

(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
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/053316 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/468 (2006.01) H01G 4/12 (2006.01)
H01B 3/12 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/071787
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 26 日(26.09.2011)
- (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 2010-235413 2010 年 10 月 20 日(20.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 太陽誘電株式会社 (TAIYO YUDEN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 竹岡 伸介
(TAKEOKA Shinsuke) [JP/JP]; 〒1100005 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

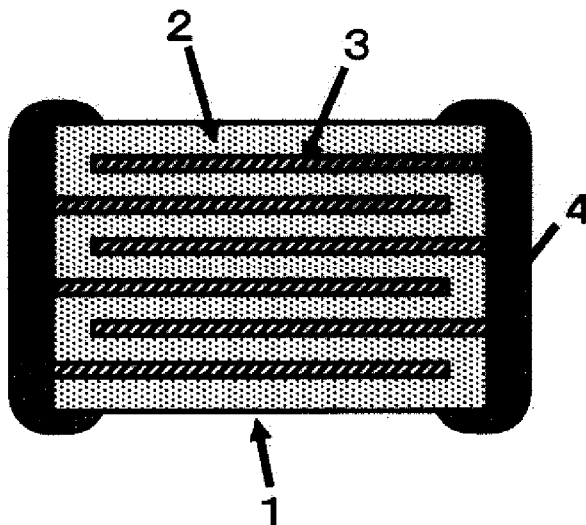
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

- (54) Title: MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR
- (54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide a dielectric ceramic composition which is mainly composed of BaTiO_3 , is co-sinterable with a metal that is mainly composed of Cu and has excellent electrical conductivity at a low temperature of 1030°C or less, and has high dielectric constant and excellent life characteristics. [Solution] A dielectric ceramic composition which is represented by $\text{BaTiO}_3 + a\text{Re}_2\text{O}_3 + b\text{MnO} + c\text{V}_2\text{O}_5 + d\text{MoO}_3 + e\text{CuO} + f\text{B}_2\text{O}_3 + g\text{Li}_2\text{O} + x\text{SrO} + y\text{CaO}$ (wherein Re represents one or more elements selected from among Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb and Y; and a-h each represents the mole number of each component with respect to 100 mol of the main component that is composed of BaTiO_3). When the molar ratio of $(\text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca})/\text{Ti}$ contained in the dielectric ceramic composition is represented by m, the $0.10 \leq a \leq 0.50$, $0.20 \leq b \leq 0.80$, $0 \leq c \leq 0.12$, $0 \leq d \leq 0.07$, $0.04 \leq c + d \leq 0.12$, $0 \leq e \leq 1.00$, $0.50 \leq f \leq 2.00$, $0.6 \leq (100(m - 1) + 2g)/2f \leq 1.3$, and $0.5 \leq 100(m - 1)/2g \leq 5.1$ are satisfied.

(57) 要約: 【課題】 1030°C以下の低温で、Cuを主成分とする導電性に優れた金属との共焼結が可能であり、高誘電率で、寿命特性に優れた、 BaTiO_3 を誘電体磁器組成を、 $\text{BaTiO}_3 + a \text{Re}_2\text{O}_3 + b$

主成分とする誘電体磁器組成物を提供する。【解決手段】
 $\text{MnO} + c \text{V}_2\text{O}_5 + d \text{MoO}_3 + e \text{CuO} + f \text{B}$

【続葉有】



$2\text{O}_3 + g \text{Li}_2\text{O} + x \text{SrO} + y \text{CaO}$ (Re は Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及び Y から選ばれる 1 種以上、 $a \sim h$ は BaTiO_3 からなる主成分 100 mol に対する mol 数を示す。) で表記し、該誘電体磁気組成物に含まれる $(\text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca}) / \text{Ti}$ の mol 比を m としたとき、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.80$ 、 $0 \leq c \leq 0.12$ 、 $0 \leq d \leq 0.07$ 、 $0.04 \leq c + d \leq 0.12$ 、 $0 \leq e \leq 1.00$ 、 $0.50 \leq f \leq 2.00$ 、 $0.6 \leq (100(m-1) + 2g) / 2f \leq 1.3$ 、 $0.5 \leq 100(m-1) / 2g \leq 5.1$ とする。

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、組成物中に環境や人体に有害な鉛やビスマス等を含有しなくても、 1030°C 以下の低温焼結が可能で、Cuを主成分とする導電性に優れた金属との共焼結が可能であり、高誘電率かつX7R特性やX5R特性を満足する誘電特性を示すと共に、還元雰囲気下で焼成しても、絶縁抵抗が高く、さらに高温負荷などの寿命特性に優れた誘電体磁器組成物、及び該誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサなどの電子部品並びにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、小型で大容量なコンデンサ素子として、誘電体磁器組成物と内部電極との同時焼成によって作られた積層セラミックコンデンサが開発されている。しかしながら、従来型の誘電体磁器組成物は焼成温度が $1150^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ と高いため内部電極との同時焼成を行うための電極材料として、高温に耐えるニッケル(Ni)またはニッケル合金が主流であった。しかし、ニッケルはレアメタルの一つであり、レアメタル需要の拡大が見込まれるなか、最近では、その代替技術に注目が集まっており、ニッケルから更に安価な銅(Cu)への置き換え需要が高まっている。

[0003] 一方で、銅の融点は 1085°C とニッケルよりも融点が低いことから、内部電極として、銅を使用する場合には、 1030°C 、望ましくは 1000°C 以下で焼成する必要がある、従来よりも低温で焼成しても十分な特性を発揮する積層セラミックコンデンサ用の誘電体材料が必要となる。このような要求を満たす誘電体磁器組成物として、以下の様な発明が公知であり、これらの発明には、銅を内部電極として、積層セラミックコンデンサに用いることが示されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、組成式： $100(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3 + a\text{M}$

$n\text{O} + b\text{V}_2\text{O}_5 + c\text{SiO}_2 + d\text{Re}_2\text{O}_3$ (但し、ReはY、La、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbの中から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、a、b、c、及びdはモル比を表わす) で表わされる、誘電体セラミック組成物であって、 $0.030 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.010 \leq a \leq 5.0$ 、 $0.050 \leq b \leq 2.5$ 、 $0.20 \leq c \leq 8.0$ 、 $0.050 \leq d \leq 2.5$ の範囲内にある誘電体セラミック組成物が示されており、この誘電体セラミック組成物は、「比誘電率が3000以上でありながら、誘電体セラミック層を $1\mu\text{m}$ 程度まで薄層化しても、 $2\text{V}/\mu\text{m}$ の直流電圧印加時のDCバイアス変化率の絶対値が20%以下と小さく、比誘電率の温度特性がEIA規格のX7R特性(25℃での比誘電率を基準として、-55℃から125℃の範囲内における比誘電率の温度変化率の絶対値が15%以内)を満足するよう平坦で、絶縁抵抗が25℃での抵抗率で $10^{-11}\Omega \cdot \text{m}$ 以上と高く、また高温負荷信頼性が150℃で電界強度 $10\text{V}/\mu\text{m}$ の直流電圧が印加された際の平均故障寿命で100h以上と高い、誘電体セラミック組成物を得ることができる」(段落[0018])のものであり、「内部電極は、Ni、Ni合金、Cu、及びCu合金の中から選ばれる少なくとも1種の導電性材料で構成されている」(段落[0017])としている。しかし、得られる誘電体セラミック組成物の焼成温度は、1100℃以上とまだ高く、実質的に内部電極に銅を用いて安定に焼成することはできないため、更なる低温焼結化の改善が必要である。

[0005] また、特許文献2には、主成分の組成式を、 $\alpha(\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Ba}_{1-x-y})(\text{Ti}_{1-w}\text{M}_w)\text{O}_3 + (1-\alpha)((\text{Bi}_{1-z}\text{n}^*\text{A}_z)_2\text{O}_3 + \beta\text{TiO}_2)$ 、ただしMはZr、Mgの中から選ばれる少なくとも1種類以上、AはLi、K、Naの中から選ばれる少なくとも1種類以上、と表した場合に、主成分の全体に対する $(\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Ba}_{1-x-y})(\text{Ti}_{1-w}\text{M}_w)\text{O}_3$ のモル比 α と、 $(\text{Bi}_{1-z}\text{n}^*\text{A}_z)_2\text{O}_3$ が1モルに対するTiのモル比 β とが、 $0.60 < \alpha < 0.85$ 、 $1.5 < \beta < 4.0$ の範囲にある耐還元性誘電体磁器組成

物が示されており、この耐還元性誘電体磁器組成物は、「Cu電極などの卑金属電極に対応する耐還元性誘電体磁器組成物を得る場合に、組成物中に、環境や人体に有害な鉛を含むことなく比誘電率を向上させ、かつ比誘電率の温度変化率を小さくさせることができる耐還元性誘電体磁器組成物を提供する」（段落[0009]）ものであり、「組成物中に鉛を含むことなく、比誘電率の値が1000以上と高く、且つ比誘電率の温度変化率が -25°C から $+85^{\circ}\text{C}$ の間で $\pm 10\%$ 以内と温度特性に優れ、しかも静電容量と絶縁抵抗との値を掛け合わせたCR積が $1000\text{M}\Omega\mu\text{F}$ 以上と、還元焼成後でも絶縁性に優れた耐還元性誘電体磁器組成物を得ることが可能となる」（段落[0013]）ものである。しかし、特許文献2の耐還元性誘電体磁器組成物は、鉛の代わりに重金属であるビスマスを用いており、ビスマスフリーの耐還元性誘電体磁器組成物を考えるには、至っていない。

[0006] さらに、特許文献3には、 $x\text{BaO}-y\text{TiO}_2-z\text{ReO}_{3/2}$ （但し、 x 、 y 、 z はモル%、 $8 \leq x \leq 18$ 、 $52.5 \leq y \leq 65$ 及び $20 \leq z \leq 40$ であり、 $x+y+z=100$ 、Reは希土類元素）で表わされるBaO-TiO₂-ReO_{3/2}系磁器組成物と、10～25重量%のSiO₂、10～40重量%のB₂O₃、25～55重量%のMgO、0～20重量%のZnO、0～15重量%のAl₂O₃、～0.5～10重量%のLi₂O、及び0～10重量%のRO（但し、Rは、Ba、Sr、Caの内少なくとも1種）を含むガラス組成物とを含むことを特徴とする、誘電体磁器組成物が示されており、「1000℃以下の低温で焼成でき、Ag、AuあるいはCuなどの導電性に優れた金属と共焼結することができる」（段落[0016]）とある。しかし、得られた誘電体磁器組成物の比誘電率は50以下であり、小型大容量な積層セラミックコンデンサ用の誘電体材料としては向かない。

[0007] 本発明者は、以上のような事情に鑑みて、還元雰囲気下において1080℃以下での焼結が可能であり、誘電体セラミックス層の材料に鉛(Pb)やビスマス(Bi)を含有せず、誘電率が2000以上であり、誘電率の温度特性がX7R特性であり、従来のNi内電積層セラミックコンデンサと同等レ

ベルの高温加速寿命特性を有する積層セラミックコンデンサを得るべく検討した結果、 BaTiO_3 系化合物を主成分とする誘電体磁器組成物において、 Ba/Ti 比や、副成分ある希土類の組成比及び MnO の組成比の条件を見出した。そして、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に対向して形成され、交互に異なる端面へ引出されるように形成された内部電極と、前記誘電体セラミック層の両端面に形成され、前記内部電極のそれぞれに電氣的に接続された外部電極とを有する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が、 $\text{ABO}_3 + a\text{Re}_2\text{O}_3 + b\text{MnO}$ （ただし、 ABO_3 は BaTiO_3 を主体とするペロブスカイト系誘電体、 Re_2O_3 は La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 及び Y から選ばれる1種以上の金属酸化物、 a 、 b は ABO_3 100molに対するmol数を示す）で表記したとき、 $1.000 \leq A/B \leq 1.035$ の範囲であり、 $0.05 \leq a \leq 0.75$ の範囲であり、 $0.25 \leq b \leq 2.0$ の範囲である主成分と、 B 、 Li または Si のうちの一種以上を含み、それぞれ B_2O_3 、 Li_2O 、 SiO_2 で換算したときの合計が0.16～1.6質量部である副成分と、で構成された焼結体であり、前記内部電極は Cu または Cu 合金で構成されていることを特徴とする積層セラミックコンデンサを提案した（特許文献4）。また、本発明者は、内部電極が Cu または Cu 合金で構成された、積層セラミックコンデンサーにおいて、誘電体セラミックスを、断面で見たときの径の平均値が400nm以下のグレインと粒界とで構成された、 BaTiO_3 を主体とするペロブスカイト型誘電体材料の焼結体とすることにより、温度特性がX7R特性またはX8R特性のものが得られることも提案しており（特許文献5）、実施例においては、焼結体の出発原料として、 MnO に、添加剤である希土類の酸化物、および焼結助剤としての B_2O_3 、 Li_2O 、 SiO_2 を混合したものをを用いている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2005-194138号公報

特許文献2：特開2006-213575号公報

特許文献3：特開2002-97072号公報

特許文献4：特開2008-42150号公報

特許文献5：特開2008-72072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者が、上記特許文献4、5に記載されたBaTiO₃系化合物を主成分とする誘電体磁器組成物について、さらに検討を続けた結果、該誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサにおいて、改善する余地があることが判明した。すなわち、本発明の目的は、上記の従来技術で十分に検討されていない課題を解決しようとするものであり、BaTiO₃系化合物を主成分とする誘電体磁器組成物を用い、組成物中に環境や人体に有害な鉛やビスマス等を含有しなくても、1030℃以下の低温焼結が可能で、Cuを主成分とする導電性に優れた金属との共焼結が可能であり、Cuを内部電極とすることで、高誘電率かつX7R特性（25℃での比誘電率を基準として、-55℃から125℃の範囲内における比誘電率の温度変化率の絶対値が15%以内）やX5R特性（25℃での比誘電率を基準として、-55℃から85℃の範囲内における比誘電率の温度変化率の絶対値が15%以内）を満足する誘電特性を示すと共に、還元雰囲気下で焼成しても、絶縁抵抗が高く、さらに高温負荷などの寿命特性に優れた誘電体磁器組成物と、該誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサおよびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記目的を達成すべくさらに検討を重ねた結果、BaTiO₃系化合物を主成分とする誘電体磁器組成物において、Re、Mn、B、Liの含有量に加え、VおよびMoのトータル含有量が、Cuを主成分とする内部電極を用いた積層セラミックコンデンサの寿命特性に影響を与えることが判

明した。また、Cuを主成分とする内部電極から誘電体層へ拡散するCuの量が、積層セラミックコンデンサの寿命特性に影響を与えることが判明した。更には、従来含有されるSiが、低温焼結化の観点から、不純物として含まれるものも含めその含有量を抑えることが重要であるという知見も得た。また、Si含有量を抑えた場合、誘電体の構造が不安定になり、寿命の低下を招く原因ともなるが、本発明においては、従来よりもB含有比率を増やし、Ba/Ti比(=m)とB含有量(=f)、Li含有量(=g)の比率を適切に調整することで、1030℃以下の低温焼結と高寿命な特性の両立を可能とした。

[0011] 本発明は、これらの知見に基づいて検討を重ねた結果完成に至ったものであり、以下のとおりのものである。[1] BaTiO₃からなる主成分と、Re、Mn、V、Mo、Cu、B、Li、Ca、Srからなる副成分とからなる誘電体磁器組成物において、前記誘電体磁器組成を、BaTiO₃+aRe₂O₃+bMnO+cV₂O₅+dMoO₃+eCuO+fB₂O₃+gL₂O+xSrO+yCaO(ただし、ReはEu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYから選ばれる1種以上、a~g、xおよびyはBaTiO₃からなる主成分100molに対するmol数を示す。)で表記し、該誘電体磁器組成物に含まれる(Ba+Sr+Ca)/Tiのmol比をmとしたとき、
 $0.10 \leq a \leq 0.50$ $0.20 \leq b \leq 0.80$ $0 \leq c \leq 0.12$ $0 \leq d \leq 0.07$ $0.04 \leq c+d \leq 0.12$ $0 \leq e \leq 1.00$ $0.50 \leq f \leq 2.00$ $0.6 \leq (100(m-1)+2g)/2f \leq 1.3$
 $0.5 \leq 100(m-1)/2g \leq 5.1$ $0 \leq x \leq 1.5$ $0 \leq y \leq 1.5$ であることを特徴とする誘電体磁器組成物。[2] 不純物として含まれるSiは、BaTiO₃からなる主成分を100molとしたときにSiO₂換算で1.0mol以下であることを特徴とする前記[1]の誘電体磁器組成物。[3] 前記誘電体磁器組成を、(Ba_{1-v-w}Sr_vCa_w)TiO₃+aRe₂O₃+bMnO+cV₂O₅+dMoO₃+eCuO+fB₂O₃+gL₂O

$+x\text{SrO}+y\text{CaO}$ で表記したとき、 $0\leq x+v\times 100\leq 1.5$ 、 $0\leq y+w\times 100\leq 1.5$ としたことを特徴とする前記〔1〕～〔2〕のいずれかの誘電体磁器組成物。〔4〕焼結温度が 1030°C 以下で緻密化させることが可能であることを特徴とする前記〔1〕～〔3〕のいずれかの誘電体磁器組成物。〔5〕複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に対向して形成された内部電極を有する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が、前記〔1〕～〔4〕のいずれかの誘電体磁器組成物で構成された焼結体であり、前記内部電極は、CuまたはCu合金で構成されていることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。〔6〕前記積層セラミックコンデンサが、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に対向して形成され、交互に異なる端面へ引出されるように形成された内部電極と、前記誘電体セラミック層の両端面に形成され、前記内部電極のそれぞれに電氣的に接続された外部電極とを有することを特徴とする前記〔5〕の積層セラミックコンデンサ。〔7〕BaTiO₃系化合物からなる主成分原料に、副成分原料として少なくともRe（ここで、Reは、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYから選ばれる1種以上）、Mn、B、およびLiと、更にV、Moのうち1種以上と、或いは更にCuやBa、Sr、Caを、酸化物やガラス、その他の化合物などの形態で含むセラミック原料を準備する工程と、該セラミック原料を用いてセラミックグリーンシートを形成するシート形成工程と、該セラミックグリーンシートにCuを主成分とする内部電極パターンを印刷する印刷工程と、該印刷工程を経たセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する積層工程と、該積層体を内部電極パターン毎に裁断してチップ状の積層体を得る裁断工程と、該裁断工程で得られたチップ状の積層体を 1030°C 以下の温度で還元性雰囲気にて焼成して焼結体を得る焼成工程と、該焼結体の両端部に該内部電極と電氣的に接続するように外部電極用導電性ペーストを塗布して焼付け処理を施す外部電極形成工程を備えることを特徴とする前記〔5〕又は〔6〕の積層セラミックコンデンサの製造方法。〔8〕BaTiO₃系化合物からなる主成

分原料に、副成分原料として少なくともRe（ここで、Reは、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYから選ばれる1種以上）、Mn、B、およびLiと、更にV、Moのうち1種以上と、或いは更にCuやBa、Sr、Caを、酸化物やガラス、その他の化合物などの形態で含むセラミック原料を準備する工程と、該セラミック原料を用いてセラミックグリーンシートを形成するシート形成工程と、該セラミックグリーンシートにCuを主成分とする内部電極パターンを印刷する印刷工程と、該印刷工程を経たセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する積層工程と、該積層体を内部電極パターン毎に裁断してチップ状の積層体を得る裁断工程と、該裁断工程で得られたチップ状の積層体の両端部に該内部電極と電氣的に接続するように外部電極用導電性ペーストを塗布する外部電極形成工程と、該外部電極形成工程で得られたチップ状の積層体を1030℃以下の温度で還元性雰囲気にて焼成する焼成工程を備えることを特徴とする上記〔5〕又は〔6〕の積層セラミックコンデンサの製造方法。

発明の効果

〔0012〕 本発明によれば、誘電体磁器組成物中に環境や人体に有害な鉛やビスマス等を含有しなくても、1030℃以下の低温焼結が可能で、Cuを主成分とする導電性に優れた金属との共焼結が可能であり、Cuを内部電極とすることで、高誘電率かつX7R特性（またはX5R特性）を満足する誘電特性を示すと共に、還元雰囲気下で焼成しても、絶縁抵抗が高く、さらに高温負荷などの寿命特性に優れた誘電体磁器組成物および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

〔0013〕 〔図1〕本発明の積層セラミックコンデンサの一実施形態を模式的に示す図

発明を実施するための形態

〔0014〕 図1は、本発明の誘電体磁器組成物を誘電体層に用いた、積層セラミックコンデンサの一実施形態を模式的に示す図である。 図1に示すように、本発明の積層セラミックコンデンサ1は、セラミックスの焼結体からなる誘電体

層 2 と Cu を主成分とした内部電極 3 とが交互に積層された構成を有すると共に該積層セラミックコンデンサ 1 の両端部には、該誘電体層 2 の内部で交互に配置された該内部電極 3 と各々電氣的に接続されている一対の外部電極 4 が形成されている。該積層セラミックコンデンサ 1 の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよい。

[0015] 本発明の前記誘電体層 2 に用いる誘電体磁器組成物は、BaTiO₃からなる主成分と、Re、Mn、V、Mo、Cu、B、Li からなる副成分からなる。ここで、本発明の前記誘電体層 2 の誘電体磁器組成を、BaTiO₃ + aRe₂O₃ + bMnO + cV₂O₅ + dMoO₃ + eCuO + fB₂O₃ + gLi₂O + xSrO + yCaO (ただし、Re は Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及び Y から選ばれる 1 種以上、a ~ g、x および y は BaTiO₃ からなる主成分 100 mol に対する mol 数を示す。) で表記し、該誘電体磁器組成物に含まれる (Ba + Sr + Ca) / Ti の mol 比を m としたとき、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ 、より望ましくは、 $0.20 \leq a \leq 0.35$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.80$ 、より望ましくは、 $0.20 \leq b \leq 0.60$ 、 $0 \leq c \leq 0.12$ 、より望ましくは、 $0 \leq c \leq 0.10$ 、 $0 \leq d \leq 0.07$ 、 $0.04 \leq c + d \leq 0.12$ 、 $0 \leq e \leq 1.00$ 、 $0.50 \leq f \leq 2.00$ 、より望ましくは、 $0.65 \leq f \leq 1.50$ 、 $0.6 \leq (100(m-1) + 2g) / 2f \leq 1.3$ 、 $0.5 \leq 100(m-1) / 2g \leq 5.1$ 、 $0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq y \leq 1.5$ であることを特徴とする。

[0016] ここで、Re₂O₃ の量、すなわち a が小さい場合、特に 0.10 未満の場合には顕著に、寿命が低下する一方、大きくなり過ぎると焼結性が低下し、特に 0.50 よりも大きい場合には 1030℃ 以下での焼結が困難となる。したがって、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ の範囲が望ましい。より望ましくは、 $0.20 \leq a \leq 0.35$ であり、高い寿命特性と 1000℃ 以下の緻密化を可能とする。

[0017] また、MnO の量、すなわち b が小さい場合、寿命が低下する一方、過剰に

なると焼結性が低下し、特に 0.80 よりも大きくなると 1030°C 以下での焼結が困難となる。従って、 $0.20 \leq b \leq 0.80$ の範囲が望ましい。より望ましくは、 $0.20 \leq b \leq 0.60$ であり、高い寿命特性と 1000°C 以下の緻密化を可能とする。

[0018] VまたはMoの少なくとも一方が副成分として含まれていないと、寿命特性が低下することから、 $c + d \geq 0.04$ が望まれる一方で、VおよびMoのトータル含有量が過剰になっても、また寿命特性の低下が見られた。したがって、 $0.04 \leq c + d \leq 0.12$ の範囲が望ましい。また、VおよびMoの個々の添加量が 0.12 および 0.07 を超えてもまた、寿命特性の低下が見られたことから、 $0 \leq c \leq 0.12$ および $0 \leq d \leq 0.07$ の範囲が望ましい。また、特に、 $0 \leq c \leq 0.10$ の範囲にした場合において一段と良い寿命特性を示す。

[0019] 内部電極にCuを用いた場合、内部電極から誘電体層へCuが拡散することが知られている。そのため、Cuを添加しなくても誘電体層にはCuが含有していると考えられ、Cuを含むことで寿命特性が改善する。このとき、CuOを添加していない場合、内部電極から誘電体層へのCuの拡散は平衡状態に達し安定化すると考えられる。しかし、Cuを外部から添加し過剰なCuが存在した場合、逆に寿命が低下する傾向が見られた。そこで、 $0 \leq e \leq 1.00$ が望ましい。また、Cuは原料として原料工程で添加をしなくても、焼成工程でCu内部電極から誘電体層にCuを拡散させることでも、誘電体層に含有させることが可能である。

[0020] B_2O_3 の含有量、すなわちfが 0.50 未満であると、焼結性が低下し 1030°C 以下での焼結が困難となる一方、 2.00 よりも大きくなると、寿命が低下するため、 $0.50 \leq f \leq 2.00$ の範囲が望ましい。更により低温で焼成させるためにより望ましくは、 $0.65 \leq f \leq 1.5$ の範囲が望まれ、高い寿命特性と 1000°C 以下の緻密化を可能とする。

[0021] また、 Li_2O の量、すなわちgについては、 $(100(m-1) + 2g) / 2f$ が 0.6 未満になると寿命が低下し、逆に、 1.3 よりも大きくなると

焼結性が低下し 1030°C 以下での緻密化が困難となる。したがって、 $0.6 \leq (100(m-1) + 2g) / 2f \leq 1.3$ の範囲が望ましい。また、 $m \leq 1$ の場合、寿命特性が低下するために $m > 1$ であることが望まれる。ただし、 m の値は、 BaTiO_3 系化合物の合成時によって一義的に決まるものではなく、 m の値を調整するために、原料工程にて Ba や Sr 、 Ca の酸化物や炭化物を添加しても同様の効果が得られる。 $100(m-1) / 2g$ が 0.50 未満の場合、寿命特性が低下する一方、 5.1 よりも大きくなると焼結性が低下し 1030°C 以下での焼結が困難となる。従って、 $0.50 \leq 100(m-1) / 2h \leq 5.1$ の範囲が望ましい。また、 Sr や Ca は Ba と同じように m の調整元素として使用することができる。本発明においては、 $0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq y \leq 1.5$ の範囲において、 m の調整に効果があることを確認している。更に、添加した Sr や Ca は焼成過程において主成分である BaTiO_3 系化合物に固溶するため、 Sr や Ca を主成分として添加した $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_w)\text{TiO}_3$ を用いても同様の効果が得られる。

[0022] Si は、低温焼結化のためには含まれていないことが望ましいが、例えば分散工程などの製造工程上において含有される可能性が高い。そのため、本発明においては、意図的に SiO_2 を添加し、 Si 含有量に対する系の安定性を確認したところ、 SiO_2 換算にて $1.0\text{mol}\%$

以下であれば特性上に大きな影響を与えないことを確認した。一方で、 $1.0\text{mol}\%$ よりも多く含まれていると焼結性の低下が顕著になるために、 SiO_2 の不純物含有量を $1.0\text{mol}\%$ 以下にする必要がある。

[0023] このように、本発明においては、誘電体層 2 に用いる誘電体磁器組成物を設計することにより、組成物中に環境や人体に有害な鉛やビスマス等を含有しなくても、 1030°C 以下、望ましくは、 1000°C 以下の低温焼結が可能で、 Cu を主成分とする導電性に優れた金属との共焼結が可能であり、高誘電率かつ $X7R$ 特性や $X5R$ 特性を満足する誘電特性を示すと共に、中性や還元雰囲気下で焼成しても、絶縁抵抗が高く、さらに高温負荷などの寿命特

性に優れた誘電体磁器組成物および積層セラミックコンデンサを提案することができる。また、内部電極にCuを用いない場合、焼成過程におけるCu内部電極からのCuの拡散による高寿命化の効果を得ることができないだけでなく、内部電極にNi等を用いた場合は、原料工程で添加したCuが焼成過程でNi電極に吸収されてしまうため、内部電極にはCuまたはCu合金を用いる必要がある。なお、本発明の目的を妨げない限り、他の元素が含有されていても構わない。例えば、分散工程においてZrなどが不純物として入る可能性がある。

[0024] 次に、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法について記載する。

本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、（１）BaTiO₃系化合物からなる主成分原料に、副成分原料として少なくともRe（ここで、Reは、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYから選ばれる１種以上）、Mn、B、SiおよびLiと、更にV、Moのうち１種以上と、或いは更にCuやBa、Sr、Caを、酸化物やガラス、その他の化合物などの形態で含むセラミック原料を準備する原料工程と、（２）該セラミック原料を用いてセラミックグリーンシートを形成するシート形成工程と、該セラミックグリーンシートにCuを主成分とする内部電極パターンを印刷する印刷工程と、（３）該印刷工程を経たセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する積層工程と、（４）該積層体を内部電極パターン毎に裁断してチップ状の積層体を得る裁断工程と、（５）該裁断工程で得られたチップ状の積層体を1030℃以下、望ましくは1000℃以下の温度で還元性雰囲気にて焼成することで焼結体を得る焼成工程と、（６）該焼結体の両端部に該内部電極と電氣的に接続するように外部電極用導電性ペーストを塗布して焼付け処理を施す外部電極形成工程を備える。さらに、（７）の外部電極形成工程は、該裁断工程で得られたチップ状の積層体の両端部に該内部電極と電氣的に接続するように外部電極用導電性ペーストを塗布した後に、1030℃以下、望ましくは1000℃以下の温度で還元性雰囲気にて焼成することで、外部電極形成工程と焼成工程を同時に行なうことも可能である。

実施例

[0025] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。また、本発明を実施するにあたり、秤量から混合・粉碎、成型、焼成等の各工程において、Siのコンタミが入らないように十分な注意を払った。（実施例1）出発原料として、 BaTiO_3 、 Re_2O_3 、 MnO_2 、 B_2O_3 、 SiO_2 および Li_2CO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 CuO や BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 を準備した。その際、誘電体磁気組成物の $(\text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca}) / \text{Ti}$ 比を調整するために、出発原料である BaTiO_3 の Ba / Ti 比 $(=n)$ をXRFにて事前に分析を行った。その後、表1(1)、(2)にある所定の組成が得られるように秤量した。ここで、 BaTiO_3 を100molとした際に、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 の添加量を、それぞれ、 i 、 j 、 k (mol)で表した場合、 m は、 $m = n + i / 100 + j / 100 + k / 100$ で表すことができる。

[0026]

[表1(1)]

試料No.	n	Re	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	内電	m	c+d	$(100(m-1)+2g)/2f$	$100(m-1)/2g$
1	0.992	Dy	Re2O3	MnO	V2O5	MoO3	CuO	B2O3	Li2O	SiO2	BaO	SrO	CaO	Cu	1.008	0.12	0.82	3.31
2	0.992	Dy	0.35	0.40	0.05	0.07	0.00	0.65	0.12	0.00	1.12	0.49		Cu	1.017	0.08	1.03	1.69
3	0.992	Dy	0.35	0.40	0.01	0.07	0.00	1.30	0.50	0.00	1.00	1.49		Cu	1.008	0.08	0.70	0.74
4	0.992	Dy	0.25	0.40	0.01	0.03	0.00	0.65	0.36	0.00	0.57	0.77		Cu	1.005	0.04	0.97	0.76
5	0.994	Ho	0.25	0.60	0.01	0.07	0.00	0.98	0.32	0.00	0.67	0.96		Cu	1.010	0.08	0.86	1.59
6	0.994	Ho	0.35	0.20	0.01	0.03	0.00	0.98	0.19	0.00	1.26	0.65		Cu	1.013	0.04	0.86	3.54
7	0.994	Ho	0.25	0.60	0.05	0.03	0.00	0.65	0.10	0.00	0.50	0.67		Cu	1.006	0.08	0.60	2.72
8	0.994	Ho	0.35	0.20	0.05	0.03	0.00	1.30	0.50	0.00	0.80	1.49		Cu	1.017	0.08	1.03	1.69
9	0.999	Dy	0.25	0.20	0.01	0.05	0.00	1.30	0.21	0.00	0.76	0.83		Cu	1.017	0.06	0.80	4.00
10	0.999	Dy	0.35	0.60	0.05	0.05	0.00	0.98	0.39	0.00	0.71			Cu	1.008	0.10	0.80	1.00
11	0.999	Dy	0.15	0.60	0.05	0.03	0.00	1.30	0.62	0.00	0.55	0.62		Cu	1.012	0.08	0.95	1.00
12	0.999	Dy	0.10	0.40	0.05	0.05	0.00	0.98	0.21	0.00	0.27	1.37		Cu	1.017	0.10	1.10	4.00
13	0.999	Ho	0.25	0.40	0.10	0.00	0.00	1.30	0.43	0.00	1.37	0.16		Cu	1.014	0.10	0.88	1.66
14	0.999	Ho	0.35	0.40	0.00	0.07	0.00	1.50	0.52	0.00	0.54	0.83		Cu	1.013	0.07	0.77	1.22
15	0.999	Ho	0.35	0.20	0.05	0.03	0.00	2.00	0.50	0.00	1.00	1.49		Cu	1.024	0.08	0.85	2.38
16	0.999	Ho	0.35	0.40	0.12	0.00	0.00	0.65	0.12	0.00	0.42	0.49		Cu	1.008	0.12	0.82	3.31
17	1.001	Gd	0.25	0.60	0.01	0.07	0.00	0.98	0.32	0.00	0.17		0.96	Cu	1.012	0.08	0.95	1.86
18	1.001	Gd	0.35	0.20	0.01	0.03	0.00	0.98	0.19	0.00	1.26		0.15	Cu	1.015	0.04	0.95	4.00
19	1.001	Gd	0.25	0.20	0.01	0.05	0.00	1.30	0.15	0.00	0.76	0.83			1.017	0.06	0.76	5.55
20	1.001	Gd	0.25	0.80	0.01	0.07	0.00	0.98	0.32	0.00	0.17	0.96		Cu	1.012	0.08	0.95	1.86
21	1.001	Gd	0.60	0.60	0.01	0.07	0.00	0.98	0.32	0.00	0.17	0.96			1.012	0.08	0.95	1.86
22	1.001	Gd	0.25	0.40	0.05	0.05	0.00	1.30	0.43	0.00	1.37	0.16		Cu	1.016	0.10	0.95	1.86
23	1.001	Gd	0.25	0.40	0.05	0.05	0.00	1.30	0.43	0.00	1.37	0.16		Cu	1.016	0.10	0.95	1.86
24	1.001	Gd	0.25	0.40	0.10	0.02	0.00	1.30	0.43	0.00	1.37	0.16		Cu	1.016	0.12	0.95	1.86
25	1.001	Gd	0.15	0.60	0.01	0.07	0.00	2.30	0.29	0.00	1.99	0.23		Cu	1.023	0.08	0.62	4.00
26	1.001	Gd	0.15	0.60	0.00	0.09	0.00	1.30	0.29	0.00	1.99	0.23		Cu	1.023	0.09	1.10	4.00
27	1.001	Gd	0.15	0.40	0.01	0.03	0.00	1.50	0.27	0.00	0.44	0.51		Cu	1.010	0.04	0.52	1.86
28	1.001	Gd	0.15	0.20	0.01	0.01	0.00	0.65	0.31	0.00	0.05	0.49		Cu	1.006	0.02	0.95	1.00
29	1.001	Gd	0.35	0.40	0.05	0.07	0.00	0.65	0.12	0.00	0.42	0.49		Cu	1.010	0.12	0.95	4.00
30	1.001	Gd	0.25	0.60	0.05	0.03	0.00	0.65	0.10	0.00	0.10		0.67	Cu	1.008	0.08	0.80	4.00
31	1.001	Gd	0.35	0.20	0.05	0.03	0.00	1.30	0.50	0.00	0.30		1.49	Cu	1.019	0.08	1.10	1.86
32	1.001	Gd	0.35	0.20	0.15	0.00	0.00	0.98	0.19	0.00	1.26	0.15		Cu	1.015	0.15	0.95	4.00
33	1.001	Gd	0.35	1.00	0.01	0.05	0.00	0.65	0.25	0.00	0.39	0.46			1.009	0.06	1.10	1.86
34	1.001	Gd	0.25	0.10	0.05	0.07	0.00	0.98	0.54	0.00	0.47	0.54		Cu	1.011	0.12	1.10	1.00
35	1.001	Gd	0.25	0.60	0.05	0.03	0.00	0.50	0.10	0.00	0.10	0.47		Cu	1.006	0.08	0.84	3.04

[0027] [表1(2)]

試料No.	n	Re	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	内電	m	c+d	$(100(m-1)+2g)/2f$	$100(m-1)/2g$
36	1.001	Gd	Re2O3	MnO	V2O5	MoO3	CuO	B2O3	Li2O	SiO2	BaO	SrO	CaO		1.008	0.08	1.27	4.00
37	1.001	Gd	0.25	0.60	0.05	0.03	0.00	0.41	0.10	0.00	0.10	0.67		Cu	1.012	0.08	0.95	1.00
38	1.001	Gd	0.15	0.40	0.05	0.05	0.00	0.70	0.21	0.00	0.27	1.37			1.017	0.10	1.53	4.00
39	1.001	Gd	0.15	0.20	0.08	0.07	0.00	0.65	0.18	0.00	0.61			Cu	1.007	0.15	0.80	1.86
40	1.001	Gd	0.35	0.40	0.01	0.07	0.00	1.30	0.52	0.00	0.14	0.83		Cu	1.010	0.08	0.80	1.00
41	1.001	Gd	0.35	0.60	0.05	0.05	0.00	0.98	0.85	0.00	0.63	0.08		Cu	1.008	0.10	1.27	0.46
42	1.001	Gd	0.20	0.40	0.01	0.03	0.00	0.65	0.36	0.00	0.65			Cu	1.007	0.04	1.10	1.00
43	1.001	Gd	0.50	0.40	0.05	0.07	0.00	0.65	0.12	0.00	0.42	0.49		Cu	1.010	0.12	0.95	4.00
44	1.003	Er	0.35	0.40	0.01	0.07	0.00	1.30	0.52	0.00	0.14	0.33		Cu	1.008	0.08	0.70	0.74
45	1.003	Eu	0.25	0.40	0.01	0.03	0.00	0.65	0.36	0.00	0.65			Cu	1.009	0.04	1.28	1.32
46	1.003	Y	0.25	0.40	0.01	0.03	0.00	0.65	0.36	0.00	0.25			Cu	1.005	0.04	0.97	0.76
47	1.003	Yb	0.35	0.40	0.01	0.07	0.00	1.30	0.52	0.00	0.14	0.13		Cu	1.006	0.08	0.62	0.55
48	0.992	Dy	0.25	0.40	0.05	0.05	0.00	1.30	0.43	0.00	1.37	0.86		Ni	1.014	0.10	0.88	1.66
49	0.994	Ho	0.25	0.60	0.01	0.07	0.00	0.98	0.32	0.00	0.67	0.96		Ni	1.010	0.08	0.86	1.59
50	0.994	Ho	0.35	0.20	0.01	0.03	0.00	0.98	0.19	0.00	1.26	0.65		Ni	1.013	0.04	0.86	3.54
51	0.999	Dy	0.25	0.20	0.01	0.05	0.00	1.30	0.21	0.00	0.76	0.83		Ni	1.017	0.06	0.80	4.00
52	0.999	Dy	0.35	0.60	0.05	0.05	0.00	0.98	0.39	0.00	0.71			Ni	1.008	0.10	0.80	1.00
53	1.001	Gd	0.25	0.60	0.01	0.07	0.00	0.98	0.32	0.00	0.17		0.96	Ni	1.012	0.08	0.95	1.86
54	1.001	Gd	0.35	0.20	0.01	0.03	0.00	0.98	0.19	0.00	1.26		0.15	Ni	1.015	0.04	0.95	4.00
55	0.992	Dy	0.35	0.40	0.05	0.07	0.10	0.65	0.12	0.00	1.12	0.49		Cu	1.008	0.12	0.82	3.31
56	0.992	Dy	0.25	0.40	0.01	0.03	0.50	0.65	0.36	0.00	0.57	0.77		Cu	1.005	0.04	0.97	0.76
57	0.999	Ho	0.35	0.40	0.00	0.07	0.20	1.50	0.52	0.00	0.54	0.83		Cu	1.013	0.07	0.77	1.22
58	1.001	Gd	0.25	0.60	0.01	0.07	2.00	0.98	0.32	0.00	0.17		0.96	Cu	1.012	0.08	0.95	1.86
59	1.001	Gd	0.35	0.20	0.05	0.03	0.80	1.30	0.50	0.00	0.30		1.49	Cu	1.019	0.08	1.10	1.86
60	1.001	Gd	0.20	0.40	0.01	0.03	1.00	0.65	0.36	0.00	0.65			Cu	1.007	0.04	1.10	1.00
61	1.003	Gd	0.35	0.40	0.05	0.07	0.30	0.65	0.12	0.00	0.42	0.49		Cu	1.012	0.12	1.13	4.93
62	0.994	Ho	0.25	0.60	0.01	0.07	0.00	0.98	0.32	0.50	0.67	0.96		Cu	1.010	0.08	0.86	1.59
63	0.994	Ho	0.35	0.20	0.01	0.03	0.00	0.98	0.19	0.10	1.26	0.65		Cu	1.013	0.04	0.86	3.54
64	0.999	Dy	0.25	0.20	0.01	0.05	0.00	1.30	0.21	0.80	0.76	0.83		Cu	1.017	0.06	0.80	4.00
65	0.999	Dy	0.35	0.60	0.05	0.05	0.00	0.98	0.39	0.60	0.71			Cu	1.008	0.10	0.80	1.00
66	1.001	Gd	0.35	0.20	0.01	0.03	0.00	0.98	0.19	2.00	1.26	0.15			1.015	0.04	0.95	4.00
67	1.001	Gd	0.25	0.40	0.05	0.05	0.00	1.30	0.43	0.80	1.37		0.16	Cu	1.016	0.10	0.95	1.86
68	1.001	Gd	0.25	0.60	0.05	0.03	0.00	0.65	0.10	0.20	0.10		0.67	Cu	1.008	0.08	0.80	4.00
69	1.001	Gd	0.35	0.40	0.01	0.07	0.00	1.30	0.52	1.00	0.14	0.83		Cu	1.010	0.08	0.80	1.00
70	1.001	Gd	0.20	0.40	0.01	0.03	0.00	0.65	0.36	0.20	0.65			Cu	1.007	0.04	1.10	1.00

[0028] 次に、これらの秤量された前記秤量物をセラミックボールと共にポットミル

に入れ、湿式で混合・粉碎し、その後、ステンレスバットに入れて、熱風式乾燥器を用い乾燥することで、誘電体粉末を得た。尚、これら主成分、副成分のためのセラミックス原料は、熱処理により酸化物に変化するものであれば良く、炭酸化物や酸化物でなくてもよい。

[0029] 次に、焼結性について確認するための先行実験として、得られた誘電体粉末を、ポリビニルアルコール等を用いて造粒した後、所定の金型に入れて一軸成形し、水蒸気を含んだ $N_2 : 98\% - H_2 : 2\%$ ガス雰囲気下において、 $1030^\circ C$ で2時間保持することによりセラミック焼成体を得た。得られたセラミック焼成体については、JIS-R1634に従って、その開気孔率を測定し、開気孔率が1%以下になった物を焼結性○とし、開気孔率が1%を越えたものを×として、以下の表2(1)、(2)に示した。また、焼成温度を $1000^\circ C$ に変更して同様の検討を行い、焼成温度を $1000^\circ C$ としても、開気孔率が1%以下になったものを◎として示した。

[0030] 次に、上記のようにして得た誘電体粉末のうち、 $1030^\circ C$ 以下で緻密化したもの（焼結性を○又は◎としたもの）に関して、PVBバインダー又はアクリルバインダー、可塑剤、溶媒となる有機溶剤を適宜添加して、セラミックスラリーを作製した後、このセラミックスラリーを、リバーロールコーター等を使用して、ポリエステルフィルム上に厚み $7\mu m$ のグリーンシートを加工した。その後、所定寸法に切断して矩形状のセラミックグリーンシートを得た。得られた矩形状のセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷法等を用いてCuを主成分とする内部電極用ペーストを印刷し、導電パターンを形成した。なお、内部電極用ペーストには、Cuを主成分とする金属微粒子と有機バインダーを溶剤に溶かした有機ビヒクル等と一緒に混練して調整したものを用いた。また、比較のために、一部、Ni内部電極用ペーストを印刷した試料を準備した。

[0031] 次に、導電パターン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た。この際、隣接する上下のセラミックグリーンシートにおいて、その印刷面が内部電極パターンの長手方向に約半分程ずれるように配置し

た。更に、この積層物の上下両面に内部電極パターンを印刷してない保護層用のセラミックグリーンシートを積層し圧着した。その後、所定の形状に切り出してセラミック積層体を作製する。その後、Cuが酸化されない程度の不活性雰囲気下、300～600℃で脱バインダー処理を行った後、水蒸気を含んだN₂：98%－H₂：2%ガス雰囲気下において、所定の焼成温度（960～1020℃）になるまで、300℃／h rの速度にて昇温した。焼成温度到達後は、2時間保持し、その後、300℃／h rの速度にて温度を下げて、約700℃で雰囲気を窒素雰囲気に変えて2時間保持したのち室温まで下げることで内部電極3が埋設された積層セラミック焼結体を得た。

[0032] 次に、この積層セラミック焼結体をバレル研磨して焼結体端面から内部電極3を露出させ、その後、両端部に外部電極用ペーストを塗布し、乾燥させた後、N₂ガス雰囲気において所定の温度（700～900℃）で焼付け処理を行ない、外部電極4を形成した。なお、外部電極ペーストにはCuを主成分とする金属微粒子と有機ビヒクルおよび少量のフリット等を一緒に混練して調整した物を用いたが、これに限定する物ではなく、NiやAg等を外部電極として用いることも可能である。

[0033] 得られた積層セラミックコンデンサは、自動ブリッジ式測定器を使用し、周波数1kHz、実効電圧AC1Vrms、温度25℃の条件で静電容量C及びtanδ値を測定し、静電容量C及び試料寸法から比誘電率を算出した。また、静電容量の温度依存性に関しては、－55℃～150℃の温度範囲において、容量測定を行いEIA規格のX7RまたはX5Rに入る物を良品とし、その他を×とした。また、絶縁抵抗（IR）に関しては、絶縁抵抗計を用い、25℃において50Vの直流電圧を60s印加後に測定した抵抗値が5GΩ以上のものを○、5GΩ未満のものを×とした。更に、加速寿命試験（HALT）においては、150℃に加熱した恒温槽内に設置した試料に、相互に積層された内部電極間の誘電体層にかかる電圧を電界強度換算で20V／μmにした場合において、絶縁破壊に至るまでの平均加速寿命が500h

r 以上のものを◎、100hr 以上のものを○、それ以下のものを×とした。
得られた積層セラミックコンデンサの特性を表2に示す。

[0034] [表2(1)]

150-20V/um

試料No	焼結性	焼成温度	比誘電率	$\tan \delta$	温度特性	IR	HALT
1	◎	960°C	2320	4.2	X7R	○	◎
2	◎	960°C	2740	6.8	X7R	○	◎
3	◎	900°C	2350	4.5	X7R	○	◎
4	◎	960°C	2380	4.1	X7R	○	◎
5	◎	980°C	1520	1.5	X7R	○	◎
6	◎	960°C	2680	7.4	X7R	○	◎
7	◎	980°C	1680	1.4	X5R	○	◎
8	◎	960°C	2640	6.3	X7R	○	◎
9	◎	920°C	2980	7.7	X7R	○	◎
10	◎	980°C	1860	2.3	X5R	○	◎
11	◎	980°C	1850	1.3	X7R	○	○
12	◎	980°C	2010	2.1	X7R	○	○
13	◎	960°C	2270	2.9	X7R	○	◎
14	◎	900°C	2250	4.0	X7R	○	◎
15	◎	920°C	2360	5.5	X7R	○	○
16	◎	960°C	2120	3.3	X7R	○	○
17	◎	980°C	1720	1.5	X7R	○	◎
18	◎	960°C	2880	8.4	X7R	○	◎
19	×						
20	○	1020°C	1620	1.4	X7R	○	◎
21	×						
22	◎	960°C	2480	4.0	X7R	○	◎
23	◎	960°C	2480	4.0	X7R	○	◎
24	◎	960°C	2400	3.4	X7R	○	◎
25	◎	920°C	1460	1.3	X7R	○	×
26	◎	980°C	2870	7.5	X7R	○	×
27	◎	920°C	1970	3.1	X7R	○	×
28	◎	880°C	2740	6.1	X7R	○	×
29	◎	960°C	2420	4.7	X7R	○	◎
30	◎	980°C	1880	1.4	X5R	○	◎
31	◎	960°C	2840	7.3	X7R	○	◎
32	◎	960°C	2970	9.2	X7R	○	×
33	×						
34	◎	880°C	2950	7.8	X7R	○	×
35	○	1020°C	1880	1.4	X5R	○	◎

[0035]

[表2(2)]

150-20V/ μ m

試料No.	焼結性	焼成温度	比誘電率	$\tan \delta$	温度特性	IR	HALT
36	×						
37	◎	980°C	1950	1.8	X7R	○	×
38	×						
39	◎	900°C	3380	11.0	X7R	○	×
40	◎	900°C	2450	5.0	X7R	○	◎
41	◎	940°C	2010	2.9	X5R	○	×
42	◎	940°C	2510	4.8	X7R	○	◎
43	○	1010°C	2220	4.3	X7R	○	◎
44	◎	900°C	2150	3.5	X7R	○	◎
45	◎	960°C	2530	4.8	X7R	○	◎
46	◎	960°C	2280	3.6	X7R	○	◎
47	◎	900°C	2150	4.0	X7R	○	◎
48	◎	960°C	2270	2.9	X7R	○	×
49	◎	980°C	1430	1.4	X7R	○	×
50	◎	960°C	2590	6.9	X7R	○	×
51	◎	920°C	2910	7.2	X7R	○	×
52	◎	980°C	1780	1.9	X7R	○	×
53	◎	980°C	1650	1.3	X7R	○	×
54	◎	960°C	2760	7.4	X7R	○	×
55	◎	960°C	2310	4.1	X7R	○	◎
56	◎	960°C	2400	3.8	X7R	○	◎
57	◎	900°C	2210	3.8	X7R	○	◎
58	◎	980°C	2830	5.3	X7R	○	×
59	◎	960°C	2820	7.1	X7R	○	◎
60	◎	940°C	2510	4.8	X7R	○	◎
61	◎	960°C	2450	4.5	X7R	○	◎
62	◎	980°C	1500	1.4	X7R	○	◎
63	◎	960°C	2690	7.3	X7R	○	◎
64	◎	980°C	2810	6.9	X7R	○	◎
65	◎	980°C	1840	2.1	X5R	○	◎
66	×						
67	◎	1000°C	2450	3.5	X7R	○	◎
68	◎	980°C	1900	1.4	X5R	○	◎
69	◎	980°C	2330	4.5	X7R	○	◎
70	◎	940°C	2500	4.8	X7R	○	◎

[0036] (実施例2) 表3に示す組成となる様に実施例1と同様の方法を用いて、誘電体粉末を準備し、焼結性を確認した。

[0037]

[表3]

試料No	n	Re	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	内電	m	c+d	(100(m-1)+2g)/2f	100(m-1)/2g
71	0.992	Dy	0.25	0.40	0.05	0.05	0.00	1.30	0.43	0.00	1.37	0.86		Cu	1.014	0.10	0.88	1.66
72	0.994	Ho	0.20	0.40	0.01	0.03	0.00	0.65	0.36	0.00	0.57	0.57		Cu	1.005	0.04	0.97	0.76
73	1.001	Gd	0.25	0.60	0.01	0.07	0.00	0.98	0.32	0.00	0.17	0.56	0.40	Cu	1.012	0.08	0.95	1.86
74	1.001	Gd	0.35	0.20	0.01	0.03	0.00	0.98	0.19	0.00	1.26	0.15		Cu	1.015	0.04	0.95	4.00
75	1.001	Gd	0.25	0.40	0.05	0.05	0.00	1.30	0.43	0.00	1.37		0.16	Cu	1.016	0.10	0.95	1.86
76	1.001	Gd	0.35	0.20	0.07	0.03	0.00	1.30	0.50	0.00	0.30	1.49		Cu	1.019	0.10	1.10	1.86
77	1.002	Gd	0.25	0.60	0.05	0.03	0.00	0.65	0.10	0.00	0.10	0.67		Cu	1.010	0.08	0.90	4.63
78	1.003	Gd	0.35	0.40	0.05	0.07	0.00	0.65	0.12	0.00	0.42	0.49		Cu	1.012	0.12	1.13	4.93
79	1.003	Gd	0.35	0.40	0.01	0.07	0.00	1.30	0.52	0.00	0.14	0.83		Cu	1.013	0.08	0.89	1.22

[0038] 上記のようにして得た誘電体粉末に、PVBバインダー又はアクリルバイン

ダー、可塑剤、溶媒となる有機溶剤を適宜添加して、セラミックスラリーを作製した後、このセラミックスラリーを、リバースロールコーター等を使用して、ポリエステルフィルム上に厚み $7\text{ }\mu\text{m}$ のグリーンシートを加工した。その後所定寸法に切断して矩形状のセラミックグリーンシートを得た。得られた矩形状のセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷法等を用いて Cu を主成分とする内部電極用ペーストを印刷し、導電パターンを形成した。次に、導電パターン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た。この際、隣接する上下のセラミックグリーンシートにおいて、その印刷面が内部電極パターンの長手方向に約半分程ずれるように配置した。更に、この積層物の上下両面に内部電極パターンを印刷してない保護層用のセラミックグリーンシートを積層し圧着した。その後、所定の形状に切り出してセラミック積層体を作製する。次に、切り出したセラミック積層体のうち内部電極 3 が露出している端面に予め外部電極用ペーストを塗布し、乾燥させた後、(Cu が酸化されない程度の) 不活性雰囲気下、 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ で脱バインダー処理を行い、その後、水蒸気を含んだ $\text{N}_2 : 98\% - \text{H}_2 : 2\%$ ガス雰囲気下において、所定の焼成温度 ($940\sim 1030^{\circ}\text{C}$) になるまで、 $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度にて昇温し、焼成温度到達後は、2 時間保持し、その後、 $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度にて温度を下げて、約 700°C で雰囲気を窒素雰囲気に変えて 2 時間保持したのち室温まで冷却することにより、積層セラミックの焼結と外部電極 4 の形成を同時に行なった。得られた積層セラミックコンデンサに関しては、実施例 1 と同様にして評価を行いその結果を表 4 に示した。表 4 に示す様に、外部電極を誘電体層の焼結と同時に行なっても所定の特性を得ることが可能である。

[0039]

[表4]

150-20V/um

試料No.	焼結性	焼成温度	比誘電率	$\tan \delta$	温度特性	IR	HALT
71	◎	960°C	2380	3.5	X7R	○	◎
72	◎	940°C	2320	3.9	X7R	○	◎
73	◎	980°C	1720	1.5	X7R	○	◎
74	◎	960°C	2880	8.4	X7R	○	◎
75	◎	960°C	2480	4.0	X7R	○	◎
76	◎	960°C	2820	6.9	X7R	○	◎
77	◎	980°C	1880	1.4	X5R	○	◎
78	◎	960°C	2420	4.7	X7R	○	◎
79	◎	900°C	2450	5.0	X7R	○	◎

[0040] 以上のように、積層セラミックコンデンサにおける誘電体層を構成する、 BaTiO_3 からなる主成分と、 Re 、 Mn 、 V 、 Mo 、 Cu 、 B 、 Li 、 Sr 、 Ca からなる副成分からなる誘電体磁器組成物において、組成物を構成する成分の含有量等を前記の如く特定することで、組成物中に環境や人体に有害な鉛やビスマス等を含有しなくても、 1080°C 以下の低温焼結が可能で、 Cu を主成分とする導電性に優れた金属との共焼結が可能であり、 Cu を内部電極とすることで、高誘電率かつX7R特性（またはX5R特性）を満足する誘電特性を示すと共に、還元雰囲気下で焼成しても、絶縁抵抗が高く、さらに高温負荷などの寿命特性に優れた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る。

符号の説明

[0041] 1：積層セラミックコンデンサ 2：誘電体層 3：内部電極 4：外部電極

請求の範囲

- [請求項1] BaTiO_3 からなる主成分と、 Re 、 Mn 、 V 、 Mo 、 Cu 、 B 、 Li 、 Ca 、 Sr からなる副成分とからなる誘電体磁器組成物において、前記誘電体磁器組成を、 $\text{BaTiO}_3 + a\text{Re}_2\text{O}_3 + b\text{MnO} + c\text{V}_2\text{O}_5 + d\text{MoO}_3 + e\text{CuO} + f\text{B}_2\text{O}_3 + g\text{Li}_2\text{O} + x\text{SrO} + y\text{CaO}$ （ただし、 Re は Eu 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb 、及び Y から選ばれる1種以上、 $a \sim g$ 、 x および y は BaTiO_3 からなる主成分100molに対するmol数を示す。）で表記し、該誘電体磁器組成物に含まれる $(\text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca}) / \text{Ti}$ のmol比を m としたとき、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ $0.20 \leq b \leq 0.80$ $0 \leq c \leq 0.12$ $0 \leq d \leq 0.07$ $0.04 \leq c + d \leq 0.12$ $0 \leq e \leq 1.00$ $0.50 \leq f \leq 2.00$ $0.6 \leq (100(m-1) + 2g) / 2f \leq 1.3$ $0.5 \leq 100(m-1) / 2g \leq 5.1$ $0 \leq x \leq 1.5$ $0 \leq y \leq 1.5$ であることを特徴とする誘電体磁器組成物。
- [請求項2] 不純物として含まれる Si は、 BaTiO_3 からなる主成分を100molとしたときに SiO_2 換算で1.0mol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組成物。
- [請求項3] 前記誘電体磁器組成を、 $(\text{Ba}_{1-v-w}\text{Sr}_v\text{Ca}_w)\text{TiO}_3 + a\text{Re}_2\text{O}_3 + b\text{MnO} + c\text{V}_2\text{O}_5 + d\text{MoO}_3 + e\text{CuO} + f\text{B}_2\text{O}_3 + g\text{Li}_2\text{O} + x\text{SrO} + y\text{CaO}$ で表記したとき、 $0 \leq x + v \times 100 \leq 1.5$ $0 \leq y + w \times 100 \leq 1.5$ としたことを特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載の誘電体磁器組成物。
- [請求項4] 焼結温度が1030℃以下で緻密化させることが可能であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の誘電体磁器組成物。
- [請求項5] 複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に対向して形成された内部電極を有する積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が、請求項1～4のいずれか1項に記載の誘電

体磁器組成物で構成された焼結体であり、前記内部電極は、CuまたはCu合金で構成されていることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

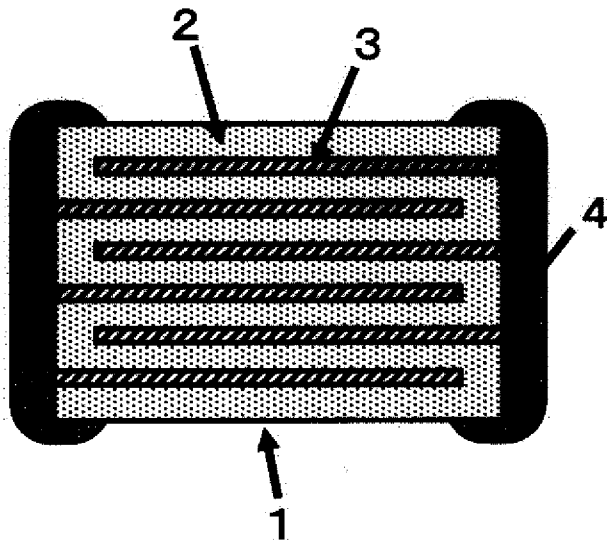
[請求項6] 前記積層セラミックコンデンサが、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に対向して形成され、交互に異なる端面へ引出されるように形成された内部電極と、前記誘電体セラミック層の両端面に形成され、前記内部電極のそれぞれに電氣的に接続された外部電極とを有することを特徴とする請求項5に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項7] BaTiO₃系化合物からなる主成分原料に、副成分原料として少なくともRe（ここで、Reは、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYから選ばれる1種以上）、Mn、B、およびLiと、更にV、Moのうち1種以上と、或いは、更にCuやBa、Sr、Caを、酸化物やガラス、その他の化合物などの形態で含むセラミック原料を準備する工程と、該セラミック原料を用いてセラミックグリーンシートを形成するシート形成工程と、該セラミックグリーンシートにCuを主成分とする内部電極パターンを印刷する印刷工程と、該印刷工程を経たセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する積層工程と、該積層体を内部電極パターン毎に裁断してチップ状の積層体を得る裁断工程と、該裁断工程で得られたチップ状の積層体を1030℃以下の温度で還元性雰囲気にて焼成して焼結体を得る焼成工程と、該焼結体の両端部に該内部電極と電氣的に接続するように外部電極用導電性ペーストを塗布して焼付け処理を施す外部電極形成工程を備えることを特徴とする請求項5又は6に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

[請求項8] BaTiO₃系化合物からなる主成分原料に、副成分原料として少なくともRe（ここで、Reは、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYから選ばれる1種以上）、Mn、B、およびLiと、更にV

、Moのうち1種以上と、或いは更にCuやBa、Sr、Caを、酸化物やガラス、その他の化合物などの形態で含むセラミック原料を準備する工程と、該セラミック原料を用いてセラミックグリーンシートを形成するシート形成工程と、該セラミックグリーンシートにCuを主成分とする内部電極パターンを印刷する印刷工程と、該印刷工程を経たセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する積層工程と、該積層体を内部電極パターン毎に裁断してチップ状の積層体を得る裁断工程と、該裁断工程で得られたチップ状の積層体の両端部に該内部電極と電氣的に接続するように外部電極用導電性ペーストを塗布する外部電極形成工程と、該外部電極形成工程で得られたチップ状の積層体を1030℃以下の温度で還元性雰囲気にて焼成する焼成工程を備えることを特徴とする請求項5又は6に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/071787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/468(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, 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)

C04B35/468, H01B3/12, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2007-331957 A (TDK Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims & US 2008/0004172 A1 & EP 1867615 A2 & KR 10-2007-0118557 A & CN 101093749 A	1-8
A	JP 2008-42150 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims & US 2008/0030921 A1 & KR 10-2008-0012178 A	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
05 December, 2011 (05.12.11)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2011 (20.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/468 (2006. 01) i, H01B3/12 (2006. 01) i, 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（I P C））

Int.Cl. C04B35/468, H01B3/12, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	JP 2007-331957 A (T D K株式会社) 2007. 12. 27, 特許請求の範囲 & US 2008/0004172 A1 & EP 1867615 A2 & KR 10-2007-0118557 A & CN 101093749 A	1-8
A	JP 2008-42150 A (太陽誘電株式会社) 2008. 02. 21, 特許請求の範囲 & US 2008/0030921 A1 & KR 10-2008-0012178 A	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

0 5 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

小川 武

4 T

9 2 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5