(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
2017年12月14日(14.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/212978 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/JP2017/020003

(22) 国際出願日： 2017年5月30日(30.05.2017)

(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 2016-112613 2016年6月6日(06.06.2016) 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: 岡本 貴史 (OKAMOTO Takafumi); 〒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).

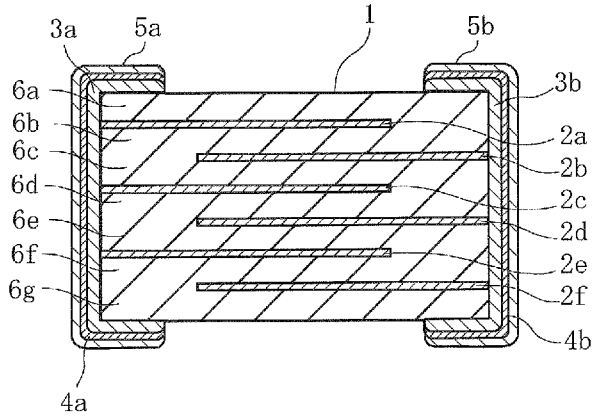
(74) 代理人: 國弘 安俊 (KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５丁目１４－１０ 新大阪トヨタビル１０階 Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) **Title:** MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称： 積層セラミックコンデンサ

Fig. 1



(57) **Abstract:** A ceramic sintered body 1 comprises dielectric layers 6a-6g and internal electrodes 2a-2f, which are alternately laminated. The dielectric layers 6a-6g are mainly formed from a perovskite compound represented by general formula ABO_3; and the perovskite compound contains at least Ti and a volatile element that is solid-solved in the B-site. The internal electrodes 2a-2f are formed from a base metal material that contains a volatile element. This ceramic sintered body 1 is configured such that the content of the volatile elements is more than 0 part by mole but 0.2 part by mole or less relative to 100 parts by mole of the constituent elements of the B-site excluding the volatile element. Consequently, the present invention enables the achievement of a multilayer ceramic capacitor which is capable of suppressing deterioration of the insulation performance over time and

WO 2017/212978 A1

[続葉有]

NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

thereby ensuring good reliability even if the dielectric layers are formed from a perovskite compound and the internal electrodes are formed from a base metal material.

(57) 要約:セラミック焼結体１は、誘電体層６ａ～６ｇと内部電極２ａ～２ｆとが交互に積層されている。誘電体層６ａ～６ｇは、主成分が、一般式ＡＢＯ$_3$で表されるペロブスカイト型化合物で形成され、前記ペロブスカイト型化合物は、少なくともＴｉ及びＢサイトに固溶する揮発性元素を含有している。 内部電極２ａ～２ｆは揮発性元素を含む卑金属材料で形成されている。セラミック焼結体１は、揮発性元素の含有量が、前記揮発性元素を除く前記Ｂサイトの構成元素１００モル部に対し、０モル部より大きくかつ０．２モル部以下とされている。これにより誘電体層がペロブスカイト型化合物で形成され、かつ内部電極が卑金属材料で形成されていても、絶縁性能が経時的に劣化するのを抑制することができ、良好な信頼性を確保することができる積層セラミックコンデンサを実現する。

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] 本発明は積層セラミックコンデンサに関し、より詳しくは誘電体層がペロブスカイト型化合物で形成され、内部電極が卑金属材料で形成された積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 近年、積層セラミックコンデンサは種々の電子機器に搭載されている。そして、この種の積層セラミックコンデンサに使用される誘電体材料としては、従来より、高誘電率の取得が可能な$BaTiO_3$系化合物が広く使用されている。また、積層セラミックコンデンサの内部電極材料としては、低コストで良導電性を有するＮｉ等の卑金属材料が広く使用されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、組成式｛（$Ba_{1-x-y}Ca_xBr_y$）Ｏ｝$_m$・TiO_2（ここで、ｍ、ｘ、ｙは、１．００５≦ｍ≦１．０３、０．０２≦ｘ≦０．２２、０．０５≦ｙ≦０．３５である。）で表されるチタン酸バリウム系誘電体磁気組成物が提案されている。

[0004] この特許文献１では、Ｂａの一部をＣａ及びＢｒでそれぞれ置換し、かつ一般式A_mBO_3で表されるペロブスカイト化合物のｍ値（＝Ａ／Ｂ）をＡサイトリッチとし、かつ内部電極材料が酸化しないような還元雰囲気で焼成することにより、絶縁抵抗ＩＲが10^5ＭΩ・ｃｍ以上、誘電率εが５０００以上の積層セラミックコンデンサを得ている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭５５－６７５６７号公報（特許請求の範囲第１項、第（３）頁第１表等）

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、特許文献１では、駆動初期では１０^{5}ＭΩ・ｃｍ以上の絶縁抵抗を確保できるものの、高温で長時間連続して駆動させると、絶縁抵抗が低下して絶縁性能の劣化を招き、十分な信頼性を確保できないという問題があった。

[0007] すなわち、ＢａＴｉＯ$_{3}$系化合物のようなペロブスカイト型結晶構造の誘電体材料を還元雰囲気下で焼成すると、結晶格子中に酸素欠陥が生じることが知られている。そして、斯かる酸素欠陥は駆動中に結晶粒子内を移動して拡散するため、高温で長時間連続駆動させると絶縁性能が経時的に劣化し、このため高温負荷寿命の低下を招き、十分な信頼性を確保できないという問題があった。

[0008] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、誘電体層がペロブスカイト型化合物で形成され、かつ内部電極が卑金属材料で形成されていても、絶縁性能が経時的に劣化するのを抑制することができ、良好な信頼性を確保することが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

[0009] 積層セラミックコンデンサでは、通常、誘電体材料と内部電極材料とを同時焼成してセラミック焼結体を作製している。

[0010] ところで、内部電極を卑金属材料で形成する場合、特許文献１のように卑金属材料が酸化しないような還元雰囲気で焼成処理を行う必要がある。

[0011] 一方、上述したようにＢａＴｉＯ$_{3}$等のペロブスカイト型結晶構造（一般式ＡＢＯ$_{3}$）のセラミック材料を還元性雰囲気で焼成すると、結晶格子に酸素欠陥（酸素空孔）が生じることが知られている。そして、斯かる酸素欠陥は駆動中に結晶粒子内を移動して拡散し、これが絶縁性能の経時的劣化を招いている。したがって、絶縁性能の経時的劣化を抑制して信頼性を向上させるためには、酸素欠陥の拡散を抑制する必要がある。

[0012] 酸素欠陥の拡散を抑制するためには、Ｔｉが配位するＢサイトに空孔を形成するのが効果的であると考えられている。

[0013] しかしながら、単にＡサイトを構成するＡサイト元素の含有モル量に対しＴｉの含有モル量を減少させただけでは、Ｂサイトに空孔が生成されても、焼結体は緻密さを欠き、所望の誘電特性を発現するのは困難である。

[0014] そこで、本発明者は、Ｔｉを含有したペロブスカイト型化合物のＢサイトに揮発性元素を固溶させたセラミック原料を作製し、該セラミック原料とＮｉ等の卑金属の内部電極材料とを交互に積層させ、還元雰囲気下、同時焼成させてセラミック焼結体を作製し、鋭意研究を行った。その結果、還元雰囲気下の焼成処理で揮発した揮発性元素がセラミック焼結体中で所定範囲となるように調整し、かつ、揮発性元素の一部が内部電極に定着するように該揮発性元素を内部電極中に含ませることにより、絶縁性能の経時的劣化が抑制され、信頼性を向上させることができるという知見を得た。

[0015] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る積層セラミックコンデンサは、誘電体層と内部電極とが交互に積層されたセラミック焼結体を有する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体層は、主成分が、一般式ABO_3で表されるペロブスカイト型化合物で形成され、前記ペロブスカイト型化合物は、少なくともＴｉ及びＢサイトに固溶する揮発性元素を含有すると共に、前記内部電極が、前記揮発性元素を含む卑金属材料で形成され、前記セラミック焼結体は、前記揮発性元素の含有量が、前記揮発性元素を除く前記Ｂサイトの構成元素１００モル部に対し、０モル部より大きくかつ０．２モル部以下であることを特徴としている。

[0016] また、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記揮発性元素を除く前記Ｂサイトの構成元素に対するＡサイトの構成元素の比率が、モル比換算で１．００以上１．０４以下であるのが好ましい。

[0017] また、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記揮発性元素が、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、及びＩｎの中から選択された少なくとも１種以上の元素を含むのが好ましい。

[0018] また、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記Ａサイト元素が、Ｂａ、Ｃａ、及びＳｒ中から選択された少なくとも１種以上の元素を含むのが好

ましい。

[0019] さらに、本発明の積層セラミックコンデンサは、希土類元素、遷移金属元素、及びＳｉの中から選択された少なくとも１種以上の元素が、副成分として含有されているのも好ましい。

[0020] また、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記希土類元素が、Ｇｄ、Ｄｙ、及びＹの中から選択された少なくとも１種以上の元素であるのが好ましい。

[0021] さらに、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記遷移金属元素が、Ｍｇ、Ａｌ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｖの中から選択された少なくとも１種以上の元素であるのが好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明の積層セラミックコンデンサによれば、誘電体層と内部電極とが交互に積層されたセラミック焼結体を有する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体層は、主成分が、一般式ＡＢＯ$_3$で表されるペロブスカイト型化合物で形成され、前記ペロブスカイト型化合物は、少なくともＴｉ及びＢサイトに固溶する揮発性元素を含有すると共に、前記内部電極が、前記揮発性元素を含む卑金属材料で形成され、前記セラミック焼結体は、前記揮発性元素の含有量が、前記揮発性元素を除く前記Ｂサイトの構成元素１００モル部に対し、０モル部より大きくかつ０．２モル部以下であるので、Ｂサイトに固溶した揮発性元素の揮発によって酸素欠陥の拡散が抑制されると共に、内部電極が揮発性元素を含むことから揮発性元素の一部が内部電極に定着することとなり、誘電体層と内部電極との界面における絶縁性が強化される。

[0023] すなわち、本発明によれば、酸素欠陥の拡散の抑制と、誘電体層と内部電極との界面における絶縁性の強化とが相乗的に作用して絶縁性能が向上し、高温で長時間連続駆動しても絶縁性能の経時的劣化が抑制された信頼性が良好な積層セラミックコンデンサを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明に係る積層セラミックコンデンサの一実施の形態を示す縦断面図

である。

[図2]実施例で作製されたセラミック焼結体の横断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0026] 図１は本発明に係る積層セラミックコンデンサの一実施の形態を模式的に示す縦断面図である。

[0027] 該積層セラミックコンデンサは、セラミック焼結体１に内部電極２ａ～２ｆが埋設されると共に、該セラミック焼結体１の両端部には外部電極３ａ、３ｂが形成され、さらに該外部電極３ａ、３ｂの表面には第１のめっき皮膜４ａ、４ｂ及び第２のめっき皮膜５ａ、５ｂが形成されている。

[0028] すなわち、セラミック焼結体１は、誘電体層６ａ～６ｇと内部電極２ａ～２ｆとが交互に積層されて焼成されてなり、内部電極２ａ、２ｃ、２ｅは外部電極３ａと電気的に接続され、内部電極２ｂ、２ｄ、２ｆは外部電極３ｂと電気的に接続されている。そして、内部電極２ａ、２ｃ、２ｅと内部電極２ｂ、２ｄ、２ｆとの対向面間で静電容量を形成している。

[0029] 誘電体層６ａ～６ｇは、具体的には、主成分が一般式ＡＢＯ$_3$で表されるペロブスカイト型化合物で形成されている。このペロブスカイト型化合物は、少なくともＴｉ及びＢサイトに固溶する揮発性元素Ｅを含有している。

[0030] また、内部電極２ａ～２ｆは、揮発性元素Ｅを含む卑金属材料で形成されている。そして、誘電体層６ａ～６ｇと内部電極２ａ～２ｆとからなるセラミック焼結体１中の揮発性元素Ｅの含有量は、前記揮発性元素Ｅを除く前記Ｂサイトの構成元素（Ｂ－Ｅ）１００モル部に対し、０モル部より大きくかつ０．２モル部以下とされている。これにより、高温で長時間連続駆動しても絶縁性能の経時的劣化を抑制することができ、良好な信頼性を確保することが可能となる。

[0031] すなわち、積層セラミックコンデンサの内部電極材料にＮｉ等の卑金属材料を使用する場合、内部電極材料と誘電体グリーンシートとを同時焼成する際に、内部電極材料が酸化されないように還元性雰囲気で焼成する必要があ

る。

[0032] しかしながら、［発明が解決しようとする課題］の項でも述べたように、Ｔｉを含有したペロブスカイト型化合物を還元性雰囲気で焼成すると、結晶格子中の酸素が配位する箇所に欠損が生じ、酸素欠陥が生成される。そして、この酸素欠陥は、結晶粒子中に拡散することから、高温で長時間連続駆動させると絶縁性能の経時的劣化を招き、信頼性を損なうおそれがある。

[0033] 一方、この酸素欠陥の拡散を抑制するためには、Ｔｉが配位するＢサイトに空孔を形成するのが効果的であるとされている。しかしながら、単にＡサイト元素の含有モル量に対しＴｉの含有モル量を減少させただけでは、Ｂサイトに空孔が生成されても化学量論組成に対しＡサイトリッチになることからセラミック焼結体１は緻密さを欠くおそれがあり、所望の誘電特性を発現するのは困難である。

[0034] そこで、本発明者は鋭意研究を行い、Ｔｉを含有したペロブスカイト型化合物のＢサイトに揮発性元素を固溶させたセラミック原料を作製し、該セラミック原料とＮｉ等の卑金属の内部電極材料とを交互に積層させ、還元雰囲気を調整しつつ同時焼成させてセラミック焼結体を作製した。その結果、揮発した揮発性元素がセラミック焼結体中で所定範囲にあり、かつ、揮発性元素の一部を内部電極に定着させることにより、絶縁性能の経時的劣化が抑制されて信頼性を向上させることができることが分かった。その理由は以下のように推察される。

[0035] Ｂサイトに固溶した揮発性元素を含むセラミック原料を還元性雰囲気で焼成処理し、揮発性元素Ｅを揮発させると、該揮発性元素Ｅが揮発した位置に空孔（Ｂサイト空孔）が形成されると考えられる。一方、Ｂサイト空孔は、上述したように還元性雰囲気下の焼成処理で形成された酸素欠陥の移動・拡散を抑制する作用がある。したがって、焼成処理で揮発性元素Ｅを揮発させてＢサイト空孔を形成し、これにより酸素欠陥の移動・拡散を抑制することが可能となる。

[0036] さらに、還元性雰囲気を調整し、より強還元側で焼成処理を行うと、セラ

ミック原料中の揮発性元素Ｅは内部電極２ａ～２ｆ側に効果的に拡散する。その結果、揮発性元素Ｅは内部電極２ａ～２ｆ中に含有されることとなり、揮発性元素Ｅの一部は内部電極２ａ～２ｇに定着する。そして、このように揮発性元素Ｅの一部が内部電極２ａ～２ｇに定着する結果、誘電体層６ａ～６ｇと内部電極２ａ～２ｆとの界面における絶縁性が強化されると考えられる。

[0037] すなわち、セラミック焼結体１中の揮発性元素Ｅの含有量を所定範囲に規定し、かつ揮発性元素Ｅを内部電極２ａ～２ｆに含有するように揮発性元素Ｅの一部を内部電極２ａ～２ｆに定着させることにより、酸素欠陥の拡散の抑制と、誘電体層と内部電極との界面における絶縁性の強化とが相乗的に作用して絶縁性能が向上し、これにより１５０℃以上の高温で長時間連続駆動しても絶縁性能の経時的劣化を抑制することが可能となり、信頼性を向上させることができるものと思われる。

[0038] 尚、ペロブスカイト型化合物中の揮発性元素Ｅを内部電極２ａ～２ｆ側に拡散させ、揮発性元素Ｅの一部を内部電極２ａ～２ｆの表面に定着させるためには、上述したようにより強還元側に焼成雰囲気を調整するのが好ましく、例えば、還元雰囲気下の酸素分圧を10^{-12}～10^{-13}ＭＰａに設定して焼成処理を行うのが好ましい。

[0039] セラミック焼結体１中の揮発性元素Ｅは、揮発性元素Ｅが揮発してＢサイト空孔を生成する含有量であればよい。ただし、セラミック焼結体１中の揮発性元素Ｅの含有量が、該揮発性元素Ｅを除くＢサイト元素（Ｂ－Ｅ）１００モル部に対し０．２モル部を超えると、揮発性元素Ｅが内部電極２ａ～２ｆの表面に定着しても、Ｂサイトには揮発性元素Ｅが過剰に残存することから、結晶構造中に十分な量のＢサイト空孔を形成することができず、酸素欠陥の移動・拡散を十分に抑制することができず、このため十分な高温負荷寿命を得ることができず、所望の信頼性を確保するのが困難になる。

[0040] したがって、本実施の形態では、揮発性元素Ｅの含有量は、揮発性元素Ｅを除くＢサイト元素（Ｂ－Ｅ）１００モル部に対し０モル部より大きく０．

２モル部以下としている。

[0041] 尚、揮発性元素Ｅが誘電体層６ａ～６ｇに含有されている場合であっても、Ａサイトに固溶されている場合や、単に副成分として含有し、結晶粒界に存在している場合は、揮発性元素Ｅが揮発しても本発明の課題を解決できない。すなわち、この場合は揮発性元素ＥがＢサイトに固溶していないため、酸素欠陥の拡散抑制作用を有するＢサイト空孔を形成することができないと考えられる。したがって、本発明では、揮発性元素Ｅは、上述の範囲でＢサイトに固溶していることが肝要である。

[0042] このような揮発性元素Ｅとしては、揮発性を有しかつＴｉの一部を置換する形態でＢサイトに固溶する元素であれば、特に限定されるものではないが、融点が低く、イオン半径がＴｉに近似しＴｉを容易に置換する元素、例えばＺｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、及びＩｎの中から選択された少なくとも１種以上を使用するのが好ましく、これらの中では安価なＺｎが特に好んで使用される。

[0043] また、ペロブスカイト型化合物を形成するＡサイトの構成元素、すなわちＡサイト元素についても、セラミック材料の主元素を形成するものであれば特に限定されるものではないが、通常はＢａ、Ｃａ、及びＳｒ中から選択された少なくとも１種以上を使用するのが好ましく、これらの中では特に良好な誘電特性を発現するＢａを好んで使用することができる。

[0044] また、Ｂサイトの構成するＢサイト元素としては、上述したように少なくともＴｉ及び揮発性元素を含有していればよく、必要に応じ４価元素であるＺｒを含有させてもよい。

[0045] したがって、ペロブスカイト型化合物としては、揮発性元素をＥで表すと、$Ba(Ti, E)O_3$、$Ba(Ti, Zr, E)O_3$、$(Ba, Sr, Ca)(Ti, E)O_3$、$(Ba, Ca, Sr)(Ti, Zr, E)O_3$等を挙げることができる。

[0046] また、内部電極の構成材料は、少なくともＺｎを含む卑金属材料であれば特に限定されるものではなく、卑金属材料としてはＮｉ、Ｃｕ、或いはこれらＮｉやＣｕを主成分としたＮｉ合金やＣｕ合金等の合金類を使用すること

ができる。

[0047] 尚、ペロブスカイト型化合物のＢサイト元素に対するＡサイト元素の比（Ａ／Ｂ比）は、化学量論比は１．０００であるが、化学量論比に限定されるものではない。

[0048] しかしながら、揮発性元素を除いたＢサイト元素に対するＡサイト元素の比、すなわちＡ／（Ｂ－Ｅ）比が１．００未満になると、Ａサイト元素が少なくなるため、揮発性元素Ｅが揮発しても高信頼性を得ることができなくなるおそれがある。

[0049] 一方、Ａ／（Ｂ－Ｅ）比が１．０４を超えると、過度にＡサイトリッチとなって焼結性の低下を招くおそれがある。

[0050] したがって、Ａ／（Ｂ－Ｅ）比は１．００以上１．０４以下が好ましい。

[0051] そして、誘電体層６ａ～６ｇは、主成分（例えば、５０ｗｔ％超、好ましくは８０ｗｔ％以上、より好ましくは９０ｗｔ％以上）が上記ペロブスカイト化合物で形成されていればよく、特性に影響を与えない範囲で、必要に応じ希土類元素、遷移金属元素、Ｓｉ、Ｃｌ、Ｐ等の各種副成分を含有させるのも好ましい。例えば、希土類元素としてはＧｄ、Ｄｙ、Ｙ等を使用することができ、遷移金属元素としてはＭｇ、Ａｌ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｖ等を使用することができる。

[0052] 尚、これら希土類元素や遷移金属元素を主成分に固溶させるのは好ましくない。例えば、希土類元素を主成分に固溶させる場合は、耐還元性を確保するためにＭｇ等のアクセプター元素を希土類元素と共に主成分に固溶させる必要がある。しかしながら、ＭｇはＴｉに対するイオン性が高いことから、Ｍｇを主成分に固溶させるとキュリー点が低下し、高温での比誘電率の低下を招くおそれがあり、好ましくない。

[0053] 次に、上記積層セラミックコンデンサの製造方法を詳述する。

[0054] まず、Ｂａ化合物、Ｔｉ化合物、揮発性元素を含有した揮発性化合物等のセラミック素原料を準備する。そしてこれらセラミック素原料を所定量秤量し、この秤量物をＰＳＺ（Partially Stabilized Zirconia：部分安定化ジル

コニア）ボール等の粉砕媒体及び純水と共にボールミルに投入し、十分に湿式で混合粉砕し、乾燥させた後、９００～１１００℃の温度で所定時間、仮焼処理を施して合成し、これにより主成分粉末を作製する。

[0055] 次に、必要に応じ希土類化合物、遷移金属化合物、及びＳｉ化合物等の副成分を用意し、所定量秤量する。そして、これら秤量物を前記主成分粉末、粉砕媒体及び純水と共にボールミルに投入し、十分に湿式で混合粉砕し、混合し、乾燥処理を施し、これによりセラミック原料粉末を作製する。

[0056] 次いで、上記セラミック原料粉末を有機バインダや有機溶剤、粉砕媒体と共にボールミルに投入して湿式混合し、セラミックスラリーを作製し、リップ法やドクターブレード法等によりセラミックスラリーに成形加工を施し、焼成後の厚みが２μｍ程度又はそれ以下となるようにセラミックグリーンシートを作製する。

[0057] 次いで、Ｎｉ等の卑金属材料を主成分とした内部電極用導電性ペーストを用意する。そしてこの内部電極用導電性ペーストを使用してセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷を施し、前記セラミックグリーンシートの表面に所定パターンの導電膜を形成する。

[0058] 次いで、導電膜が形成されたセラミックグリーンシートを所定方向に複数枚積層し、導電膜の形成されていないセラミックシートを最上層に配し、圧着し、所定寸法に切断してセラミック積層体を作製する。

[0059] そしてこの後、このセラミック積層体を大気雰囲気下、温度２５０～３５０℃で熱処理し、バインダを燃焼させて除去した後、H_2－N_2－H_2Oガスからなる強還元性雰囲気下（例えば酸素分圧が10^{-11}～10^{-13}ＭＰａ）、焼成温度１２００～１３００℃で約２時間焼成処理を行なう。これにより導電膜とセラミックグリーンシートとが共焼結され、内部電極２ａ～２ｆが埋設されたセラミック焼結体１が得られる。そして、この焼成処理で揮発性元素Ｅが適度に揮発し、かつ内部電極２ａ～２ｆ側に拡散する。その結果、揮発性元素Ｅの一部は内部電極２ａ～２ｆに定着する。すなわち、揮発性元素Ｅが内部電極２ａ～２ｆに含有され、かつ揮発性元素Ｅの含有量が、揮発性元素Ｅ

を除くＢサイト元素（Ｂ－Ｅ）１００モル部に対し０より大きく０．２モル部以下とされたセラミック焼結体１を得ることができる。

[0060] 尚、揮発性元素Ｅの揮発量は、揮発性元素Ｅの含有量がセラミック焼結体１中で上記範囲を満足するのであれば特に限定されるものではない。

[0061] 次に、セラミック焼結体１の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布し、６００～８００℃の温度で焼付処理を行い、外部電極３ａ、３ｂを形成する。

[0062] 尚、外部電極用導電性ペーストに含有される導電性材料についても、特に限定されるものではないが、低コスト化の観点から、ＡｇやＣｕ、或いはこれらの合金を主成分とした材料を使用するのが好ましい。

[0063] また、外部電極３ａ、３ｂの形成方法としては、積層成形体の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布した後、積層成形体と同時に焼成処理を施すようにしてもよい。

[0064] そして、最後に、電解めっきを施して外部電極３ａ、３ｂの表面にＮｉ、Ｃｕ、Ｎｉ－Ｃｕ合金等からなる第１のめっき皮膜４ａ、４ｂを形成し、さらに該第１のめっき皮膜４ａ、４ｂの表面にはんだやスズ等からなる第２のめっき皮膜５ａ、５ｂを形成し、これにより積層セラミックコンデンサが製造される。

[0065] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、Ｂａ化合物、Ｔｉ化合物等のセラミック素原料についても、炭酸塩や酸化物、硝酸塩、水酸化物、有機酸塩、アルコキシド、キレート化合物等、合成反応の形態に応じて適宜選択することができる。

[0066] また、主成分粉末の合成方法についても、上述した固相法に限定されるものではなく、共沈法、水熱法、シュウ酸法等の合成法を使用してもよい。

[0067] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0068] 〔試料の作製〕

セラミック素原料として、$BaCO_3$、TiO_2、及びＺｎＯを用意し、Ｔ

ｉ１００モル部に対するＺｎの含有量（モル部）、及びＴｉに対するＢａのモル比（以下、「Ｂａ／Ｔｉ比」という。）が合成後に表１となるように、これらセラミック素原料を秤量した。そしてこれら秤量物をＰＳＺボール及び純水と共にボールミルに投入し、十分に湿式で混合粉砕し、乾燥させた後、９００～１１００℃の温度で約２時間、大気雰囲気で仮焼し、これにより主成分粉末を作製した。

[0069] 次に、副成分粉末としてDy_2O_3、ＭｇＯ、$MnCO_3$、及びSiO_2を用意した。そして、副成分粉末の含有量が、Ｔｉ１００モル部に対し、Dy_2O_3：１．５モル部、ＭｇＯ：０．７５モル部、$MnCO_3$：１モル部、及びSiO_2：１．５モル部となるように、これら副成分粉末を秤量し、ボールミル内で湿式混合し、その後乾燥処理を施し、試料番号１～１３のセラミック原料粉末を得た。

[0070] この試料番号１～１３のセラミック原料粉末をＩＣＰ－ＡＥＳ法（高周波誘導結合プラズマ発光分析法）及びＸＲＦ法（蛍光Ｘ線法）で組成分析し、Ｔｉ１００モル部に対する合成後のＺｎのモル部、Ｂａ／Ｔｉ比を算出した。その結果、秤量組成と同一であることが確認された。

[0071] 次いで、上記セラミック原料粉末をエタノールやポリビニルブチラール系バインダ、可塑剤及びＰＳＺボールと共にボールミルに投入して湿式混合し、これによりセラミックスラリーを作製した。次いで、ドクターブレード法により焼成後の厚みが２．０μｍとなるようにセラミックスラリーを成形し、セラミックグリーンシートを作製した。

[0072] 次に、Ｎｉ粉末を主成分とした内部電極用導電性ペーストを用意した。そして、該内部電極用導電性ペーストを使用してセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷を施し、前記セラミックグリーンシートの表面に所定パターンの導電膜を形成した。

[0073] 次いで、導電膜が形成されたセラミックグリーンシートを所定枚数積層し、導電膜の形成されていないセラミックグリーンシートを最上層に配し、圧着し、所定寸法に切断してセラミック積層体を作製した。そしてこの後、大

気雰囲気下、３５０℃の温度で３時間加熱して脱バインダ処理を行ない、次いで、酸素分圧が10^{-9}～10^{-13}ＭＰａに制御された$H_2-N_2-H_2O$ガスからなる還元性雰囲気下、１２００～１２５０℃で２時間焼成処理を行ない、これにより導電膜とセラミックグリーンシートとが共焼結され、誘電体層と内部電極とが交互に積層されたセラミック焼結体を得た。

[0074] 次に、Ｃｕ粉末及びガラスフリットを含有した外部電極用導電性ペーストをセラミック焼結体の両端面に塗布し、窒素雰囲気下、８００℃の温度で焼付処理を行い、外部電極を形成し、試料番号１～１３の各試料を作製した。

[0075] 得られた各試料の誘電体層の厚みは２．０μｍ、内部電極の厚みは０．６μｍであり、外形寸法は、長さＬ：３．２ｍｍ、幅Ｗ：１．６ｍｍ、厚みＴ：０．６２ｍｍ、誘電体層一層あたりの対向電極面積は２．５mm^2、誘電体層の有効積層数は２００層であった。

[0076] 〔試料の評価〕

この試料番号１～１３の各試料について、セラミック焼結体をＸＲＤ法（Ｘ線回析法）で構造解析したところ、主成分は、いずれも$BaTiO_3$系のペロブスカイト型結晶構造を有することが確認された。

[0077] また、試料番号１～１３の各試料について、ＸＲＦ法を使用し、誘電体層中のＢａ／Ｔｉ比を測定したところ、合成時のセラミック原料粉末と同一であることが確認された。

[0078] また、試料番号１～１３の各試料について、セラミック焼結体を溶解し、ＩＣＰ－ＡＥＳで分析し、セラミック焼結体中のＴｉ１００モル部に対するＺｎの含有量を測定した。

[0079] 次に、ＷＤＸ（波長分散型Ｘ線分析装置）を使用し、セラミック焼結体について、複数の領域でＺｎ及びＮｉのマッピング分析を行い、内部電極中にＺｎ成分が検出されるか否かを調べた。

[0080] 図２は、セラミック焼結体の横断面図であって、セラミック焼結体５１は、幅Ｗ（＝１．６ｍｍ）及び厚みＴ（＝０．６２ｍｍ）を有し、誘電体層５２の有効積層数が２００となるように、厚み２．０μｍの誘電体層５２と厚

み０．６μｍの内部電極５３とが交互に積層されている。

[0081] そして、内部電極５３の幅ｗの中央部（ｗ／２）において、内部電極の高さｔを３等分し、上部領域Ｘ、中部領域Ｙ、下部領域Ｚとした。また、中部領域Ｙの水平方向の（ｗ／４）近傍を領域Ｙ１、中部領域Ｙの水平方向の内部電極５３の先端部（ｗ＝０）を側面領域Ｙ２とし、これら計５箇所について、Ｚｎ及びＮｉのマッピング分析を行った。

[0082] その結果、上部領域Ｘ、中部領域Ｙ、下部領域Ｚ、領域Ｙ１及び領域Ｙ２のいずれにおいてもＮｉが検出され、これら各領域に内部電極５３が形成されていることが確認された。そして、これら各領域について、Ｚｎが検出されるか否かを調べた。

[0083] また、試料番号１～１３の各試料について、高温負荷試験を行い、平均故障時間を求めた。

[0084] すなわち、各試料１０個について、温度１７５℃で２０Ｖの直流電圧を印加し、絶縁抵抗が１０ｋΩ以下に低下した試料を不良と判断し、ワイブル・プロットによりワイブル確率紙上の５０％における故障時間、すなわち平均故障時間を求めた。尚、平均故障時間が１００時間以下の試料を不良品と判断した。

[0085] 表１は、試料番号１～１３の各試料のＢａ／Ｔｉ比、Ｔｉ１００モル部に対する合成後及び焼成処理後のＺｎ含有量、内部電極５３中のＺｎの存在の有無、及び平均故障時間を示している。

[0086] 表１中、「内部電極中のＺｎの存在」の欄で、「有」は上記いずれの領域からもＺｎが検出されたことを示し、「無」は上記いずれの領域からもＺｎが検出されなかったことを示している。

[0087]

[表1]

試料No.	Ba/Ti比（－）	Ti100モル部に対するZn含有量（モル部）		内部電極中のZnの存在	平均故障時間（h）
		合成後（セラミック原料粉末中）	焼成処理後（セラミック焼結体中）		
1*	1.01	0.010	0.010	無	11
2	1.01	0.10	0.010	有	210
3*	1.01	0.033	0.033	無	5.6
4	1.01	0.15	0.032	有	290
5*	1.03	0.066	0.066	無	3.3
6	1.03	0.30	0.058	有	270
7*	1.03	0.10	0.10	無	2.5
8	1.03	0.40	0.089	有	220
9*	1.04	0.15	0.15	無	1時間未満
10	1.04	0.50	0.12	有	160
11*	1.04	0.20	0.20	無	1時間未満
12	1.04	0.60	0.18	有	130
13*	1.04	1.5	0.30	有	18

＊は本発明範囲外

[0088] 試料番号１、３、５、７、９、及び１１は、合成後と焼成処理後でＴｉ１００モル部に対するＺｎ含有量に変化がなく、したがって還元雰囲気下での焼成処理でもＺｎは殆ど揮発せず、しかも内部電極からもＺｎが検出されなかった。このため平均故障時間が１時間未満～１１時間と短く、信頼性に劣ることが分かった。

[0089] 試料番号１３は、焼成処理後のＺｎ含有量は合成後のＺｎ含有量に比べて１／５程度に減少していることからＺｎは焼成処理で揮発しており、また、内部電極からもＺｎが検出されたが、平均故障時間は１８時間と短かった。これは焼成処理でＺｎは揮発するものの、Ｚｎ含有量が焼成後でもＴｉ１００モル部に対し０．３０モル部と多く、ＺｎがＢサイトに過剰に存在していることから、酸素空孔の拡散を抑制できる程度にＢサイト空孔を形成することができなかったものと思われる。

[0090] これに対し試料番号２、４、６、８、１０、及び１２は、焼成後のＺｎ含

有量が合成後に比べて低減しており、焼成処理で一定量のＺｎが揮発していることが分かった。そして、セラミック焼結体５１中のＺｎ含有量がＴｉ１００モル部に対し０．０１０～０．１８モル部であり、０モル部より大きく０．２０モル部以下であり、内部電極５３中でもＺｎが検出されている。すなわち、これら試料番号２、４、６、８、１０、及び１２は、本発明範囲内であるので、酸素空孔の拡散・移動の抑制及び誘電体層５２と内部電極との界面での絶縁性強化が相乗的に作用して絶縁性能が向上し、平均故障時間は１３０～２７０時間となって良好な信頼性を有する積層セラミックコンデンサが得られることが分かった。

[0091] また、本発明範囲内の試料は、Ｂａ／Ｔｉ比が１．０１～１．０４であり、本発明の好ましい範囲にあり、斯かる範囲でＺｎ含有量及び内部電極中でのＺｎの定着を実現することにより、絶縁性が強化された所望の良好な信頼性を有する積層セラミックコンデンサが得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0092] 高温雰囲気で長時間連続駆動させても高温負荷寿命が良好で高信頼性を有する積層セラミックコンデンサを実現する。

符号の説明

[0093] １　セラミック焼結体

２ａ～２ｆ　内部電極

６ａ～６ｇ　誘電体層

請求の範囲

[請求項1] 誘電体層と内部電極とが交互に積層されたセラミック焼結体を有する積層セラミックコンデンサにおいて、

前記誘電体層は、主成分が、一般式ABO_3で表されるペロブスカイト型化合物で形成され、前記ペロブスカイト型化合物は、少なくともＴｉ及びＢサイトに固溶する揮発性元素を含有すると共に、

前記内部電極が、前記揮発性元素を含む卑金属材料で形成され、

前記セラミック焼結体は、前記揮発性元素の含有量が、前記揮発性元素を除く前記Ｂサイトの構成元素１００モル部に対し、０モル部より大きくかつ０．２モル部以下であることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

[請求項2] 前記揮発性元素を除く前記Ｂサイトの構成元素に対するＡサイトの構成元素の比率が、モル比換算で１．００以上１．０４以下であることを特徴とする請求項１記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項3] 前記揮発性元素は、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、及びＩｎの中から選択された少なくとも１種以上の元素を含むことを特徴とする請求項１又は請求項２記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項4] 前記Ａサイトは、Ｂａ、Ｃａ、及びＳｒ中から選択された少なくとも１種以上の元素を含むことを特徴とする請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項5] 前記Ｂサイトは、Ｚｒを含むことを特徴とする請求項１乃至請求項４のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項6] 希土類元素、遷移金属元素、及びＳｉの中から選択された少なくとも１種以上の元素が、副成分として含有されていることを特徴とする請求項１乃至請求項５のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

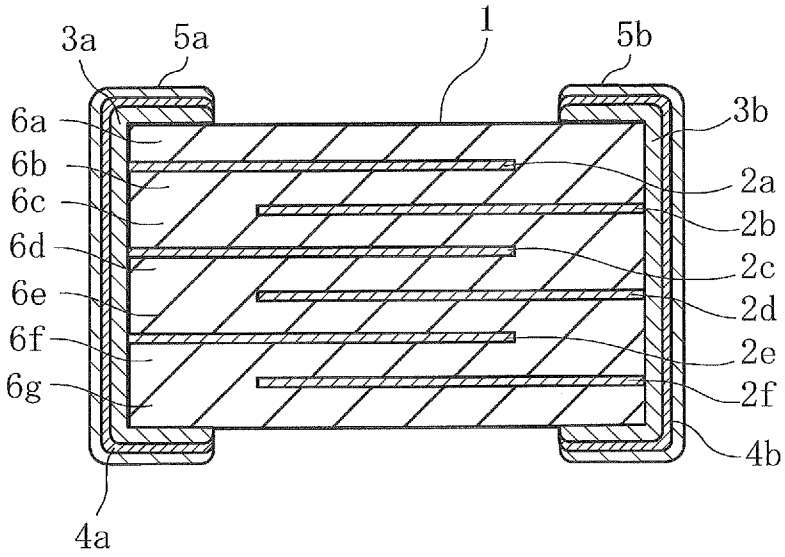
[請求項7] 前記希土類元素は、Ｇｄ、Ｄｙ、及びＹの群から選択された少なくとも１種以上の元素を含むことを特徴とする請求項６記載の積層セラ

ミックコンデンサ。

[請求項8] 前記遷移金属元素は、Ｍｇ、Ａｌ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｖの群から選択された少なくとも１種以上の元素を含むことを特徴とする請求項６記載の積層セラミックコンデンサ。

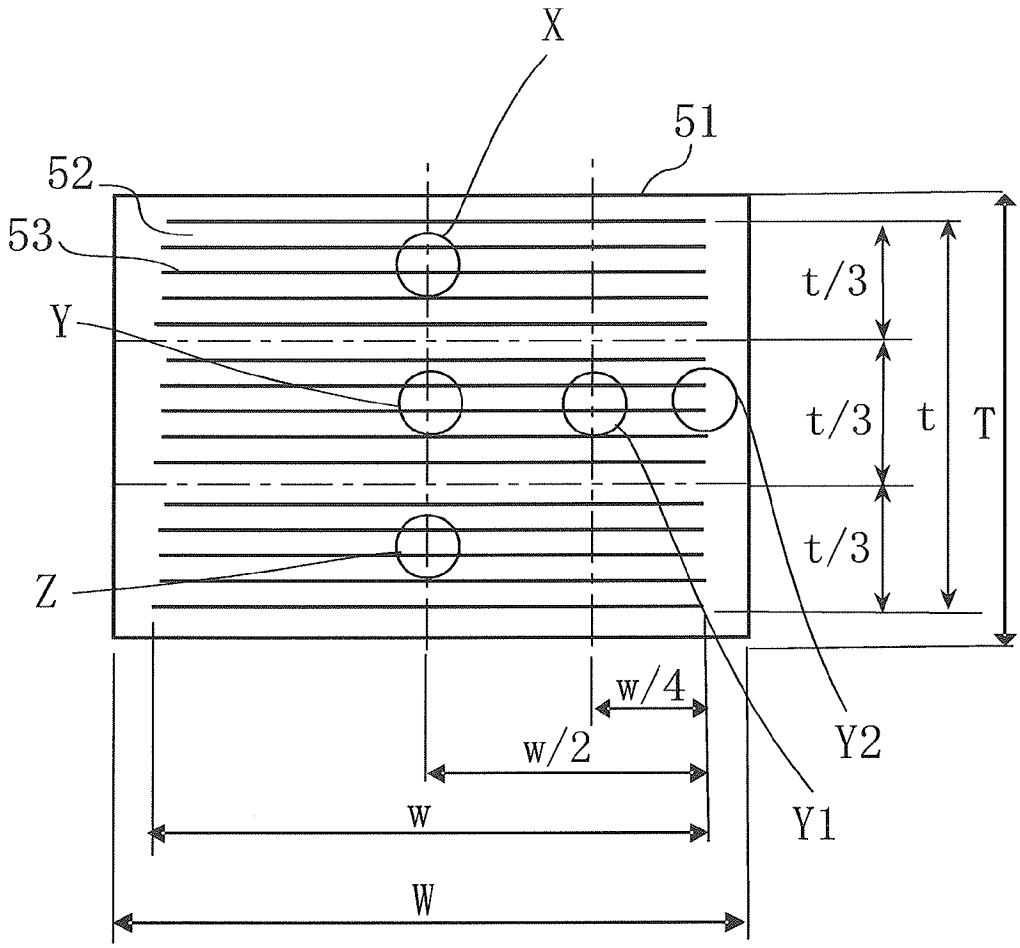
[図1]

Fig. 1



[図2]

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/020003

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	WO 2010/098033 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), paragraphs [0017] to [0035]; fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2012-46372 A (Hitachi Metals, Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraphs [0021] to [0022], [0075], [0080] (Family: none)	1-8
A	JP 11-134941 A (Kyocera Corp.), 21 May 1999 (21.05.1999), paragraphs [0010] to [0036] (Family: none)	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 August 2017 (08.08.17)	22 August 2017 (22.08.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２０００３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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（ＩＰＣ））

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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
A	WO 2010/098033 A1（株式会社村田製作所）2010.09.02, 段落［0017］－［0035］，図１（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2012-46372 A（日立金属株式会社）2012.03.08, 段落［0021］－［0022］，［0075］，［0080］（ファミリーなし）	1-8
A	JP 11-134941 A（京セラ株式会社）1999.05.21, 段落［0010］－［0036］（ファミリーなし）	1-8

☐　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	国際調査報告の発送日
０８．０８．２０１７	２２．０８．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　５Ｄ　６２９８
田中　晃洋
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１