許文献3では、バリウム、ビスマスおよびチタンの複合酸化物1モルに対してジルコニアをモル比で0.05~0.12の割合にわたって変化させた場合、比誘電率が低下している。

10

## 【0012】

特許文献4では、バリウム、チタン、希土類元素からなる誘電体磁器100質量部に対してジルコニアを0.05~0.5質量部含ませた組成において比誘電率は低下する傾向が示されている。

## 【0013】

つまり、これまでチタン酸バリウム系の結晶粒子に対して少量の酸化ジルコニウムを含有させて比誘電率を高くした例はない。

## 【0014】

従って本発明は、微粒化されたチタン酸バリウム系の結晶粒子であっても高誘電率化でき、かつ、比誘電率の温度特性を安定化できる誘電体磁器およびその製法、並びに、このような誘電体磁器を誘電体層として用いた高容量の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。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

本発明の誘電体磁器は、(1)主結晶粒子が、TiとBaとを含み、Ca濃度が0.2原子%以下の複合酸化物である第1結晶粒子、およびTiとBaとを含み、Ca濃度が0.4原子%以上の複合酸化物である第2結晶粒子を有し、前記主結晶粒子は、前記Baおよび前記Caの合計量をAモルとし、前記Tiの量をBモルとしたときのモル比(A/B)が1.003以上であり、前記主結晶粒子がMg、Mnおよび希土類元素の金属成分を含有するとともに、前記Mg、Mnおよび希土類元素の少なくとも1種の金属成分が前記主結晶粒子の内部よりも表面側に高濃度で存在しており、その濃度比(表面側/内部)が1.5倍以上であり、前記第1結晶粒子および前記第2結晶粒子を構成している前記複合酸化物の合計100質量部に対して、Zrを酸化物換算で0.04~0.2質量部含有し、比誘電率が3580以上であることを特徴とする。

30

## 【0016】

上記誘電体磁器ではまた、(2)前記主結晶粒子の平均粒径が0.4μm以下であることが望ましい。

## 【0017】

本発明の誘電体磁器の製法は、(3)上記(1)または(2)に記載の誘電体磁器の製法であって、チタン酸バリウム粉末とチタン酸バリウム・カルシウム粉末との混合粉末の表面にMg、Mnおよび希土類元素を被覆した誘電体粉末100質量部に対して、酸化ジルコニウムを0.04~0.2質量部添加し、成形した後、焼成することを特徴とする。

40

## 【0018】

上記誘電体磁器の製法ではまた、(4)前記誘電体粉末の平均粒径が0.3μm以下であることが望ましい。

## 【0019】

本発明の積層セラミックコンデンサは、(5)誘電体層と内部電極層とを交互に積層してなるコンデンサ本体を具備する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体層が上記の誘電体磁器であることを特徴とする。

50

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明の誘電体磁器によれば、チタン酸バリウム系の結晶粒子を主構成鉱物とする誘電体磁器中にZrを酸化物換算で、つまり酸化ジルコニウムとして0.04~0.2質量割合含有させることにより誘電体磁器の高誘電率化を図ることができ、それとともに比誘電率の温度特性の安定化を図ることができる。そして、このような誘電体磁器を誘電体層として用いることにより容量温度特性に優れた高容量の積層セラミックコンデンサを容易に形成できる。

## 【0021】

即ち、これまで開示されている先行技術によれば、チタン酸バリウム系の主結晶粒子に対する酸化ジルコニウムの添加効果は、添加するジルコニウムの酸化物量を多くした場合に室温付近での比誘電率が高まることが知られていた（例えば、特許文献2参照）。しかし、添加するジルコニウムの酸化物量が少ない場合には反対に比誘電率は低下するものが大半であった（特許文献1~4参照）。

## 【0022】

これに対して、本発明では誘電体磁器を構成するチタン酸バリウム系の主結晶粒子が内部よりも表面側に高濃度にMg、Mnおよび希土類元素の少なくとも1種の金属成分を含有するものであることから、添加する酸化ジルコニウムを表面付近に存在させることができ、このため結晶粒子の表面付近の結晶相を酸化ジルコニウムを固溶させた強誘電性に優れた結晶粒子として形成できる。

## 【0023】

従来、チタン酸バリウムにMg、Mnおよび希土類元素などの添加物を含有させると、チタン酸バリウムの結晶構造が上記添加成分の固溶により強誘電性を強く示さない立方晶に近い結晶構造に変化する。ところが、本発明の誘電体磁器では、Mg、Mnおよび希土類元素などの添加物をチタン酸バリウム結晶粒子の表面付近に含有させ、上記の強誘電性を示す結晶相を具備する結晶粒子に変えたことにより結果的に比誘電率を高くすることができる。しかも本発明にかかる結晶粒子では、その結晶粒子の表面付近にMgなどの不純物が高濃度で存在しているために添加した酸化ジルコニウムが結晶粒子の内部へ拡散するのを抑制できる。

## 【0024】

通常、誘電体粉末に異種金属成分が固溶すると、その固溶領域のチタン酸バリウムは上記Yなどが高濃度で存在するために正方晶性が低いものとなるが、本発明では酸化ジルコニウムが固溶することによって、室温における比誘電率の高いチタンジルコン酸バリウムが形成されることから、これまで比誘電率が低いとされていた結晶粒子の表面側の領域を高誘電率化できたことにより結晶粒子全体として比誘電率の向上を図ることができる。それとともに、結晶粒子の内部側はYや酸化ジルコニウムなどの添加剤成分の拡散が抑えられ依然として大部分が正方晶性であるために、そのような結晶粒子からなる誘電体磁器は比誘電率の温度特性も安定化できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0025】

【図1】本発明の積層セラミックコンデンサの一部を拡大した縦断面図である。

【図2】本発明の積層セラミックコンデンサの縦断面図および一部拡大図である。

【図3】本発明の積層セラミックコンデンサの製法を示す工程図である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0026】

## (誘電体磁器)

まず本発明の誘電体磁器について詳細に説明する。図1は本発明の誘電体磁器を示す一部を拡大した断面模式図である。本発明に係る誘電体磁器はチタン酸バリウム系の主結晶粒子1を主構成鉱物とするものであり、その構成成分はTiと、Ca、Sr、Baから選ばれた少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を主成分とする複合酸化物である。

10

20

30

40

50

## 【0027】

複合酸化物としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、または、このチタン酸バリウムにカルシウムを含有させたチタン酸バリウム・カルシウム、チタン酸バリウムにストロンチウムを含有させたチタン酸バリウム・ストロンチウムのいずれか、またはこれらの結晶粒子1が混合したものであることが好ましい。

## 【0028】

複合酸化物が上記したチタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) を主体とする主結晶粒子1であると室温付近において高い比誘電率を得ることができるとともに、比誘電率の温度特性も安定化できるという利点がある。

## 【0029】

複合酸化物がチタン酸バリウム・カルシウム ( $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 、 $X = 0.01 \sim 0.2$ ) を主体とする主結晶粒子1であると、比誘電率の温度特性が平坦でかつ比誘電率の交流電界依存性が高く、交流電界の変更によって比誘電率を高めることができるという利点がある。

## 【0030】

特に、主結晶粒子1が上記した個々の特性を有するチタン酸バリウムとチタン酸バリウム・カルシウムとの複合体であると誘電体磁器の比誘電率を高めるとともに比誘電率の温度特性を安定化でき、さらに交流電界の変更によって比誘電率を高めることのできる高機能の誘電体磁器となり、さらなる高誘電率化を図ることができるという利点がある。

## 【0031】

この場合、複合化された主結晶粒子1は、特に、Ca濃度が0.2原子%以下の第1結晶粒子1aと、Ca濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子1bとからなるものであることが好ましい。複合化された主結晶粒子1のCa濃度が0.2原子%以下の第1結晶粒子1aと、Ca濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子1bとからなるものが共存することにより両結晶粒子の特性を引き出すことができ、比誘電率が高くかつ比誘電率の温度特性が安定化したものが得られる。これは、前記両結晶粒子が共存すると、Ca濃度が0.2原子%以下の第1結晶粒子1aのみの場合、および、Ca濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子1bのみの場合に比較して、50以上における比誘電率を室温における比誘電率に近づけられることからX7R特性(温度範囲-55~125における静電容量変化率が $\pm 15\%$ 以内: EIA規格)を満足しやすくなるためである。

なお、Ca濃度が0.2原子%以下の第1結晶粒子1aと、Ca濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子1bは、チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) 粉末とチタン酸バリウム・カルシウム ( $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ 、 $X = 0.01 \sim 0.2$ ) 粉末を混合して焼結させることにより得ることができる。

## 【0032】

また、本発明の結晶粒子1は、チタン酸バリウム系の結晶粒子の絶縁性や温度特性を制御できるという点でMg、Mnおよび希土類元素の金属成分を含有することを特徴とする。

## 【0033】

特に本発明では、Mg、Mnおよび希土類元素の少なくとも1種の金属成分が前記主結晶粒子1の内部3よりも表面側5に高濃度で存在していることが重要である。Mg、Mnおよび希土類元素の少なくとも1種の金属成分が主結晶粒子1の内部3よりも表面側5に高濃度で存在すると、主結晶粒子1の表面付近は強誘電性の低い結晶相となるが、主結晶粒子1の大部分を占める内部3は本来のチタン酸バリウム系の主結晶粒子1が有する強誘電性を強く示す正方晶のままであることから全体として主結晶粒子1の比誘電率を高くできる。

## 【0034】

この場合、Mg、Mnおよび希土類元素の少なくとも1種の金属成分(元素)が前記主結晶粒子1の内部3よりも表面側5に高濃度で存在しているとは、主結晶粒子1の中央部に対する表面側5の前記元素の濃度比が1.5倍以上ある状態である。

10

20

30

40

50

## 【0035】

主結晶粒子1中に存在する元素の濃度比は電子顕微鏡に備えてある分析装置(EPMA)によってカウント比として求めることができる。分析する場合、主結晶粒子1を表面側5から中央部にかけて走査しながら元素の存在状態を検出する。主結晶粒子1の表面側5の元素濃度は表面から2~5nmだけ内部の濃度値を表面側の濃度とする。

## 【0036】

この場合、チタン酸バリウム系の主結晶粒子1中に含まれるMgは0.04~0.14質量部、希土類元素は0.2~0.9質量部、Mnは0.04~0.15質量部の範囲であれば、チタン酸バリウム系の主結晶粒子1自体の比誘電率の温度特性を安定化し、絶縁性を高めかつ高温負荷試験での信頼性を向上できる。

10

## 【0037】

ここで、希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Scのうち少なくとも1種が好ましく、特に、比誘電率の温度特性の安定化を図りつつ、誘電体磁器の高温負荷試験での信頼性を向上させるという点でYが好ましい。

## 【0038】

Mg、Mnおよび希土類元素について、これらの金属成分が主結晶粒子1中に存在しない場合や、主結晶粒子1の表面側5から内部3まで濃度差が無いように存在している場合、即ち、主結晶粒子1の中央部に対する表面側5の前記元素の濃度比が1.5倍よりも小さい場合には、添加した酸化ジルコニウムが主結晶粒子1の内部3まで拡散することになり、そのためチタン酸バリウム系の主結晶粒子1自体の正方晶性が全体的に低下することから比誘電率が低いものとなる。

20

## 【0039】

また、本発明の誘電体磁器は上記したチタン酸バリウム系の主結晶粒子1からなる複合酸化物100質量部に対して、ジルコニウムを酸化物換算で0.04~0.2質量部含有することを特徴とするものであり、特に、0.06~0.1質量部であることが望ましい。

## 【0040】

ジルコニウムの酸化物量が0.04質量部以上であると、チタン酸バリウム系の主結晶粒子1の表面付近にジルコニウムの酸化物を固溶させることができるために、主結晶粒子1の表面付近の結晶相を、室温にて高い比誘電率を有するチタンジルコン酸バリウムに変更でき、このため主結晶粒子1全体として高誘電率化できるという利点がある。

30

## 【0041】

また、チタン酸バリウム系の主結晶粒子1に酸化ジルコニウムを添加するとチタン酸バリウム系の主結晶粒子1の粒成長を抑制できることから広い温度分布をもつ量産炉での焼成においても粒成長を抑制でき、このことにより比誘電率の変化が小さくなり、かつ、絶縁性や高温負荷試験での信頼性を高めることができる。

## 【0042】

ジルコニウムの酸化物量が0.2質量部以下であると、通常、チタン酸バリウム系の主結晶粒子1が正方晶を示すとされる内部3のコア部に対するジルコニウムの酸化物の固溶量を低くできるために主結晶粒子1全体の比誘電率の低下を抑制できるという利点がある。

40

## 【0043】

ジルコニウムの酸化物量が0.04質量部よりも少ないと、チタン酸バリウム系の主結晶粒子1の表面付近にジルコニウムの酸化物を固溶させることができないために、主結晶粒子1の表面付近の結晶相を、室温付近にて高い比誘電率を有するチタンジルコン酸バリウムに変更できず、このために高誘電率化を図ることができない。

## 【0044】

ジルコニウムの酸化物量が0.2質量部よりも多いと、主結晶粒子1全体にジルコニウムの酸化物が固溶するため、主結晶粒子1が室温付近にて高い比誘電率を有するチタンジ

50

ルコン酸バリウムに変わり誘電体磁器の比誘電率の温度特性が大きくなる。

【0045】

誘電体磁器中の酸化ジルコニウム量は誘電体磁器を予め溶媒に溶解させた後、ICP発光分光分析を用いて、結晶粒子1の主成分であるバリウム、ストロンチウム、カルシウム、チタンなどとともにジルコニウム量を測定する。この場合、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、チタン量から化学量論比としてチタン酸バリウム量を求め、そのチタン酸バリウム量を100質量部としたときの酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )量を求める。

【0046】

本発明の誘電体磁器を構成する主結晶粒子1の平均粒径は $0.4\mu m$ 以下であることが好ましい。主結晶粒子1の平均粒径が $0.4\mu m$ 以下であると誘電体磁器中に多く粒界を形成できるために誘電特性とともに絶縁性をも高めることができる。一方、主結晶粒子1の平均粒径の下限としては $0.1\mu m$ 以上であることが好ましい。主結晶粒子1の平均粒径が $0.1\mu m$ 以上であると正方晶性の高い主結晶粒子1となりやすく、このため誘電体磁器の比誘電率を高めることができる。

【0047】

主結晶粒子1の平均粒径は誘電体磁器の破断面を電子顕微鏡観察し、得られた結晶組織写真について画像解析装置(Macview)を用いて求める。具体的には、得られた写真の全面に映し出された個々の結晶粒子1の輪郭を書き、その輪郭の面積を求め、その面積を円に換算して個々の粒子について直径を求め、求めた個々の結晶粒子1の直径を平均化する。

【0048】

加えて本発明では、結晶粒子1におけるバリウムまたはCaのAサイト、およびチタンのBサイトの比が、 $A/B = 1.003$ の関係を満足することが好ましく、さらには、結晶粒子1をCa濃度が0.2原子%以下の第1結晶粒子1aと、Ca濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子1bとから構成した結晶粒子とした場合、Ca濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子1b中のAサイト(バリウム)とBサイト(チタン)とのモル比 $A/B$ が $1.003$ 以上とすることが、粒成長しやすいCa濃度が0.4原子%以上の第2結晶粒子1bの粒成長を抑制できる理由からより望ましい。

【0049】

また、チタン酸バリウム系の結晶粒子1の粒成長を抑制するという点では炭酸バリウムを添加することも効果的である。

【0050】

(誘電体磁器の製法)

次に、本発明の誘電体磁器の製法について説明する。まず、Tiと、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を主成分とする複合酸化物粉末を準備する。次いで、この複合酸化物粉末の表面にMg、Mnおよび希土類元素の被覆加工を行い、Mg、Mnおよび希土類元素が被覆された誘電体粉末を調製する。この場合、Mg、Mnおよび希土類元素の複合酸化物粉末への被覆加工は、Mg、Mnおよび希土類元素の水溶液を複合酸化物粉末と加熱混合することにより行われる。

【0051】

次に、得られた被覆粉末と酸化ジルコニウム粉末とを水やアルコールなど被覆粉末および酸化ジルコニウム粉末が溶解しない溶媒中で混合する。この場合、混合する被覆粉末および酸化ジルコニウム粉末量は上記した誘電体磁器の組成である。ここで調製された誘電体粉末の平均粒径は $0.3\mu m$ 以下であることが好ましい。誘電体粉末の平均粒径が $0.3\mu m$ 以下であると積層セラミックコンデンサなどを構成する誘電体層の薄層化を図ることが容易となる。一方、この誘電体粉末の平均粒径は $0.2\mu m$ 以上であることが好ましい。誘電体粉末の平均粒径が $0.2\mu m$ 以上であると、正方晶性の高い粉末となりやすく、高誘電率化が容易となる。この場合、Ca濃度の異なるような誘電体粉末を複数混合して用いる場合、全て被覆した誘電体粉末を用いることが各焼成温度において比誘電率を高められるという点で好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0052】

次いで、得られた混合粉末を成形機によりタブレット状に成形し、所定の加熱条件にて焼成する。

## 【0053】

(積層セラミックコンデンサ)

本発明の積層セラミックコンデンサについて、図2の概略断面図をもとに詳細に説明する。図2は、本発明の積層セラミックコンデンサを示す概略断面図である。本発明の積層セラミックコンデンサは、コンデンサ本体11の両端部に外部電極13が形成されている。この外部電極13は、例えば、CuもしくはCuとNiの合金ペーストを焼き付けて形成されている。

10

## 【0054】

コンデンサ本体11は誘電体層15と内部電極層17とが交互に積層され構成されている。誘電体層15は、結晶粒子1と粒界層19により構成されている。その誘電体層15の厚みは3 $\mu$ m以下、特に、2.5 $\mu$ m以下であることが積層セラミックコンデンサを小型高容量化する上で好ましく、さらに本発明で、静電容量のばらつきおよび容量温度特性の安定化のために、誘電体層15の厚みばらつきが10%以内であることがより望ましい。

## 【0055】

内部電極層17は、高積層化しても製造コストを抑制できるという点で、ニッケル(Ni)や銅(Cu)などの卑金属が望ましく、特に、本発明にかかる誘電体層15との同時焼成が図れるという点でニッケル(Ni)がより望ましい。

20

## 【0056】

(積層セラミックコンデンサの製法)

次に、本発明に係る積層セラミックコンデンサの製法について詳細に説明する。図3は、本発明の積層セラミックコンデンサの製法を示す工程図である。

## 【0057】

(a)工程：本発明の製法では、まず、上記した誘電体粉末および焼結助剤となるガラス粉末をポリビニルブチラル樹脂などの有機樹脂や、トルエンおよびアルコールなどの溶媒とともにボールミルなどを用いて混合してセラミックスラリーを調製し、次いで、上記セラミックスラリーをドクターブレード法やダイコート法などのシート成形法を用いてセラミックグリーンシート21を形成する。セラミックグリーンシート21の厚みは、誘電体層15の高容量化のための薄層化、高絶縁性を維持するという点で1~4 $\mu$ mが好ましい。

30

## 【0058】

(b)工程：次に、上記得られたセラミックグリーンシート21の主面上に矩形形状の内部電極パターン23を印刷して形成する。内部電極パターン23となる導体ペーストは、Ni、Cuもしくはこれらの合金粉末を主成分金属とし、これに共材としてのセラミック粉末を混合し、有機バインダ、溶剤および分散剤を添加して調製する。内部電極パターン23の厚みは積層セラミックコンデンサの小型化および内部電極パターン23による段差を低減するという理由から1 $\mu$ m以下が好ましい。

40

## 【0059】

なお、本発明によれば、セラミックグリーンシート21上の内部電極パターン23による段差解消のために、内部電極パターン23の周囲にセラミックパターン25を内部電極パターン23と実質的に同一厚みで形成することが好ましい。セラミックパターン25を構成するセラミック成分は、同時焼成での焼成収縮を同じにするという点で前記誘電体粉末を用いることが好ましい。

## 【0060】

(c)工程：次に、内部電極パターン23が形成されたセラミックグリーンシート21を所望枚数重ねて、その上下に内部電極パターン23を形成していないグリーンシート21を複数枚、上下層が同じ枚数になるように重ねて、仮積層体を形成する。仮積層体中に

50



おける内部電極パターン23は、長寸方向に半パターンずつずらしてある。このような積層工法により、切断後の積層体29の端面に内部電極パターン23が交互に露出されるように形成できる。

#### 【0061】

尚、本発明においては、上記したように、セラミックグリーンシート21の主面に内部電極パターン23を予め形成しておいて積層する工法のほかに、セラミックグリーンシート21を一旦下層側の基材に密着させた後に、内部電極パターン23を印刷し、次いで乾燥させた後に、その乾燥された内部電極パターン23上に、内部電極パターン23を印刷していないセラミックグリーンシート21を重ねて、仮密着させ、このようなセラミックグリーンシート21の密着と内部電極パターン23の印刷を逐次行う工法によっても形成

10

#### 【0062】

次に、仮積層体を上記仮積層時の温度圧力よりも高温、高圧の条件にてプレスを行い、セラミックグリーンシート21と内部電極パターン23とが強固に密着された積層体29を形成できる。

#### 【0063】

次に、積層体29を、切断線hに沿って、即ち、積層体29中に形成されたセラミックパターン25の略中央を、内部電極パターン23の長寸方向に対して垂直方向(図3の(c1)、および図3の(c2))に、内部電極パターン23の長寸方向に平行に切断して、内部電極パターン23の端部が露出するようにコンデンサ本体成形体が形成される。一方、内部電極パターン23の最も幅の広い部分においては、サイドマージン部側にはこの内部電極パターン23は露出されていない状態で形成される。

20

#### 【0064】

次に、このコンデンサ本体成形体を、所定の雰囲気下、温度条件で焼成してコンデンサ本体11が形成され、場合によっては、このコンデンサ本体11の稜線部分の面取りを行うとともに、コンデンサ本体11の対向する端面から露出する内部電極層17を露出させるためにバレル研磨を施しても良い。本発明の製法において、脱脂は500 までの温度範囲で、昇温速度が5~20 /h、焼成温度は最高温度が1100~1250 の範囲、脱脂から最高温度までの昇温速度が200~500 /h、最高温度での保持時間が0.5~4時間、最高温度から1000 までの降温速度が200~500 /h、雰囲気が水素窒素、焼成後の熱処理(再酸化処理)最高温度が900~1100 、雰囲気が窒素であることが好ましい。

30

#### 【0065】

次に、このコンデンサ本体11の対向する端部に、外部電極ペーストを塗布して焼付けを行い外部電極13が形成される。また、この外部電極13の表面には実装性を高めるためにメッキ膜が形成される。

#### 【実施例】

#### 【0066】

積層セラミックコンデンサを以下のようにして作製した。用いる原料粉末の種類、平均粒径、添加量、焼成温度を表1に示した。ここではチタン酸バリウム粉末(BT粉末)とチタン酸バリウム・カルシウム粉末(BCT粉末)に、Mg、Y、Mnを被覆したものと被覆しないで前記粉末と混合したものをを用いた。BCT粉末としては、Ba<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>のものをを用いた。

40

チタン酸バリウム粉末(BT粉末)とチタン酸バリウム・カルシウム粉末(BCT粉末)の平均粒径はともに0.25μmものとした。BT粉末とBCT粉末とを混合するに当たっては、BT粉末とBCT粉末とを等モル量混合し、Mg、MnおよびYの被覆量はBT粉末とBCT粉末を100質量部として調製した。また、BT粉末およびBCT粉末のA/Bサイト比は1.003のものをを用いた。また、BT粉末およびBCT粉末の粒径は主体が0.2~0.4μmのものをを用いた。また、ガラス粉末の組成はSiO<sub>2</sub>=50、BaO=20、CaO=20、Li<sub>2</sub>O=10(モル%)とした。

50

## 【0067】

上記粉末を直径5mmのジルコニアボールを用いて、溶媒としてトルエンとアルコールとの混合溶媒を添加し湿式混合した。次に、湿式混合した粉末にポリビニルブチラール樹脂およびトルエンとアルコールの混合溶媒を添加し、同じく直径5mmのジルコニアボールを用いて湿式混合しセラミックスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚み3 $\mu$ mのセラミックグリーンシート21を作製した。

## 【0068】

次に、このセラミックグリーンシート21の上面にNiを主成分とする矩形の内部電極パターン23を複数形成した。内部電極パターン23に用いた導体ペーストは、Ni粉末は平均粒径0.3 $\mu$ mのものを、共材としてグリーンシート21に用いたBT粉末をNi粉末100質量部に対して30質量部添加した。

10

## 【0069】

次に、内部電極パターン23を印刷したセラミックグリーンシート21を360枚積層し、その上下面に内部電極パターン23を印刷していないセラミックグリーンシート21をそれぞれ20枚積層し、プレス機を用いて温度60 $^{\circ}$ C、圧力 $1 \times 10^7$ Pa、時間10分の条件で一括積層し、所定の寸法に切断した。

## 【0070】

次に、積層成形体を10 $^{\circ}$ C/hの昇温速度で大気中で300 $^{\circ}$ C/hにて脱バインダ処理を行い、500 $^{\circ}$ Cからの昇温速度が300 $^{\circ}$ C/hの昇温速度で、水素-窒素中、1150 $^{\circ}$ C~1200 $^{\circ}$ Cで2時間焼成し、続いて300 $^{\circ}$ C/hの降温速度で1000 $^{\circ}$ Cまで冷却し、窒素雰囲気中1000 $^{\circ}$ Cで4時間再酸化処理をし、300 $^{\circ}$ C/hの降温速度で冷却し、コンデンサ本体11を作製した。このコンデンサ本体11の大きさは2 $\times$ 1.3 $\times$ 1.3mm<sup>3</sup>、誘電体層15の厚みは2 $\mu$ mであった。

20

## 【0071】

次に、焼成した電子部品本体をバレル研磨した後、電子部品本体の両端部にCu粉末とガラスを含んだ外部電極ペーストを塗布し、850 $^{\circ}$ Cで焼き付けを行い外部電極13を形成した。その後、電解バレル機を用いて、この外部電極13の表面に、順にNiメッキ及びSnメッキを行い、積層セラミックコンデンサを作製した。

## 【0072】

比較例として、酸化ジルコニウム粉末を添加しないもの、酸化ジルコニウムの量を本発明の範囲外の量としたもの、そしてMg、YおよびMnをチタン酸バリウム系粉末に被覆せず、チタン酸バリウム系粉末とMg、YおよびMnの酸化物とを一括混合したものを調製して、上記と同様の製法によって積層セラミックコンデンサを作製した。

30

## 【0073】

次に、これらの積層セラミックコンデンサについて以下の評価を行った。結晶粒子1中に存在する元素の濃度比は電子顕微鏡に備えてある分析装置(EPM A)によってカウント比として求めた。この場合、結晶粒子1を表面側5から中央部にかけて走査しながら元素の存在状態を検出し、その結晶粒子1の表面側5の元素濃度は表面から2~5nmだけ内部の濃度値を表面側5の濃度とした。濃度比を評価した結晶粒子1は誘電体磁器から任意に3個選択して評価した。BT結晶粒子とBCT結晶粒子とを複合化し誘電体磁器では両結晶粒子1の平均値である。

40

## 【0074】

静電容量および比誘電率ならびに比誘電率の温度特性は、周波数1.0kHz、測定電圧0.5Vrmsの測定条件で行った。比誘電率は、静電容量と内部電極層17の有効面積、誘電体層15の厚みから算出した。

## 【0075】

高温負荷試験は、温度125 $^{\circ}$ C、電圧9.45V、1000時間までの評価(MTTF)を行った。試料数は30個とした。

## 【0076】

また、積層セラミックコンデンサの信頼性評価として、交流インピーダンス法による粒

50

界層評価を行った。この交流インピーダンス測定を用いた誘電体層 15 中の粒界の抵抗評価は、積層セラミックコンデンサを、誘電体層 15 を構成するペロブスカイト型チタン酸バリウム結晶粒子が示すキュリー温度よりも 1.5 倍高い温度、および、前記積層セラミックコンデンサの定格電圧の 1/3 以上の電圧、の高温負荷雰囲気中に放置した。そして、前記条件の高温負荷雰囲気に放置する前と後において同じ条件にて交流インピーダンス測定（コールコールプロット）での前記誘電体層 15 中の粒界層 19 の抵抗減少率を測定した。

【0077】

また、誘電体層 15 を構成する B T 型結晶粒子と B C T 型結晶粒子の平均粒径は上述の画像解析装置（Macview）を用いて求めた。試料は研磨面をエッチングしたものを  
10  
用いた。それらの平均値と D90（小径から大径にかけての 90% 累積値）を求めた。

【0078】

C a 濃度については透過電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析装置（EDS）を用いて中心部近傍の任意の場所を分析した。その際、C a 濃度が 0.4 原子% よりも高いもの（小数点 2 位四捨五入）に関して C a 濃度の高い誘電体粒子とした。この分析は主結晶粒子 100 ~ 150 個について行った。

【0079】

結果を表 1、2 に示す。

【 表 1 】

試料No.	BT粉末			BCT粉末			ガラス粉末			BaCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	焼成温度 ℃
	被覆 あり・なし	添加量		被覆 あり・なし	添加量		平均粒径 μm	添加量 質量部	アルミナ 含有量 質量%			
		Mg 質量部	Y 質量部		Mn 質量部	Mn 質量部						
*1	被覆あり	0.022	0.122	0.023	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0	1155 1170 1185 1200
2	被覆あり	0.022	0.122	0.023	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.04	1155 1170 1185 1200
3	被覆あり	0.022	0.122	0.023	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.06	1155 1170 1185 1200
4	被覆あり	0.022	0.122	0.023	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.1	1155 1170 1185 1200
5	被覆あり	0.022	0.122	0.023	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.2	1155 1170 1185 1200
*6	被覆あり	0.022	0.122	0.023	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.25	1155 1170 1185 1200
7	被覆あり	0.087	0.492	0.092	0	0	0	0.5	1.2	0.08	0.1	1155 1170 1185 1200
8	被覆なし	0	0	0	0.087	0.492	0.092	0.5	1.2	0.08	0.1	1155 1170 1185 1200
*9	被覆なし	0.022	0.122	0.023	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.1	1155 1170 1185 1200

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

【 測 2 】

試料 No.	Yの結晶粒子の中央部に對する表面側の濃度比	焼成後の結晶粒子(BT, BCT)の平均粒径 $\mu\text{m}$	焼成後の結晶粒子(BT, BCT)の粒径(D90) $\mu\text{m}$	A/Bサイト比(A:Ba, Ca, B:T)	静電容量 $\mu\text{F}$	比誘電率	125°Cにおける静電容量の温度変化率 %	X7R規格満足判定	BDV V	初期不良発生時間(125°C×9.45V) 時間	(125°C, 9.45V, 1000時間) 不良の有無	交流インピーダンス法による粒界層評価高温負荷処理前後の抵抗率変化 %
*1	2	0.25	0.42	1.005	9.4	3500	-13.9	○	165	3699	無し	-0.3
	2	0.25	0.42		9.4	3500	-13.7	○	157	3393	無し	-0.3
	2.1	0.26	0.44		9.3	3550	-13.7	○	157	2720	無し	-0.4
	2.2	0.26	0.44		9.3	3600	-13.6	○	158	1863	無し	-0.4
2	2	0.26	0.43	1.005	9.6	3580	-14.6	○	163	3630	無し	-0.4
	2	0.26	0.43		9.5	3590	-14.4	○	157	3400	無し	-0.4
	2.1	0.27	0.45		9.6	3650	-14.3	○	157	2680	無し	-0.5
	2.2	0.27	0.44		9.4	3640	-14.3	○	156	1850	無し	-0.5
3	2	0.26	0.43	1.005	9.7	3600	-14.4	○	164	3640	無し	-0.3
	2	0.27	0.43		9.7	3600	-14.4	○	157	3410	無し	-0.4
	2.1	0.27	0.45		9.6	3640	-14.1	○	157	2680	無し	-0.4
	2.2	0.27	0.44		9.5	3660	-14.0	○	155	1880	無し	-0.4
4	2	0.26	0.43	1.005	9.8	3640	-14.0	○	165	3700	無し	-0.3
	2	0.26	0.44		9.8	3640	-13.8	○	158	3392	無し	-0.3
	2.1	0.28	0.45		9.5	3690	-13.8	○	158	2700	無し	-0.4
	2.2	0.27	0.44		9.5	3690	-13.7	○	159	1880	無し	-0.4
5	2	0.25	0.42	1.005	9.8	3660	-14.2	○	164	3655	無し	-0.3
	2	0.26	0.42		9.7	3670	-14.3	○	157	3299	無し	-0.4
	2.1	0.26	0.43		9.6	3700	-14.1	○	156	2688	無し	-0.4
	2.2	0.26	0.43		9.5	3700	-14.0	○	158	1890	無し	-0.4
*6	2	0.26	0.43	1.005	9.8	3670	-15.9	×	159	3490	無し	-0.3
	2	0.27	0.44		9.7	3680	-15.7	×	158	3290	無し	-0.3
	2.1	0.28	0.45		9.7	3730	-15.8	×	155	2490	無し	-0.4
	2.2	0.27	0.45		9.6	3740	-15.6	×	155	1720	無し	-0.4
7	1.9	0.28	0.48	1.005	9.8	3640	-14.2	○	165	3510	無し	-0.5
	1.9	0.29	0.49		9.9	3660	-14	○	164	3310	無し	-0.5
	2	0.31	0.5		9.6	3690	-13.9	○	160	2520	無し	-0.6
	2.1	0.31	0.5		9.5	3690	-13.7	○	159	1740	無し	-0.6
8	2.1	0.28	0.46	1.005	9.8	3640	-14.1	○	166	3530	無し	-0.5
	2.1	0.29	0.47		9.8	3640	-13.9	○	165	3340	無し	-0.5
	2.2	0.3	0.49		9.6	3710	-13.8	○	160	2550	無し	-0.6
	2.2	0.3	0.49		9.5	3690	-13.7	○	159	1780	無し	-0.6
*9	1.2	0.3	0.51	1.003	9.4	3510	-16	×	160	3500	無し	-0.7
	1.2	0.3	0.52		9.4	3530	-15.8	×	159	3290	無し	-0.7
	1.3	0.31	0.53		9.3	3590	-15.8	×	160	2510	無し	-0.8
	1.4	0.32	0.54		9.3	3620	-15.7	×	158	1720	無し	-1

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【 0 0 8 1 】

表 1、2 の結果から明らかなように、チタン酸バリウム系の結晶粒子 1 に Mg、Y、Mn を被覆させたチタン酸バリウム系粉末を用いて作製した試料は結晶粒子 1 の内部よりも表面（粒界）付近に Y が略 2 倍以上の比率で存在していた。

【 0 0 8 2 】

そして酸化ジルコニウムを添加した試料 No. 2 ~ 8 では、チタン酸バリウム系の結晶粒子 1 に Mg、Y、Mn を被覆しても、酸化ジルコニウムを添加しなかった試料 No. 1 に比較して比誘電率が 3580 以上に高くなり、20 に対する 125 における静電容量の温度変化率も -15% 以内であり、絶縁破壊電圧 (BDV) が 155V 以上、高温負荷試験 (125、9.45V) での耐久時間が 1740 時間以上、交流インピーダンス

法による抵抗変化率が - 0 . 6 % 以下であった。

【 0 0 8 3 】

特に、ともに Mg、Y、Mn を被覆した BT 粉末および BCT 粉末を用いて、チタン酸バリウム系の結晶粒子 1 として Ca 濃度が 0 . 2 原子% 以下の第 1 結晶粒子 1 a と、Ca 濃度が 0 . 4 原子% 以上の第 2 結晶粒子 1 b とを複合化させた誘電体磁器 ( 試料 No . 2 ~ 5 ) では、比誘電率が高いばかりでなく、焼成温度が変化しても比誘電率の温度特性も X7R 特性を維持し、交流インピーダンス法による抵抗変化率が - 0 . 5 % 以下であり高信頼性を有していた。

【 0 0 8 4 】

一方、チタン酸バリウム系の結晶粒子 1 に Mg、Y、Mn の被覆しても酸化ジルコニウムを添加しなかった試料 No . 1 では、本発明の試料に比較して比誘電率が低かった。

【 0 0 8 5 】

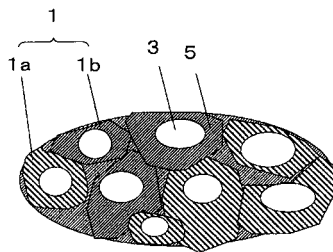
また、酸化ジルコニウムを本発明の規定量よりも多く添加した試料 No . 6 においては、20 に対する 125 における静電容量の温度変化率が - 15 % を超えていた。

【 0 0 8 6 】

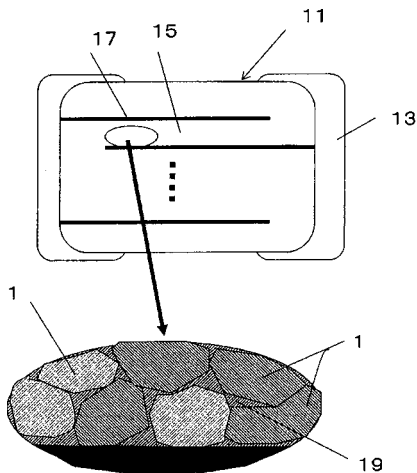
さらに、チタン酸バリウム系の結晶粒子 1 に Mg、Y、Mn の被覆を行うことなく Mg、Y、Mn を酸化物として酸化ジルコニウムとともに一括混合した試料 No . 9 については、Y の結晶粒子 1 の中央部に対する表面側 5 の濃度比が 2 よりも小さくなり、静電容量の温度変化率が - 15 % を超えていた。

10

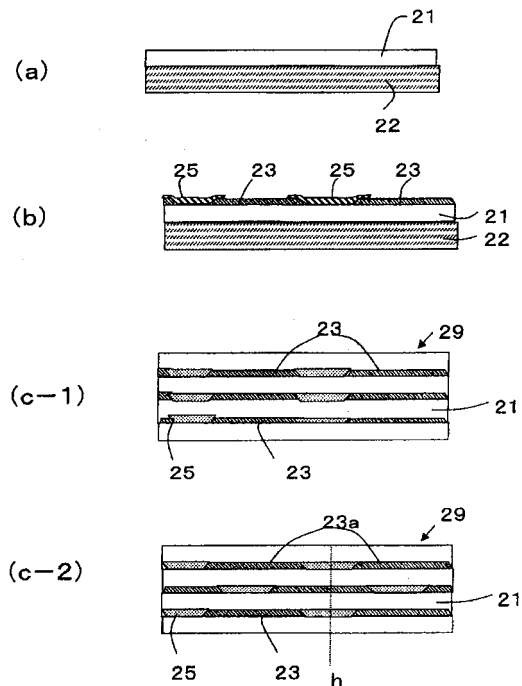
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005 - 187218 (JP, A)  
特開2003 - 146744 (JP, A)  
特開2002 - 293617 (JP, A)  
特開2002 - 265260 (JP, A)  
特開2005 - 022890 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C04B 35/46-35/478  
H01B 3/12  
H01G 4/12  
H01G 4/30