

(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
2023年4月6日(06.04.2023)



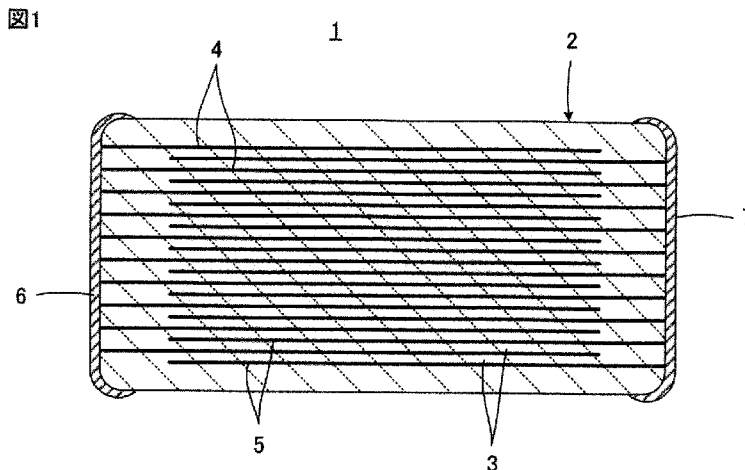
(10) 国際公開番号

WO 2023/053676 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01) 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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027954 (74) 代理人: 小柴 雅昭 (KOSHIBA, Masaaki); 〒6310024 奈良県奈良市百楽園三丁目13番8号 小柴特許事務所 Nara (JP).
- (22) 国際出願日: 2022年7月16日(16.07.2022)
- (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 2021-160232 2021年9月30日(30.09.2021) 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: 大原隆志(OHARA, Takashi); 〒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). 大西英靖(ONISHI, Hideyasu); 〒6178555 京都府
- (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE

(54) 発明の名称: 導電性ペースト



(57) Abstract: Provided is a conductive paste for internal electrodes that makes it possible to maintain relatively high coverage, even if internal electrodes of a multilayer ceramic capacitor are thinned. This conductive paste for forming internal electrodes (4, 5) of a multilayer ceramic capacitor (1) manufactured through a firing process contains a conductive metal powder, a ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder. At least a portion of the ceramic powder is made of an ABO_3 type oxide of a specific ion radius, in which the ratio of the ion radius at the 6-position of the element at the A site in ABO_3 relative to the ion radius at the 6-position of a metal element included in the conductive metal powder is 0.97-1.04. When the conductive metal powder includes nickel, the ABO_3 type oxide of the specific ion radius is preferably at least one selected from $NiTiO_3$, $MgTiO_3$, and $MnTiO_3$.



WO 2023/053676 A1

(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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 積層セラミックコンデンサの内部電極が薄層化されても、カバレッジを比較的高く維持できる、内部電極用の導電性ペーストを提供する。焼成工程を経て製造される積層セラミックコンデンサ(1)の内部電極(4, 5)を形成するための導電性ペーストであって、導電性金属粉末、セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダを含み、セラミック粉末の少なくとも一部は、導電性金属粉末に含まれる金属元素の6配位でのイオン半径に対する、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径の比率が0.97以上かつ1.04以下となる、特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物からなる粉末である。好ましくは、導電性金属粉末がニッケルを含むとき、特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物は、 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ から選ばれる少なくとも1種である。

明 細 書

発明の名称：導電性ペースト

技術分野

[0001] この発明は、導電性ペーストに関するもので、特に、積層セラミックコンデンサの内部電極形成用の導電性ペーストに関するものである。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサは、通常、セラミックからなる積層された複数の誘電体層と、誘電体層間の複数の界面に沿ってそれぞれ配置された複数の内部電極と、を有する、積層体と、積層体の外表面に設けられ、内部電極と電氣的に接続された、複数の外部電極と、を備える。内部電極は、積層体の積層方向に交互に配置された複数の第1内部電極と複数の第2内部電極とを備え、外部電極は、第1内部電極と電氣的に接続された第1外部電極と、前記第2内部電極と電氣的に接続された第2外部電極と、を備える。

[0003] このような構造の積層セラミックコンデンサの小型かつ大容量化を図るためには、誘電体層および内部電極を薄層化するとともに、内部電極のカバレッジ（電極連続性）を高めることが求められる。一般に、積層セラミックコンデンサの製造に際しての焼成工程において、誘電体層を構成するセラミックが焼結する温度より、内部電極となるべき導電性ペースト膜に含まれる導電性金属粒子が焼結する温度の方が低いため、内部電極に含まれる金属粒子が先に焼結する。このことは、内部電極のカバレッジを低下させる原因となる。特に、たとえば厚み1 μ m以下というように薄層化された内部電極にあっては、カバレッジが低下しやすく、このようなカバレッジの低下によって、大容量化が阻害されやすいという課題がある。

[0004] そこで、薄層化された内部電極を高いカバレッジをもって形成するには、積層セラミックコンデンサの製造に際しての焼成工程において、内部電極となるべき導電性ペースト膜に含まれる導電性金属粒子が焼結する温度をより高くする必要がある。これによって、内部電極となるべき導電性ペースト膜

に含まれる金属粒子が焼結する温度を、誘電体層を構成するセラミックが焼結を開始する温度に近づけることができ、内部電極と誘電体層との間で焼結時の収縮タイミングを近づけることができる。その結果、内部電極のカバレッジが高くなり、大容量化を実現できる。

[0005] 上述した方法により、内部電極のカバレッジを高くし、大容量化を実現するため、たとえば特許文献1（特開2016-31807号公報）の段落0004等に記載されるように、内部電極形成用の導電性ペーストに、誘電体層を構成するセラミックの組成に類似した組成のセラミック材料、すなわち共材を添加することが知られている。共材を添加することにより、内部電極となるべき導電性ペースト膜に含まれる金属粒子の焼結タイミングをより高温側にシフトすることができ、導電性ペースト膜に含まれる金属粒子が焼結する温度を、誘電体層を構成するセラミックが焼結する温度に近づけることができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2016-31807号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、内部電極形成用の導電性ペーストに共材をたとえ添加しても、導電性ペーストに含まれる金属粒子が焼結する温度は、誘電体層を構成するセラミックが焼結する温度より、なお低いことは否めず、さらなる改善が望まれる。特に、たとえば厚み1 μm 以下というように薄層化された内部電極に関しては、大容量化を阻害するカバレッジの低下の問題に対する有効な解決策が強く求められる。

[0008] そこで、この発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであって、内部電極が薄層化されても、カバレッジを比較的高く維持できる、内部電極形成用の導電性ペースト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] この発明は、導電性金属粉末、セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダを含む、積層セラミックコンデンサの内部電極形成用の導電性ペーストであって、上述した技術的課題を解決するため、セラミック粉末の少なくとも一部は、導電性金属粉末に含まれる金属元素の6配位でのイオン半径に対する、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径の比率が0.97以上かつ1.04以下となる、特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物からなる粉末であることを特徴としている。

発明の効果

[0010] この発明に係る導電性ペーストによって積層セラミックコンデンサの内部電極を形成すれば、内部電極のカバレッジを高めることができる。したがって、内部電極が薄層化されても、内部電極のカバレッジが高く維持され、積層セラミックコンデンサの大容量化が阻害されないようにすることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]この発明に係る導電性ペーストが適用される積層セラミックコンデンサ1を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 図1を参照して、この発明に係る導電性ペーストが適用される積層セラミックコンデンサ1の構造について説明する。

[0013] 積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、セラミックからなる積層された複数の誘電体層3と、複数の誘電体層3間の界面に沿って配置された複数の内部電極4および5と、を備えている。内部電極4および5は、積層体3の積層方向に交互に配置された複数の第1内部電極4と複数の第2内部電極5とに分類される。積層体2の外表面、より具体的には、相対向する各端面には、第1外部電極6および第2外部電極7がそれぞれ設けられる。第1外部電極6は、第1内部電極4と電氣的に接続され

、第2外部電極7は、第2内部電極5と電氣的に接続される。

[0014] 誘電体層3は、たとえば、 ABO_3 (Aは、Ba、CaおよびSrのうちの少なくとも1種であり、Bは、TiおよびZrのうちの少なくとも一方である。)を主成分とするセラミックからなる。また、セラミックは、上記 ABO_3 を主成分とし、さらに、Mn、Mg、Si、Y、DyおよびGdのうち少なくとも1種を副成分として含んでいてもよい。

[0015] 内部電極4および5は、導電成分として、Niを含むことが好ましい。さらに、特徴的な組成として、内部電極4および5は、 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ から選ばれる少なくとも1種を含む。 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ は、イルミナイト結晶構造を有している。

[0016] なお、後述する実験例からわかるように、好ましい実施形態では、誘電体層3は、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ および $CaZrO_3$ から選ばれる少なくとも1種を主成分とするセラミックからなり、内部電極4および5は、ニッケルを導電成分として含み、セラミック材料として、 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ から選ばれる少なくとも1種を含むとともに、必要に応じて、誘電体層3に含まれる $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ および $CaZrO_3$ から選ばれる少なくとも1種をさらに含んでいる。

[0017] 外部電極6および7は、たとえば、AgまたはCuを導電成分の主成分とする導電性ペーストを積層体2の端面に塗布し、これを焼き付けることによって形成される。必要に応じて、焼付けによって形成された上記厚膜上に、たとえば、Niめっきおよびその上にSnめっきが施されてもよい。

[0018] 積層セラミックコンデンサ1は、たとえば、次のような工程を経て製造される。まず、上記のような組成となるセラミックの原料粉末を含むセラミックスラリーを作製する。次いで、セラミックスラリーに適宜のシート成形法を適用して、セラミックグリーンシートを成形する。次いで、複数のセラミックグリーンシートのうち所定のセラミックグリーンシート上に、内部電極4および5の各々となるべき導電性ペーストを印刷等で塗布する。次いで、複数のセラミックグリーンシートを積層した後に圧着して、生の積層体を得

る。次いで、生の積層体を焼成する。この焼成する工程で、セラミックグリーンシートが誘電体層3となる。その後、積層体3の端面に外部電極6および7を形成する。

[0019] 上述した積層セラミックコンデンサ1の製造に際して用いられる内部電極4および5となるべき導電性ペーストは、好ましくは、以下のように作製される。

[0020] 導電性ペーストの作製にあたっては、セラミック粉末、有機溶剤および分散剤を含むセラミック粉末スラリーを準備する第1工程と、導電性金属粉末、有機溶剤および分散剤を含む金属粉末スラリーを準備する第2工程と、有機樹脂成分および有機溶剤を含む有機ビヒクルを準備する第3工程と、上記セラミック粉末スラリー、金属粉末スラリーおよび有機ビヒクルを混合する第4工程とが実施される。

[0021] より詳細には、第1工程では、セラミック粉末および分散剤を有機溶剤に混合することによって、セラミック粉末スラリーが作製される。

[0022] 上記セラミック粉末としては、たとえば、 ABO_3 酸化物としての $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ から選ばれる少なくとも1種からなるものが用いられ、さらに、これに加えて、共材としての $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ および $CaZrO_3$ から選ばれる少なくとも1種からなるものが用いられることがある。

[0023] 後述する第2工程で作製される金属粉末スラリーに含まれる導電性金属粉末がニッケルを含むとき、上述の ABO_3 酸化物としての $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ は、ニッケル元素の6配位でのイオン半径に対する、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径の比率が0.97以上かつ1.04以下となる、特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物となる。

[0024] ABO_3 酸化物としての $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ から選ばれる少なくとも1種からなるセラミック粉末によれば、焼成時において、第2工程で作製される金属粉末スラリーに含まれる導電性金属粉末との間

で生じ得る反応を抑えることができる。セラミック粉末は、上記 ABO_3 酸化物を主成分とし、さらに、Mn、Mg、Si、Y、DyおよびGdの少なくとも1種を副成分として含んでいてもよい。このような副成分を含んでいる場合、セラミック粒子の粒成長が抑制され、金属粒子の焼結を効果的に抑制することができることがある。

[0025] 第1工程でセラミック粉末に混合される分散剤としては、たとえば、アニオン系高分子分散剤を用いることができ、有機溶剤としては、たとえば、ジヒドロターピネオールを用いることができる。

[0026] 第2工程では、導電性金属粉末および分散剤を有機溶剤に混合することによって、金属粉末スラリーが作製される。導電性金属粉末としては、たとえば、金属ニッケルまたはその合金からなる粉末が用いられる。第2工程で用いられる分散剤および有機溶剤としては、第1工程で用いられるものと同様のものを用いることができる。

[0027] 第3工程では、有機樹脂成分を有機溶剤に混合することによって、有機ビヒクルが作製される。有機樹脂成分としては、たとえば、エチルセルロース樹脂を用いることができる。第3工程で用いられる有機溶剤についても、第1工程で用いられるものと同様のものを用いることができる。

[0028] 第4工程では、上述したセラミック粉末スラリー、金属粉末スラリーおよび有機ビヒクルが混合される。これによって、内部電極4および5となるべき導電性ペーストが得られる。この導電性ペーストは、セラミック粉末スラリーを含み、セラミック粉末スラリーは、前述したように、特定イオン半径の ABO_3 酸化物としての $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ から選ばれる少なくとも1種からなるセラミック粉末を含むので、焼成工程を経て製造された積層セラミックコンデンサ1に備える内部電極4および5は、 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ から選ばれる少なくとも1種を含むことになる。

[0029] [実験例]

次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明

する。

[0030] この実験例では、内部電極形成用導電性ペーストに含まれる導電性金属粉末として、ニッケル粉末を用意した。

[0031] 他方、内部電極形成用導電性ペーストに含まれるセラミック粉末を構成する特定イオン半径の ABO_3 酸化物として、 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ に加えて、 $CuTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ および $SrTiO_3$ を用意した。表1には、これら ABO_3 酸化物について、「結晶構造」、「配位数」、「Aサイト元素」および「イオン半径」が示されている。なお、Ba、CaおよびSrは、元のペロブスカイト構造のときには12配位であるが、Ba、CaおよびSrについても、イルメナイト構造の6配位の元素(Ni, Mg, Mn)のサイトに固溶していくときには6配位であるため、表1の「イオン半径」は、6配位での値を示している。

[0032] [表1]

表1

ABO_3 酸化物	結晶 構造	配位数	Aサイト 元素	イオン半径 [Å]
$NiTiO_3$	イルミネイト	6	Ni	0.69
$MgTiO_3$	イルミネイト	6	Mg	0.72
$MnTiO_3$	イルミネイト	6	Mn	0.67
$CuTiO_3$	イルミネイト	6	Cu	0.73
$BaTiO_3$	ペロブスカイト	12	Ba	1.35
$CaZrO_3$	ペロブスカイト	12	Ca	1.00
$SrTiO_3$	ペロブスカイト	12	Sr	1.18

[0033] 以下に、誘電体層を構成するセラミック原料を変えて実施した実験例1、実験例2および実験例3について説明する。

[0034] (実験例1) 誘電体層を構成するセラミックの主成分： $BaTiO_3$

1. 誘電体層を構成する $BaTiO_3$ 系セラミック原料の作製

出発原料として、主成分の $BaCO_3$ および TiO_2 の各粉末を秤量し、ボールミルにより72時間混合した後、トップ温度1000℃で2時間熱処理し、熱処理粉末を得た。他方、副成分として、 MnO 、 Dy_2O_3 、 MgO 、

SiO₂およびBaCO₃の各粉末を用意し、上記熱処理粉末に対し、副成分粉末が、100BaTiO₃+0.5Mn+1.0Dy+1.0Mg+1.0Si+2.0Baの組成比となるように秤量し、これら副成分粉末を上記熱処理粉末に加えてボールミルにより24時間混合した後、乾燥させ、BaTiO₃系セラミック原料粉末を得た。

[0035] 2. 内部電極形成用導電性ペーストの作製

後掲の表2に示す「ABO₃酸化物」の粉末と上記誘電体層のためのBaTiO₃系セラミック原料粉末とを、内部電極形成用導電性ペーストに含まれるセラミック粉末として用いた。

[0036] これら「ABO₃酸化物」の粉末とBaTiO₃系セラミック原料粉末とを表2に示す「添加比率」となるように秤量し、これら粉末と、有機溶剤としてのジヒドロターピネオールと、分散剤としてのアニオン系高分子分散剤とを、無媒体攪拌式ミルで予備混合した後、媒体攪拌式ミルで分散処理し、セラミック粉末スラリーを作製した（第1工程）。

[0037] 他方、導電性金属粉末としてのニッケル粉末と、有機溶剤としてのジヒドロターピネオールと、分散剤としてのアニオン系高分子分散剤とを、3本ロールミルで分散処理し、金属粉末スラリーを作製した（第2工程）。

[0038] さらに、有機樹脂成分としてのエチルセルロース樹脂と、有機溶剤であるジヒドロターピネオールとを混合して、有機ビヒクルを得た（第3工程）。

[0039] その後、上記有機ビヒクルに、上記金属粉末スラリーと上記セラミック粉末スラリーとを加えて、混合・分散処理し、内部電極形成用導電性ペーストを作製した（第4工程）。

[0040] 表2には、内部電極に含まれるべきニッケルの6配位でのイオン半径に対する、Aサイト元素の6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比（Aサイト元素／金属ニッケル）」が示されている。なお、試料8については、Niの6配位でのイオン半径（0.69Å）に対する、Baの表1に示した6配位でのイオン半径（1.35Å）の比率が示されている。

[0041] 3. 積層セラミックコンデンサの作製

上記1で作製されたBaTiO₃系セラミック原料粉末を含むセラミックスラリーを作製し、次いで、セラミックスラリーにドクターブレード法を適用して、セラミックグリーンシートを成形した。次いで、複数のセラミックグリーンシートのうち所定のセラミックグリーンシート上に、上記2で作製された内部電極形成用導電性ペーストをスクリーン印刷により塗布した。次いで、複数のセラミックグリーンシートを積層した後に圧着して、生の積層体を得た。次いで、生の積層体を焼成した。その後、焼結した積層体の端面に外部電極を形成し、試料となる積層セラミックコンデンサを作製した。

[0042] 4. 評価

[0043] [表2]

表2

試料	ABO ₃ 酸化物	添加比率〔体積%〕		イオン半径比 (Aサイト元素 /金属ニッケル)	カバレッジ 〔%〕	評価
		ABO ₃ 酸化物	BaTiO ₃			
1	NiTiO ₃	100	0	1.00	85	○
2	MgTiO ₃	100	0	1.04	85	○
3	MnTiO ₃	100	0	0.97	84	○
4	CuTiO ₃	100	0	1.06	75	×
5	NiTiO ₃	10	90	1.00	85	○
6	MgTiO ₃	10	90	1.04	85	○
7	MnTiO ₃	10	90	0.97	84	○
8	—	—	100	1.96	74	×

[0044] 試料となる積層セラミックコンデンサに備える積層体の高さ方向における中央部に位置する内部電極と誘電体層とを電界剥離により互いに引き剥がした。

[0045] 次に、露出した内部電極の中央部（幅方向での1/2かつ長さ方向での1/2の位置）付近を、顕微鏡を用いて倍率100倍で観察した。そして、得られた画像を解析することにより、露出した部分における内部電極としての導体膜が占める面積の割合を表2に示した「カバレッジ」として求めた。「カバレッジ」が80%以上のものを良好と判定し、「評価」の欄に「○」を

記入し、「カバレッジ」が80%より低いものを不良と判定し、「評価」の欄に「×」を記入した。

[0046] 5. 考察

表2の試料1～3および5～7は、「評価」が「○」である。これら試料1～3および5～7では、内部電極が ABO_3 酸化物として $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ のいずれかを含んでいる。また、内部電極は、導電成分として、ニッケルを含んでいる。

[0047] ここで、イオン半径について注目すると、まず、表1の「 $NiTiO_3$ 」の項に示すように、ニッケルの6配位でのイオン半径は0.69 Åである。他方、試料1～3および5～7における内部電極に含まれる ABO_3 酸化物として $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ の各々のAサイトの元素の6配位でのイオン半径は、表1に示すように、それぞれ、0.69 Å、0.72 Åおよび0.67 Åである。

[0048] 「○」と評価された試料1～3および5～7では、導電性金属粒子に含まれる金属元素の6配位でのイオン半径に対する、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が0.97以上かつ1.04以下である。

[0049] このように、試料1～3および5～7における ABO_3 酸化物としての $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ は、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径が、内部電極に含まれるべき導電性金属としてのニッケルの6配位でのイオン半径に等しいか、近いので、内部電極中のニッケルとのエネルギー差が0か、小さくなるため、内部電極部分から吐き出されずに残り、内部電極の耐熱性を向上させるように作用する。その結果、試料1～3および5～7では、カバレッジが84%以上と高くなったものと推測される。

[0050] また、試料5～7のように、 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ の添加比率は、必ずしも100%ではなく、10%以上であれば、 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ のいずれをも含まない場合に比べて、カ

バレージ向上の効果が認められた。なお、実験例1では、 NiTiO_3 、 MgTiO_3 および MnTiO_3 の添加比率が10%である試料5~7のカバレージは、添加比率が100%である試料1~3のカバレージと等しい値を示していることにも注目される。

[0051] これらに対して、「×」と評価された試料4では、 ABO_3 酸化物として、 CuTiO_3 が用いられ、 ABO_3 におけるAサイトの元素であるCuの6配位でのイオン半径は、表1に示すように、0.73 Åである。したがって、ニッケルの6配位でのイオン半径に対する、Cuの6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が1.06である。すなわち、「イオン半径比」は0.97以上かつ1.04以下の範囲から外れ、カバレージが75%と低くなった。

[0052] また、同じく「×」と評価された試料8では、共材としての BaTiO_3 のみが内部電極中に添加されている。この場合、ペロブスカイト構造の ABO_3 におけるAサイトの元素であるBaは12配位であるが、イルミナイト構造のAサイトに固溶する際はイルミナイト構造のAサイトの配位数である6配位でのイオン半径で比較する必要がある、Baの6配位でのイオン半径は、表1に示すように、1.35 Åである。したがって、ニッケルの6配位でのイオン半径に対する、Baの6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が1.96である。よって、「イオン半径比」は0.97以上かつ1.04以下の範囲から外れ、カバレージが74%と低くなった。

[0053] これら試料4および8では、「イオン半径比」は0.97以上かつ1.04以下の範囲から外れ、それぞれ、 CuTiO_3 および BaTiO_3 が内部電極部分から吐き出されてしまい、内部電極の耐熱性が向上せず、カバレージが低くなったものと推測される。

[0054] (実験例2) 誘電体層を構成するセラミックの主成分： CaZrO_3

1. 誘電体層を構成する CaZrO_3 系セラミック原料の作製

出発原料として、主成分の CaCO_3 および ZrO_2 の各粉末、ならびに副成分の MnO 、 SiO_2 および MgO の各粉末を秤量し、ボールミルにより7

2時間混合した後、トップ温度1000℃で2時間熱処理し、CaZrO₃系セラミック原料粉末を得た。

[0055] 2. 内部電極形成用導電性ペーストの作製

後掲の表3に示す「ABO₃酸化物」の粉末と上記誘電体層のためのCaZrO₃系セラミック原料粉末とを、内部電極形成用導電性ペーストに含まれるセラミック粉末として用いた。

[0056] これら「ABO₃酸化物」の粉末とCaZrO₃系セラミック原料粉末とを表3に示す「添加比率」となるように秤量し、上記実験例1の場合と同様の工程を経て、内部電極形成用導電性ペーストを作製した。

[0057] 表3には、表2の場合と同様、「イオン半径比（Aサイト元素／金属ニッケル）」が示されている。なお、試料18については、Niの6配位でのイオン半径（0.69 Å）に対する、Caの表1に示した6配位でのイオン半径（1.00 Å）の比率が示されている。

[0058] 3. 積層セラミックコンデンサの作製

上記1で作製されたCaZrO₃系セラミック原料粉末を含むセラミックスラリーを作製し、次いで、セラミックスラリーにドクターブレード法を適用して、セラミックグリーンシートを成形した。以後、実験例1の場合と同様の工程を経て、試料となる積層セラミックコンデンサを作製した。

[0059] 4. 評価

[0060]

[表3]

表3

試料	ABO ₃ 酸化物	添加比率〔体積％〕		イオン半径比 (Aサイト元素 /金属ニッケル)	カバレッジ 〔％〕	評価
		ABO ₃ 酸化物	CaZrO ₃			
11	NiTiO ₃	100	0	1.00	84	○
12	MgTiO ₃	100	0	1.04	84	○
13	MnTiO ₃	100	0	0.97	83	○
14	CuTiO ₃	100	0	1.06	75	×
15	NiTiO ₃	10	90	1.00	83	○
16	MgTiO ₃	10	90	1.04	82	○
17	MnTiO ₃	10	90	0.97	81	○
18	—	0	100	1.45	72	×

[0061] 実験例1の場合と同様の手順に従って、表3に示すように、「カバレッジ」を求め、同様に評価した。

[0062] 5. 考察

表3の試料11～13および15～17は、「評価」が「○」である。これら試料11～13および15～17では、内部電極がABO₃酸化物としてNiTiO₃、MgTiO₃およびMnTiO₃のいずれかを含んでいる。また、内部電極は、導電成分として、ニッケルを含んでいる。

[0063] ここで、イオン半径について注目すると、まず、表1の「NiTiO₃」の項に示すように、ニッケルの6配位でのイオン半径は0.69 Åである。他方、試料11～13および15～17における内部電極に含まれるABO₃酸化物としてNiTiO₃、MgTiO₃およびMnTiO₃の各々のAサイトの元素の6配位でのイオン半径は、表1に示すように、それぞれ、0.69 Å、0.72 Åおよび0.67 Åである。

[0064] 「○」と評価された試料11～13および15～17では、導電性金属粒子に含まれる金属元素の6配位でのイオン半径に対する、ABO₃におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が0.97以上かつ1.04以下である。

[0065] このように、試料11～13および15～17におけるABO₃酸化物とし

での NiTiO_3 、 MgTiO_3 および MnTiO_3 は、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径が、内部電極に含まれるべき導電性金属としてのニッケルの6配位でのイオン半径に等しいか、近いので、内部電極中のニッケルとのエネルギー差が0か、小さくなるため、内部電極部分から吐き出されずに残り、内部電極の耐熱性を向上させるように作用し、その結果、試料11~13および15~17では、カバレッジが81%以上と高くなったものと推測される。

[0066] また、試料15~17のように、 NiTiO_3 、 MgTiO_3 および MnTiO_3 の添加比率は、必ずしも100%ではなく、10%以上であれば、 NiTiO_3 、 MgTiO_3 および MnTiO_3 のいずれをも含まない場合に比べて、カバレッジ向上の効果が認められた。

[0067] これらに対して、「×」と評価された試料14では、 ABO_3 酸化物として、 CuTiO_3 が用いられ、 ABO_3 におけるAサイトの元素であるCuの6配位でのイオン半径は、表1に示すように、0.73 Åである。したがって、ニッケルの6配位でのイオン半径に対する、Cuの6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が1.06である。すなわち、「イオン半径比」は0.97以上かつ1.04以下の範囲から外れ、カバレッジが75%と低くなった。

[0068] また、同じく「×」と評価された試料18では、共材としての CaZrO_3 のみが内部電極中に添加されている。この場合、ペロブスカイト構造の ABO_3 におけるAサイトの元素であるCaは12配位であるが、イルミナイト構造のAサイトに固溶する際はイルミナイト構造のAサイトの配位数である6配位でのイオン半径で比較する必要がある、Caの6配位でのイオン半径は、表1に示すように、1.00 Åである。したがって、ニッケルの6配位でのイオン半径に対する、Caの6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が1.45である。よって、「イオン半径比」は0.97以上かつ1.04以下の範囲から外れ、カバレッジが72%と低くなった。

[0069] これら試料14および18では、「イオン半径比」は0.97以上かつ1

、0.4以下の範囲から外れ、それぞれ、 CuTiO_3 および CaZrO_3 が内部電極部分から吐き出されてしまい、内部電極の耐熱性が向上せず、カバレッジが低くなったものと推測される。

[0070] (実験例3) 誘電体層を構成するセラミックの主成分： SrTiO_3

1. 誘電体層を構成する SrTiO_3 系セラミック原料の作製

出発原料として、主成分の SrCO_3 および TiO_2 の各粉末、ならびに副成分の MnO 、 SiO_2 および MgO の各粉末を秤量し、ボールミルにより72時間混合した後、トップ温度1000℃で2時間熱処理し、 SrTiO_3 系セラミック原料粉末を得た。

[0071] 2. 内部電極形成用導電性ペーストの作製

後掲の表4に示す「 ABO_3 酸化物」の粉末と上記誘電体層のための SrTiO_3 系セラミック原料粉末とを、内部電極形成用導電性ペーストに含まれるセラミック粉末として用いた。

[0072] これら「 ABO_3 酸化物」の粉末と SrTiO_3 系セラミック原料粉末とを表4に示す「添加比率」となるように秤量し、上記実験例1の場合と同様の工程を経て、内部電極形成用導電性ペーストを作製した。

[0073] 表4には、表2の場合と同様、「イオン半径比（Aサイト元素／金属ニッケル）」が示されている。なお、試料28については、Niの6配位でのイオン半径（0.69 Å）に対する、Srの表1に示した6配位でのイオン半径（1.18 Å）の比率が示されている。

[0074] 3. 積層セラミックコンデンサの作製

上記1で作製された SrTiO_3 系セラミック原料粉末を含むセラミックスラリーを作製し、次いで、セラミックスラリーにドクターブレード法を適用して、セラミックグリーンシートを成形した。以後、実験例1の場合と同様の工程を経て、試料となる積層セラミックコンデンサを作製した。

[0075] 4. 評価

[0076]

[表4]

表4

試料	ABO ₃ 酸化物	添加比率〔体積%〕		イオン半径比 (Aサイト元素 /金属ニッケル)	カバレッジ 〔%〕	評価
		ABO ₃ 酸化物	SrTiO ₃			
21	NiTiO ₃	100	0	1.00	83	○
22	MgTiO ₃	100	0	1.04	83	○
23	MnTiO ₃	100	0	0.97	82	○
24	CuTiO ₃	100	0	1.06	72	×
25	NiTiO ₃	10	90	1.00	82	○
26	MgTiO ₃	10	90	1.04	82	○
27	MnTiO ₃	10	90	0.97	80	○
28	—	—	100	1.71	70	×

[0077] 実験例1の場合と同様の手順に従って、表4に示すように、「カバレッジ」を求め、同様に評価した。

[0078] 5. 考察

表4の試料21～23および25～27は、「評価」が「○」である。これら試料21～23および25～27では、内部電極がABO₃酸化物としてNiTiO₃、MgTiO₃およびMnTiO₃のいずれかを含んでいる。また、内部電極は、導電成分として、ニッケルを含んでいる。

[0079] ここで、イオン半径について注目すると、まず、表1の「NiTiO₃」の項に示すように、ニッケルの6配位でのイオン半径は0.69 Åである。他方、試料21～23および25～27における内部電極に含まれるABO₃酸化物としてNiTiO₃、MgTiO₃およびMnTiO₃の各々のAサイトの元素の6配位でのイオン半径は、表1に示すように、それぞれ、0.69 Å、0.72 Åおよび0.67 Åである。

[0080] 「○」と評価された試料21～23および25～27では、導電性金属粒子に含まれる金属元素の6配位でのイオン半径に対する、ABO₃におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が0.97以上かつ1.04以下である。

[0081] このように、試料21～23および25～27におけるABO₃酸化物とし

での NiTiO_3 、 MgTiO_3 および MnTiO_3 は、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径が、内部電極に含まれるべき導電性金属としてのニッケルの6配位でのイオン半径に等しいか、近いので、内部電極中のニッケルとのエネルギー差が0か、小さくなるため、内部電極部分から吐き出されずに残り、内部電極の耐熱性を向上させるように作用し、その結果、試料21～23および25～27では、カバレッジが80%以上と高くなったものと推測される。

[0082] また、試料25～27のように、 NiTiO_3 、 MgTiO_3 および MnTiO_3 の添加比率は、必ずしも100%ではなく、10%以上であれば、 NiTiO_3 、 MgTiO_3 および MnTiO_3 のいずれをも含まない場合に比べて、カバレッジ向上の効果が認められた。

[0083] これらに対して、「×」と評価された試料24では、 ABO_3 酸化物として、 CuTiO_3 が用いられ、 ABO_3 におけるAサイトの元素であるCuの6配位でのイオン半径は、表1に示すように、0.73 Åである。したがって、ニッケルの6配位でのイオン半径に対する、Cuの6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が1.06である。すなわち、「イオン半径比」は0.97以上かつ1.04以下の範囲から外れ、カバレッジが72%と低くなった。

[0084] また、同じく「×」と評価された試料28では、共材としての SrTiO_3 のみが内部電極中に添加されている。この場合、ペロブスカイト構造の ABO_3 におけるAサイトの元素であるSrは12配位であるが、イルミナイト構造のAサイトに固溶する際はイルミナイト構造のAサイトの配位数である6配位でのイオン半径で比較する必要がある、Srの6配位でのイオン半径は、表1に示すように、1.18 Åである。したがって、ニッケルの6配位でのイオン半径に対する、Srの6配位でのイオン半径の比率、すなわち、「イオン半径比」が1.71である。よって、「イオン半径比」は0.97以上かつ1.04以下の範囲から外れ、カバレッジが70%と低くなった。

[0085] これら試料24および28では、「イオン半径比」は0.97以上かつ1

、0.4以下の範囲から外れ、それぞれ、 CuTiO_3 および SrTiO_3 が内部電極部分から吐き出されてしまい、内部電極の耐熱性が向上せず、カバレッジが低くなったものと推測される。

[0086] 以上説明した実験例1ないし3では、内部電極形成用導電性ペーストに含まれる導電性金属粉末として、ニッケル粉末を用いた。市販の積層セラミックコンデンサは、多くの場合、内部電極の導電成分としてニッケルを用いているため、内部電極形成用導電性ペーストに含まれる導電性金属粉末として、ニッケル粉末を用いることが設計変更を少なくできる点で有利である。

[0087] しかしながら、導電性金属粉末として、ニッケル粉末以外のものを用いることも可能である。したがって、導電性ペーストに含まれるセラミック粉末の少なくとも一部としての特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物からなる粉末は、 NiTiO_3 、 MgTiO_3 および MnTiO_3 から選ばれる少なくとも1種以外のものであってもよい。すなわち、特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物は、導電性ペーストに含まれる導電性金属粉末に含まれる金属元素の6配位でのイオン半径に対する、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径の比率が0.97以上かつ1.04以下となるものであれば、どのような ABO_3 型の酸化物であってもよい。

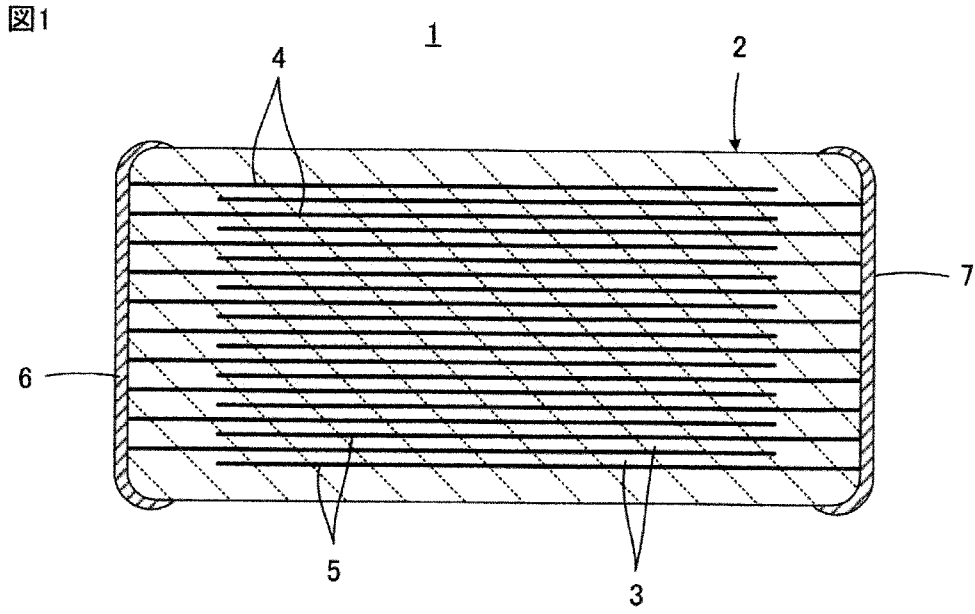
符号の説明

- [0088]
- 1 積層セラミックコンデンサ
 - 2 積層体
 - 3 誘電体層
 - 4, 5 内部電極
 - 6, 7 外部電極

請求の範囲

- [請求項1] 導電性金属粉末、セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダを含む、積層セラミックコンデンサの内部電極形成用の導電性ペーストであって、
- 前記セラミック粉末の少なくとも一部は、前記導電性金属粉末に含まれる金属元素の6配位でのイオン半径に対する、 ABO_3 におけるAサイトの元素の6配位でのイオン半径の比率が0.97以上かつ1.04以下となる、特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物からなる粉末である、導電性ペースト。
- [請求項2] 前記導電性金属粉末は、ニッケルを含む、請求項1に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物は、イルミナイト結晶構造を有する、請求項1または2に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物は、 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ および $MnTiO_3$ から選ばれる少なくとも1種である、請求項3に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記セラミック粉末の10体積%以上が前記特定イオン半径の ABO_3 型の酸化物からなる粉末であり、前記セラミック粉末の残部が $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ および $CaZrO_3$ から選ばれる少なくとも1種を主成分とする粉末である、請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性ペースト。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01B 1/22</i> (2006.01)i; <i>H01G 4/30</i> (2006.01)i FI: H01G4/30 516; H01B1/22 A		
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) H01B1/22; H01G4/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	JP 9-69467 A (KYOCERA CORP) 11 March 1997 (1997-03-11) paragraphs [0024], [0028]-[0030], [0034], [0047]-[0048], [0050], fig. 1	1, 3, 4
Y		1-5
Y	JP 2000-232032 A (TDK CORP) 22 August 2000 (2000-08-22) paragraphs [0016], [0019]-[0021], [0025]-[0029], [0031]-[0032]	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 05 October 2022		Date of mailing of the international search report 18 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/027954

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 9-69467 A	11 March 1997	(Family: none)	
JP 2000-232032 A	22 August 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/22(2006.01)i; H01G 4/30(2006.01)i FI: H01G4/30 516; H01B1/22 A		
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（IPC）） H01B1/22; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	JP 9-69467 A (京セラ株式会社) 11.03.1997 (1997-03-11) 段落0024, 0028-0030, 0034, 0047-0048, 0050, 図1	1, 3, 4
Y		1-5
Y	JP 2000-232032 A (ティーディーケイ株式会社) 22.08.2000 (2000-08-22) 段落0016, 0019-0021, 0025-0029, 0031-0032	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	05.10.2022	国際調査報告の発送日 18.10.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 木下 直哉 5D 3858 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/027954

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-69467 A	11.03.1997	(ファミリーなし)	
JP 2000-232032 A	22.08.2000	(ファミリーなし)	