

(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 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

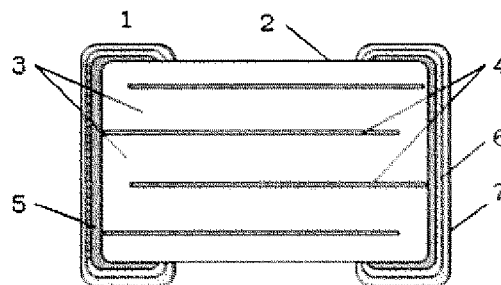
WO 2012/120712 A1

- (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/JP2011/071789
- (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 2011-047897 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011) 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 (米国についてのみ): 高島 賢二 (TAKASHIMAI Kenji) [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). 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), ユーロッパ (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: LAMINATED 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 laminated ceramic capacitor that can be baked at a temperature at or below 1030°C, and that, even if made thinner, has a high dielectric constant, favorable use life characteristics, and temperature characteristics satisfying X7R. [Solution] The present invention is structured in a manner such that, when the thickness of a dielectric ceramic layer sandwiched by inner electrodes is d, the grain size distribution of primary phase grains having BaTiO₃ as the primary component satisfies D20 ≤ D50 × 0.7, D50 ≤ d/4, D95 ≤ d/2, and the CV value ((standard deviation of D20-D95)/D50) < 40%. Also, the present invention is structured in a manner such that secondary phase grains configured from at least Re (Re including at least one of Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, and Y), Ba, and Ti are present in the dielectric ceramic layer, and in any given 5 μm × 5 μm dielectric layer cross sectional region, there are on average at least five of the secondary phase having a grain size of at least 0.10 μm, and there are on average less than two of the secondary phase having a grain size of at least D80 of the primary phase grains.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/120712 A1



【課題】1030℃以下の低温での焼成が可能で、かつ、薄層化した場合においても、高い誘電率と良好な寿命特性と、さらにX7Rを満たす温度特性とを合わせ持つ、積層セラミックコンデンサを提供すること。【解決手段】内部電極に挟まれた誘電体セラミック層の厚みを d としたとき、BaTiO₃を主成分とする主相粒子の粒子径分布が、 $D20 \leq D50 \times 0.7$ 、 $D50 \leq d/4$ 、 $D95 \leq d/2$ 、CV値($D20 \sim D95$ の標準偏差/ $D50$) $< 40\%$ 、となるような構造をとる。また、誘電体セラミック層中に、少なくとも、Re(ReはEu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYの少なくとも一つ以上を含む)、Ba、Tiで構成される2次相粒子が存在し、任意の $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の誘電体層断面領域において、 $0.10\mu\text{m}$ 以上の粒子径を持つ前記2次相が、平均5個以上で、主相粒子の $D80$ 以上の粒子径を持つ前記2次相が、平均2個未満となる構造をとる。

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、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体層からなる積層セラミックコンデンサ、特に、低温での焼成においても、X7Rの温度特性を満たし、さらに、薄層化を進めた場合においても、優れた寿命を持つように改良された構造を持つ積層セラミックコンデンサに関する。

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。そして、従来型の誘電体磁器組成物は焼成温度が1150℃～1400℃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、近年のレアメタル価格高騰を受け、その代替技術に注目が集まっており、ニッケル（以下、「Ni」と表記することもある。）を用いた内部電極から、銅（以下、「Cu」と表記することもある。）などの地金が安い金属を用いた内部電極への置き換え需要が高まっている。

[0003] しかしながら、内部電極として、銅を使用する場合には、銅の融点は1085℃とニッケルよりも融点が低いことから、1030℃、望ましくは1000℃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であるという問題がある。

[0004] 本発明者らは、以上のような事情に鑑みて、還元雰囲気下において、1030℃、望ましくは1000℃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1）。

[0005] また、本発明者らは、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 を主体とするプ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2）、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。

[0006] さらに、本発明者らは、 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、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を見だし、前記誘電体磁器組成を、 $BaTiO_3 + aRe_2O_3 + bMnO + cV_2O_5 + dMoO_3 + eCuO + fB_2O_3 + gLi_2O + xSrO + yCaO$ （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～hはBaTiO₃からなる主成分100molに対するmol数を示す。）で表記し、該誘電体磁気組成物に含まれる $(Ba + Sr + Ca) / Ti$ のmol比をmとしたとき、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.80$ 、 $0 \leq c \leq 0.12$ 、 $0 \leq d \leq 0.07$ 、 $0.04 \leq c + d \leq 0.12$ 、 $0 \leq e \leq 1.00$ 、 $0.50 \leq f \leq 2.00$ 、 $0.6 \leq (100(m-1) + 2g) / 2f \leq 1.3$ 、 $0.5 \leq 100(m-1) / 2g \leq 5.1$ 、 $0 \leq x \leq 1.50$ 、 $0 \leq y \leq 1.5$ であることを特徴とする誘電体磁器組成物を提案している（特許文献3）。

[0007] 一方、積層セラミックコンデンサにおいては、小型化かつ大容量化への要求を満たす有効な手段の1つとして、積層セラミックコンデンサを構成する誘導体セラミックス層の薄層化を図ることが検討され、薄層化した際の信頼性設計に関し、種々の提案がなされている。例えば、特許文献4では、粉碎した原料粉と粉碎していない原料粉とを適当な比率で混ぜ合わせることで、誘電体層内の結晶粒子径分布が、層厚の1/4よりも小さい側と、これよりも大きい側に、それぞれ一つずつピークが現れるような構造にし、これにより、1μm未満の薄層化においても、高い誘電率と高い電気絶縁性の両立を可能としている。また、上記特許文献5には、薄層化が可能で且つ高い寿命特性を得るための構造として、一層あたりの粒子数を少なく制限し、MnやVを粒界全体に拡散しやすくする方法をとる。また、特許文献6では、Li系化合物を焼結助剤として含有し、誘電体セラミックのグレイン径の平均値 $R_g [\mu m]$ を $0.06 < R_g < 0.17$ 、その標準偏差 $\sigma_g [\mu m]$ を $\sigma_g < 0.75$ とすることで、1μm未満の薄層化と良好な寿命特性

を同時に実現しており、また、特許文献7では、信頼性低下の原因となる2次相の発生を制限するために、2次相と同じ組成による化合物をあらかじめ誘電体材料中に混入してから焼成し、余計な2次相の発生を抑えるという方法を取っている。この方法により、2次相の大きさを誘電体厚みの $1/3$ 以下に制限している。また、特許文献8には、 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ 型結晶相(Mはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種)を、 $BaTiO_3$ からなる主相粒子の二面間粒界層および3重点に析出させ、薄層化した場合における静電容量の温度特性、絶縁破壊電圧、および、高温負荷寿命を向上している。また、特許文献9では、余剰なBaやSiなどのアルカリ土類金属が、非結晶性物質として三重点に析出し、これが信頼性を低下させている。そこで、三重点の80%以上の断面積を、8nm以下に抑制し、代わりにBa、TiおよびSiを含む結晶性酸化物粒子を誘電体セラミック層中に析出させる構造をとることで、薄層化した場合においても高い信頼性を実現している。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2008-42150号公報
特許文献2：特開2008-72072号公報
特許文献3：特願2010-235413
特許文献4：特開2010-199260号公報
特許文献5：特開2010-40798号公報
特許文献6：特開2010-52964号公報
特許文献7：特開2001-6966号公報
特許文献8：特開2004-107200号公報
特許文献9：特開2004-262717号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らが、内部電極として銅を使用する積層セラミックコンデンサについて更に検討を重ねた結果、既に提案している上記特許文献1～3では数 μ m以上の厚い所で検討しており、誘電体セラミック層が、2 μ m以下、好ましくは1 μ m以下と、薄くなってきた場合の信頼性の確保といった点で、まだ検討の余地があることが判明した。一方、上記特許文献4～9等に記載の、従来の薄層化した際の信頼性設計においては、前述のような低温での焼成は意図されておらず、充分とはいえないことも判明した。

[0010] すなわち、上記特許文献4、5においては、内部電極にNiを用いており、焼成温度が1150℃と高く、Cuを内部電極として用いるためには焼成温度が高い。また、特許文献6では、1025℃と低温で焼成する事も可能であるが、低温で焼結させる為の成分としては、SiおよびLiしか含有していない。このような系においては、焼成過程においてLiが揮発しやすく安定した特性を得ることが難しい。また、特許文献7のものも、焼成温度が1200℃以上と高く、Cuを内部電極とすることはできない。また、特許文献8に記載された組成では、焼成温度が1200℃以上と高くなり、Cuを内部電極とすることはできない。また、特許文献9では、低温での焼成は意図しておらず、実際に、記載の組成だけでは1030℃以下での焼成ができない。

[0011] 本発明は、こうした現状を鑑みてなされたものであり、1030℃以下の低温での焼成が可能で、かつ、薄層化した場合においても、高い誘電率と、良好な寿命特性と、さらに、X7Rを満たす温度特性とを合わせ持つ、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ものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記目的を達成すべく更に検討を重ねた結果、BaTiO₃を主成分とする主相粒子と、少なくともRe（ReはEu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYの少なくとも一つ以上を含む）、Ba、Tiを含む2次相粒子、及び少なくともB（ホウ素）又はLi（リチウム）のどちらか一方又は両方を含んだ粒界相からなる誘電体セラミックにより構成される、層

厚が $2\mu\text{m}$ 以下の誘電体セラミック層が複数積層されてなる略直方体形状のセラミック積層体と、前記誘電体セラミックスを介して対向しかつ交互に異なる端面へ引き出されるように形成された、Cu又はCu合金によりなる内部電極と、前記セラミック積層体の両端面に形成され、該端面に引き出された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、主相粒子の粒子径の分布を特定することにより、BaやLiを用いて低温で焼結させても高誘電率と高寿命の両立を図ることが可能となることを見いだした。また、比較的大きな、希土類を含む2次相粒子を存在させることで、主相粒子の焼結を促進させると共に、2次相から徐々に希土類が粒界相に拡散することで、焼結性と信頼性の両立を達成しうることを見いだした。更に、主相粒子の成分であるBaTiO₃からBaの一部が粒界相に拡散することで低温での緻密な状態を形成しうるが、拡散するBaが多すぎると結晶性が低下して欠損を作り、信頼性を低下させる原因となることも見いだした。

[0013] 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、以下の発明を提供するものである。[1] BaTiO₃を主成分とする主相粒子と、少なくともRe (ReはEu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYの少なくとも一つ以上を含む)、Ba、Tiを含む2次相粒子、及び少なくともB (ホウ素) 又はLi (リチウム) のどちらか一方又は両方を含んだ粒界相からなる誘電体セラミックにより構成される、誘電体セラミック層が複数積層されてなる略直方体形状のセラミック積層体と、前記誘電体セラミックス層を介して対向しかつ交互に異なる端面へ引き出されるように形成された、Cu又はCu合金によりなる内部電極と、前記セラミック積層体の両端面に形成され、該端面に引き出された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、前記内部電極に挟まれた前記誘電体セラミック層の層厚を t とし、上記誘電体セラミック層中における前記主相粒子の粒子径を測定して得られた累積個数分布 (以下、粒子径分布と呼ぶ) の累計20%、累計50%及び

累計95%における粒子径を、それぞれD20、D50、D95としたとき、
 $D20 \leq D50 \times 70\%$ 、 $D50 \leq t/4$ 、 $D95 \leq t/2$ 、
 CV値(D20~D95の間の標準偏差/D50) < 40%、となることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。[2] 前記誘電体セラミック層の任意の $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域中に、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の前記2次相粒子が、平均5個以上存在することを特徴とする[1]に記載の積層セラミックコンデンサ。[3] 前記 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域において、主相粒子の累積個数分布の累計80%(D80)よりも大きい粒子径をもつ2次相粒子の数が、平均2個未満であることを特徴とする[2]に記載の積層セラミックコンデンサ。[4] 前記粒界相のBa/Ti比を、前記主相粒子の粒子内のBa/Ti比で割った値が、1.2以下であることを特徴とする[1]~[3]のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。[5] 前記誘電体セラミックが、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からなり、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~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、[1]~[4]のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。[6] 前記誘電体磁器組成物に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[5]に記載の積層セラミックコンデンサ。[7] 前記

誘電体磁器組成物は、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〔5〕又は〔6〕に記載の積層セラミックコンデンサ。〔8〕前記誘電体セラミック層の層厚が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

発明の効果

〔0014〕本発明によれば、 1030°C 以下の温度で焼成し、かつ、誘電体セラミック層の層厚を $2\mu\text{m}$ 以下に薄層化した場合においても、 1800 以上の高い誘電率と、 $X7R$ 特性を満足する温度特性に加え、温度 150°C で電界強度 20 kV/mm 相当の高温負荷の下でも 100 時間を上回るような高い寿命特性を満足する、良好な寿命特性が得られる。

図面の簡単な説明

〔0015〕〔図1〕本発明に係る積層セラミックコンデンサの実施形態を示す模式図
〔図2〕誘電体セラミック層における主相粒子の粒子径の累積個数分布を示す図
〔図3〕誘電体セラミック層をSTEMによって測定した希土類元素マップを示す
〔図4〕誘電体セラミック層のEELSによる分析領域を図解的に示した断面図

発明を実施するための形態

〔0016〕本発明に係る積層セラミックコンデンサの実施形態について説明する。本実施形態による積層セラミックコンデンサ1は、図1に示すように、複数の誘電体セラミック層3と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極4で構成されるセラミック積層体2を備える。セラミック積層体2の両端面上には、内部電極と電氣的に接続するように外部電極5が形成され、その上には必要に応じて第一のメッキ層6、第二のメッキ層7が形成される。隣り合う内部電極4に挟まれた誘電体セラミック層3の厚みは $2\mu\text{m}$ 未満である。

〔0017〕前記誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックは、 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からなり、前記誘電体磁器組成を、

$BaTiO_3 + aRe_2O_3 + bMnO + cV_2O_5 + dMoO_3 + eCuO + f$
 $B_2O_3 + gLi_2O + xSrO + yCaO$ (ただし、 Re は Eu 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb 、及び Y から選ばれる1種以上、 $a \sim g$ 、 x および y は
 $BaTiO_3$ からなる主成分100molに対するmol数を示し、 m は誘電
 体磁気組成物に含まれる $(Ba + Sr + Ca) / Ti$ のmol比を示す) で
 表記したとき、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ $0.20 \leq b \leq 0.80$ $0 \leq$
 $c \leq 0.12$ $0 \leq d \leq 0.07$ $0.04 \leq c + d \leq 0.12$ $0 \leq e \leq$
 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。

[0018] ここで、 Re_2O_3 の量、すなわち a が小さい場合、特に 0.10 未満の場合
 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°C 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°C 以下の緻密化を可能
 とする。

[0019] 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
 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
 $^\circ\text{C}$ 以下の緻密化を可能とする。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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℃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℃以下の緻密化を可能とする。

[0023] 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℃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、BaTiO₃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℃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S rやC aは焼成過程において主成分であるB a T i O₃系化合物に固溶するため、S rやC aを主成分として添加した(B a_{1-x-y}S r_vC a_w) T i O₃を用いても同様の効果が得られる。

[0024] S i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、意図的にS i O₂を添加し、S i含有量に対する系の安定性を確認したところ、S i O₂換算にて1.0mol%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、1.0mol%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、S i O₂の不純物含有量は、B a T i O₃からなる主成分を100molとしたときにS i O₂換算で1.0mol以下である。

[0025] このように、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℃以下、望ましくは、1000℃以下の低温焼結が可能で、C u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。

[0026] 本発明の誘電体セラミックを作製するために、B a T i O₃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R e（ここで、R eは、E u、G d、D y、H o、E r、Y b、及びYから選ばれる1種以上）、M n、B、S iおよびL iと、更にV、M oのうち1種以上と、或いは更にC uやB a、S r、C a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。本発明の誘電体セラミック層3の主成分である、B a T i O₃粉末の平均粒子径は、0.10μm以上で、且つ、0.30μm以下である。

[0027] 内部電極4は、C u又はC u合金で構成されている。C u合金としては、C

u -

N i 合金、C u - A g 合金などが挙げられる。この内部電極 4 は、導電ペーストをスクリーン印刷等の方法でセラミックグリーンシートに印刷することによって形成される。導電ペーストには、C u 又は C u 合金の金属材料の他、誘電体セラミック層 3 の焼成収縮との収縮差を軽減するために、誘電体セラミック層 3 を構成するセラミック材料と略同一のセラミック材料が含まれている。

[0028] 前記の導電ペーストが印刷されたセラミックグリーンシートを積層することにより、生のセラミック積層体を得られる。この成形体を、内部電極 4 が溶融しない、1030℃以下の温度で、且つ、内部電極 4 の酸化を防ぐために、窒素雰囲気、あるいはこれに 3.0%未満の濃度の水素ガスを混合した還元性雰囲気下で、焼成することにより、焼結されたセラミック積層体 2 が得られる。なお、還元性雰囲気で焼成した場合、降温工程において、窒素等の雰囲気中で 700℃程度の温度での熱処理を施す必要がある。

[0029] 本発明において、焼結された誘電体セラミック層 3 は、B a T i O₃ を主相粒子として含む。主相粒子は、内部電極 4 に挟まれた誘電体セラミック層の層厚を t としたとき、図 2 で示されるような粒子径分布を示す。図 2 は、誘電体セラミック層中における前記主相粒子についてその粒子径分布を示すものであり、縦軸に累計を示し、横軸に粒子径を示してある。

[0030] 本発明においては、該粒子径分布において、累計 20%、累計 50% 及び累計 95% における粒子径を、それぞれ D_{20} 、 D_{50} 、 D_{95} としたとき、
 $D_{20} \leq D_{50} \times 70\%$ 、 $D_{50} \leq t/4$ 、 $D_{95} \leq t/2$ 、 CV 値 ($D_{20} \sim D_{95}$ の間の標準偏差 / D_{50}) $< 40\%$ 、となることを特徴としており、より望ましくは、 $100\text{nm} \leq D_{50} \leq t/4$ である。すなわち、 D_{20} が、 D_{50} の 70% 以下の値を持ち、 D_{50} が、 $t/4$ 以下の値を持ち、 D_{95} が、 $t/2$ 以下の値を持つように分布し、さらに、 CV 値 ($D_{20} \sim D_{95}$ の間の標準偏差 / D_{50}) が 40% 未満となるものである。

[0031] 本発明の誘電体セラミックは、高抵抗な粒界相を設計することで信頼性を確保しており、 $D_{50} > t / 4$ となった場合、内部電極間の粒界数が減少することによる寿命の低下は免れない。ただし、 D_{50} が 100 nm 未満になると誘電率の極端な低下を招くことから、誘電率確保の側面から、 D_{50} が 100 nm 以上であることが望まれる。更に、 D_{95} が $t / 2$ 以上である場合、粗大な粒子の数が多くなることから、2つの電極間に挟まれた誘電体層において局所的に電極界面の少ない箇所が出来、そこを起点に寿命が劣化する。また、本発明においては、平均粒子径よりも十分に小さい微小粒子が他の粒子と共に存在することで、誘電率の低下を抑制しながら、粒界数を稼ぎ、信頼性の向上を図っている。しかし、中途半端に小さい粒子が存在した場合、誘電体層の見かけ誘電率を下げる事になり、好ましくない。しかし、 B や Li を用いて低温で焼結させた場合、 D_{20} が $D_{50} \times 70\%$ 未満と極端に小さくすることで、逆に誘電率の低下を抑えられる。つまり、 D_{20} までの範囲において微小な粒子が存在していることが重要である。更に、 $D_{20} \sim D_{95}$ の範囲における CV 値が 40 未満と小さく粒子径が揃っていることで、高誘電率と高寿命の両立を図っている。 CV 値が 40% 以上になると、粒子径のばらつきにより、寿命の低下が起こることになる。

[0032] また、本発明において、焼結された誘電体セラミック層3は、少なくとも、 Re (Re は Eu 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb 、及び Y の少なくとも一つ以上を含む)、 Ba 、および、 Ti 、によって構成される2次相粒子を含む。前記2次相粒子の存在量は、誘電体セラミック層3の任意の $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の領域において、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の粒子径のものが平均5個以上であることを特徴としている。また、主相粒子の D_{80} よりも大きい粒子径を持つものが、平均2個未満であることを特徴としている。

[0033] 本発明においては、 $B-Li-Ba$ と共に希土類が粒界相に存在していることで、粒界相の絶縁性を高め、信頼性を確保していると考えられている。しかし、焼結初期の過程で $B-Li$ 中に希土類が固溶してしまうと主相粒子の焼結性を妨げる。そこで、比較的サイズの大きな希土類を2次相として存在

させることで、主相粒子の焼結を促進させると共に、2次相から徐々に希土類が粒界相に拡散することで、焼結性と信頼性の両立を図ったものである。

[0034] 2次相の粒子サイズが、 $0.1\ \mu\text{m}$ よりも小さい場合、希土類の粒界への拡散が早まることから焼結性が悪化する。逆に、主相粒子のD80よりも大きい2次相が多数存在すると、拡散速度が遅くなることから、粒界に十分な希土類が分布しないために信頼性が低下する。

[0035] さらに、本発明では、上記主相粒子において、EELS分析（電子エネルギー損失分析法を用いた分析）によって得られた粒界相および粒子内のBa/Ti比において、粒界相のBa/Ti比を、粒子内のBa/Ti比で割った値が、1.2未満であることを特徴としている。本発明においては、主成分であるBaTiO₃からBaの一部が粒界相に拡散することで、低温でネッキングし緻密な状態を形成している。しかし、主相粒子からBaが多く粒界相に拡散すると主相粒子の界面の結晶性が低下し、欠損を作ることによって信頼性を低下させていると考えられる。その為、粒界相のBa/Ti比を、粒子内のBa/Ti比で割った値が、1.2を超えないように設計する必要がある。

[0036] 外部電極5は、Cu、Ni、Ag、Cu-Ni合金、Cu-Ag合金で構成され、焼成済みのセラミック積層体2に導電ペーストを塗布して焼付けるか、または未焼成のセラミック積層体2に導電ペーストを塗布して誘電体セラミック層3の焼成と同時に焼付けることで形成される。外部電極5の上には、電解メッキなどによって、メッキ層6、7が形成される。第一のメッキ層6は外部電極5を保護する役目を持ち、Ni、Cu等で構成される。第二のメッキ層7は、半田ぬれ性をよくする役目を持ち、SnまたはSn合金等で構成される。

実施例

[0037] 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。

[0038] 《誘電体セラミック原料の作製》 主成分の出発原料として、表1に示す平均粒子径と比表面積を有するBaTiO₃粉末を準備した。副成分として、BaCO₃、Re₂O₃、MnO、MoO₃、V₂O₅、B₂O₃、及びLi₂Oの各粉末を準備した。まず、誘電体磁器組成物中のBa/Ti比をmと表記したとき、表1に記載された値となるように、BaCO₃を秤量した。続いて、組成式を、 $100\text{BaTiO}_3 + a\text{Re}_2\text{O}_3 + b\text{MnO} + c\text{V}_2\text{O}_5 + d\text{MoO}_3 + e\text{CuO} + f\text{B}_2\text{O}_3 + g\text{Li}_2\text{O}$ （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はBaTiO₃からなる主成分100molに対するmol数を示す）で表記したとき、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ $0.20 \leq b \leq 0.80$ $0 \leq c \leq 0.12$ $0 \leq d \leq 0.07$ $0.04 \leq c + d \leq 0.12$ $0 \leq e \leq 1.00$ $0.50 \leq f \leq 2.00$ $0.6 \leq (100(m-1) + 2g) / 2f \leq 1.3$ $0.5 \leq 100(m-1) / 2g \leq 5.1$ を満たす範囲内において、表1に記載された値となるように、残りの粉末を秤量した。

[0039]

[表1]

サンプル 番号	BaTiO ₃ 原料 粉末の粒子 径[μm]	BaTiO ₃ 原料 粉末の比表 面積[m ² /g]	原料粉末中 のBa/Ti m	希土類 Re ₂ O ₃		MnO 添加量 b	V ₂ O ₅ 添加量 c	MoO ₃ 添加量 d	CuO 添加量 e	B ₂ O ₃ 添加量 f	Li ₂ O 添加量 g
				元素	添加量 a						
1	0.15	6	1.017	Gd	0.3	0.5	0.05	0.05	0	1.4	0.4
2	0.15	6	1.015	Gd	0.3	0.5	0.08	0.03	0	1.2	0.3
3	0.15	6	1.013	Dy	0.3	0.7	0	0.05	0.1	1.4	0.4
4	0.15	6	1.017	Eu	0.3	0.5	0	0.05	0	1.2	0.3
5*	0.15	6	1.013	Gd	0.5	0.3	0.08	0.03	0.3	1.4	0.4
6*	0.15	6	1.017	Dy	0.2	0.7	0	0.03	0.1	1.4	0.4
7	0.2	4.5	1.017	Gd	0.3	0.5	0.05	0.05	0	1.4	0.4
8	0.2	4.5	1.015	Dy	0.3	0.5	0.05	0.05	0.1	1.7	0.5
9	0.2	4.5	1.015	Ho	0.5	0.4	0	0.03	0.7	1.4	0.3
10*	0.2	4.5	1.017	Gd	0.3	0.5	0	0.05	0	1.7	0.3
11*	0.2	4.5	1.013	Gd	0.3	0.3	0.05	0.03	0.3	1.4	0.4
12*	0.2	4.5	1.015	Dy	0.3	0.7	0	0.03	0.1	1.7	0.5
13	0.2	4	1.017	Eu	0.5	0.5	0.05	0.03	0.1	1.7	0.4
14	0.2	4	1.015	Gd	0.3	0.5	0.05	0.05	0	1.4	0.4
15*	0.2	4	1.013	Dy	0.3	0.5	0	0.05	0.3	1.4	0.5
16	0.2	3.5	1.015	Gd	0.3	0.5	0	0.03	0.1	1.2	0.3
17*	0.2	3.5	1.013	Gd	0.3	0.5	0	0.05	0	1.4	0.4
18	0.25	3	1.017	Gd	0.3	0.5	0.05	0.05	0	1.4	0.4
19	0.25	3	1.017	Gd	0.3	0.5	0.05	0.03	0	1.4	0.4
20	0.25	3	1.015	Dy	0.3	0.5	0.07	0.05	0.1	1.4	0.4
21*	0.25	3	1.015	Gd	0.3	0.5	0.05	0.05	0.1	1.4	0.5
22*	0.25	3	1.013	Gd	0.2	0.4	0.07	0.05	0.3	1.7	0.4
23*	0.25	3	1.017	Ho	0.5	0.7	0.05	0.05	0	1.2	0.3
24*	0.45	4	1.013	Gd	0.3	0.5	0	0.05	0	1.4	0.4

[0040] 次に、上記のように秤量されたBaTiO₃、BaCO₃、Gd₂O₃、MnC

O_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 B_2O_3 、 Li_2O の各粉末を混合した後、エチルアルコールを媒体として、ボールミルによる湿式混練を行った。なお、攪拌に要した時間は、サンプルごとに、表2に示すように調節した。

[0041] [表2]

サンプル 番号	攪拌時間 [h]	焼成中における水 素濃度 [%]	焼成温度 [°C]
1	16	0	960
2	16	0	920
3	24	0.5	960
4	16	2	940
5*	24	0.5	980
6*	24	2	920
7	16	0	960
8	24	0.5	960
9	16	0	940
10*	24	0.5	940
11*	16	0.5	980
12*	16	2	940
13	16	0.5	960
14	24	2	960
15*	16	0	980
16	16	2	960
17*	24	2	980
18	24	0.5	960
19	32	0	920
20	24	0.5	960
21*	16	0	980
22*	24	0	980
23*	16	0.5	960
24*	24	2	960

[0042] 《積層セラミックコンデンサの作製》 上記粉碎処理物に、ポリビニルブチラール系バインダを加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを作製した。このセラミックスラリーをダイコーター法により、シート状に成形し、セラミックグリーンシートを得た。次に、グリーンシート上に、Cuを含有する導電性ペーストをスクリーン印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を作製した。さらに、導電性ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシートを、導電ペースト膜の引き出されている側が互い違いに成るように積層し、コンデンサ本体となるべき生の積層体を得た。

[0043] 生の積層体を、 N_2 雰囲気中にて300°Cの温度まで加熱し、脱バインダ処理

を行った。脱バインダ処理後の積層体を、 N_2 、 H_2O 、及び表2に示す水素濃度から成る還元性雰囲気中において、表2に示す温度にて、各サンプルを2時間焼成した。また、その降温工程の途中の段階において、 N_2 雰囲気における $700^\circ C$ でのアニール処理を行い、生の積層体を焼結させてなるコンデンサ本体を得た。次に、得られたコンデンサ本体の両端部に、Cuとガラス粉末を含んだ外部電極ペーストを塗布し、 $900^\circ C$ で焼付けを行い、外部電極を形成した。

[0044] このようにして得た積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅 0.5 mm 、長さ 1.0 mm 、高さ 0.5 mm であった。また、内部電極に挟まれた誘電体の積層数は80層であり、1層あたりの平均層厚 t は、表3に示すような値であった。

[0045] 《セラミック構造の分析》 主相粒子の粒子径分布を調べるために、コンデンサ試料の研磨面に対し、FE-SEM観察を行い、1000個以上の結晶粒子について最大径と最小径をもとめ、これらの中間の値を、粒子径とした。このようにして得られた粒子径から、主相粒子に関して、粒子径の累積個数分布を作成し、 D_{20} （累計20%における粒子径）、 D_{50} （累計50%における粒子径）、 D_{95} （累計95%における粒子径）、ならびに、CV値（ $D_{20} \sim D_{95}$ の間の標準偏差/ D_{50} ）を算出した。

[0046] また、2次相粒子の分布を調べるために、STEMを用いて、内部電極層に挟まれた誘電体セラミック層について、希土類元素のマッピングを、図3に示すような、 $5\text{ }\mu\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{ m}$ の領域に対して行った。なお、 $5\text{ }\mu\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{ m}$ の領域は、積層セラミックコンデンサを、内部電極と平行に研磨して、内部電極間の誘電体層を露出させて、その露出面上でサンプリングした。上記マッピングの結果、希土類元素が粒内に均一に分布する箇所を2次相とし、同箇所に該当するTEM像から、上記主相粒子の粒子径をもとめたものと同様の手段により、その粒子径を計測した。そして、前記領域内に存在する、 $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の直径をもつ2次相粒子の個数を計上した。さらに、その中から、主相粒子の D_{80} 以上の直径を持つ2次相粒子の個数を計上した。尚

、各サンプルに関して、任意の30箇所を撮影した写真を使用し、平均値をもとめた。

[0047] 主相粒子内と粒界相におけるBa/Ti比を比較するため、まず、図4で示すような、任意の隣り合う2個の主相粒子9を選び、それぞれの中心点10を結んだ、直線上（分析領域11）におけるBaとTiの濃度を、EELS分析（電子エネルギー損失分光法を用いた分析法）により測定した。続いて、前記分析領域11における、粒界相12上に位置する分析領域13において、Ba/Ti比の平均値を算出し、これを粒界層のBa/Ti比とした。さらに、前記分析領域11から、前記分析領域13を除いた領域において、Ba/Ti比の平均値を算出し、これを主相粒子内のBa/Ti比とした。そして、前記粒界相のBa/Ti比を、前記主相粒子内のBa/Ti比で割った値を求めた。各サンプルに関して、任意の100箇所において計測を行い、平均値を求めた。上記結果を表3に示す。

[0048] 《電気特性の評価》 得られた各試料に係る積層セラミックコンデンサに関して、誘電率、温度特性、加速寿命を求めた。誘電率については、温度25℃、1kHz、及び1Vrmsの条件下で測定した静電容量より算出し、1800以上のものを良品とした。温度特性については、1kHz、1Vrmsの条件で測定し、25℃での静電容量を基準とした、-55～125℃の範囲における温度容量変化率の最大の値を算出した。この範囲における変化率が±15%以内であるもの、即ち、EIA規格のX7R特性を満足するものを良品とした。加速寿命は、温度150℃の下で、電界強度で20kV/mm相当の電圧を印加する高温負荷試験を実施し、絶縁抵抗が $10^5 \Omega$ を下回った時点を故障とみなし、故障時間が100時間を上回ったものを良品とした。上記結果を表3に示す。

[0049]

[表3]

サンプル番号	層厚 t [μm]	主相粒子分布				二次相粒子の個数		(粒界相のBa/Ti) ÷ (主相粒子内のBa/Ti)	誘電率	温度特性	故障時間 [h]
		D20 [μm]	D50 [μm]	D50 ×70% [μm]	D95 [μm]	CV値 [%]	粒子径 ≥0.1 μm	粒子径 ≥(主相粒子のD80)			
1	0.9	0.12	0.20	0.14	0.41	30	5.9	1.1	1800	X7R	○
2	0.9	0.13	0.20	0.14	0.42	31	5.2	0.7	1900	X7R	○
3	1.1	0.12	0.19	0.13	0.40	30	5.5	0.9	1800	X7R	○
4	1.1	0.12	0.20	0.14	0.43	35	5.6	0.9	1900	X7R	○
5*	0.9	0.19	0.26	0.18	0.47	27	5.4	0.8	2500	X7R	×
6*	1.1	0.12	0.19	0.13	0.39	28	3.9	0.4	1800	X7R	×
7	1.1	0.18	0.26	0.18	0.49	30	6.4	1.9	2100	X7R	○
8	1.1	0.17	0.26	0.18	0.47	28	5.1	1.6	2200	X7R	○
9	1.1	0.17	0.27	0.19	0.49	32	7.2	1.8	2100	X7R	○
10*	1.1	0.16	0.25	0.18	0.46	27	6.2	1.7	1900	X7R	×
11*	1.1	0.16	0.28	0.20	0.52	30	7.7	1.9	2300	X7R	×
12*	1.1	0.14	0.23	0.16	0.41	29	4.8	1.4	1600	X7R	×
13	1.2	0.17	0.26	0.18	0.44	25	10.2	1.8	1900	X7R	○
14	1.2	0.18	0.27	0.19	0.46	27	7.3	1.7	2000	X7R	○
15*	1.2	0.20	0.29	0.20	0.61	37	5.3	1.2	3300	X5R	×
16	1.2	0.18	0.27	0.19	0.56	38	6.5	1.5	1900	X7R	○
17*	1.2	0.19	0.30	0.21	0.62	25	6.4	1.4	2400	X7R	×
18	1.4	0.21	0.32	0.22	0.57	27	9.3	1.8	2200	X7R	○
19	1.4	0.22	0.32	0.22	0.64	33	7.5	1.6	2200	X7R	○
20	1.4	0.16	0.27	0.19	0.52	34	6.9	1.8	1800	X7R	○
21*	1.4	0.20	0.33	0.23	0.66	44	9.1	1.9	2600	X7R	×
22*	1.4	0.25	0.33	0.23	0.60	25	11.2	1.3	2500	X7R	×
23*	1.4	0.18	0.28	0.20	0.56	28	9.8	3.3	1900	X7R	×
24*	1.4	0.30	0.44	0.31	0.85	32	5.1	1.6	2800	X7R	×

[0050] 《実験結果》 サンプル5、11、15、17、21、22、24においては、主相粒子の粒子径分布が、本発明の条件を、少なくとも1つ以上満たしていないため、故障時間が100時間未満と短くなっている。 サンプル6、12においては、0.1 μm 以上の粒子径を持つ2次相粒子の個数が、本発明の条件よりも少ないため、希土類元素の主相への固溶が進み、故障時間が100時間未満と短くなっている。 サンプル23においては、主相粒子のD80よりも粒子径が大きい2次相粒子の個数が、本発明の範囲を超えるため、信頼性が悪化し、故障時間が100時間未満と短くなっている。 サンプル10においては、主相粒子の粒界におけるBa/Tiが、粒内におけるBa/Tiの1.2倍以上であり、本発明の範囲を満たさないため、故障時間が100時間未満と短くなっている。 なお、表1～表3において、これらのサンプルには*印を付して、本発明の実施例外であることを示している。

[0051] 上記以外の、本発明の範囲を満たすサンプル全てにおいて、1800以上の高い誘電率と、X7R特性を満足する温度特性に加え、温度150℃で電界強度20 kV/mm相当の高温負荷の下でも100時間を上回るような高い寿命特性を満足する結果が得られた。

符号の説明

[0052] 1：積層セラミックコンデンサ 2：セラミック積層体 3：誘電体セラミック層 4：内部電極 5：外部電極 6：外部電極第一メッキ層 7：外部電極第二メッキ層 8：希土類元素が偏析した2次相 9：隣り合う2個の主相粒子 10：主相粒子の中心点 11：EELSの分析領域 12：粒界相 13：粒界相上に位置するEELS分析領域

請求の範囲

- [請求項1] BaTiO₃を主成分とする主相粒子と、少なくともRe (ReはEu、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、及びYの少なくとも一つ以上を含む)、Ba、Tiを含む2次相粒子、及び少なくともB (ホウ素) 又はLi (リチウム) のどちらか一方又は両方を含んだ粒界相からなる誘電体セラミックにより構成される、誘電体セラミック層が複数積層されてなる略直方体形状のセラミック積層体と、前記誘電体セラミックス層を介して対向しかつ交互に異なる端面へ引き出されるように形成された、Cu又はCu合金によりなる内部電極と、前記セラミック積層体の両端面に形成され、該端面に引き出された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、前記内部電極に挟まれた前記誘電体セラミック層の層厚を t とし、上記誘電体セラミック層中における前記主相粒子の粒子径を測定して得られた累積個数分布の累計20%、累計50%及び累計95%における粒子径を、それぞれ D_{20} 、 D_{50} 、 D_{95} としたとき、 $D_{20} \leq D_{50} \times 70\%$ 、 $D_{50} \leq t/4$ 、 $D_{95} \leq t/2$ 、CV値($D_{20} \sim D_{95}$ の間の標準偏差/ D_{50}) $< 40\%$ とな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] 前記誘電体セラミック層の任意の $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域中に、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の前記2次相粒子が、平均5個以上存在することを特徴とする請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項3] 前記 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域において、主相粒子の累積個数分布の累計80% (D_{80}) よりも大きい粒子径をもつ2次相粒子の数が、平均2個未満であることを特徴とする請求項2に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項4] 前記粒界相のBa/Ti比を、前記主相粒子の粒子内のBa/Ti比で割った値が、1.2以下であることを特徴とする請求項1に記載の

積層セラミックコンデンサ。

[請求項5] 前記粒界相のBa/Ti比を、前記主相粒子の粒子内のBa/Ti比で割った値が、1.2以下であることを特徴とする請求項2に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項6] 前記粒界相のBa/Ti比を、前記主相粒子の粒子内のBa/Ti比で割った値が、1.2以下であることを特徴とする請求項3に記載の積層セラミックコンデンサ。

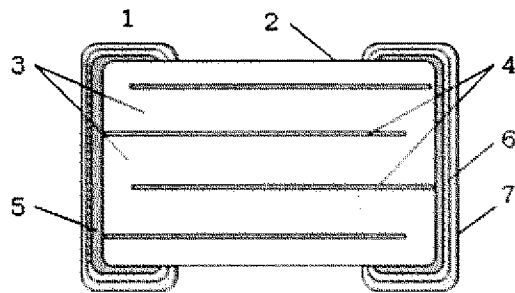
[請求項7] 前記誘電体セラミック層の層厚が2 μm以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項8] 前記誘電体セラミックが、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からなり、前記誘電体磁器組成を、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、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層セラミックコンデンサ。

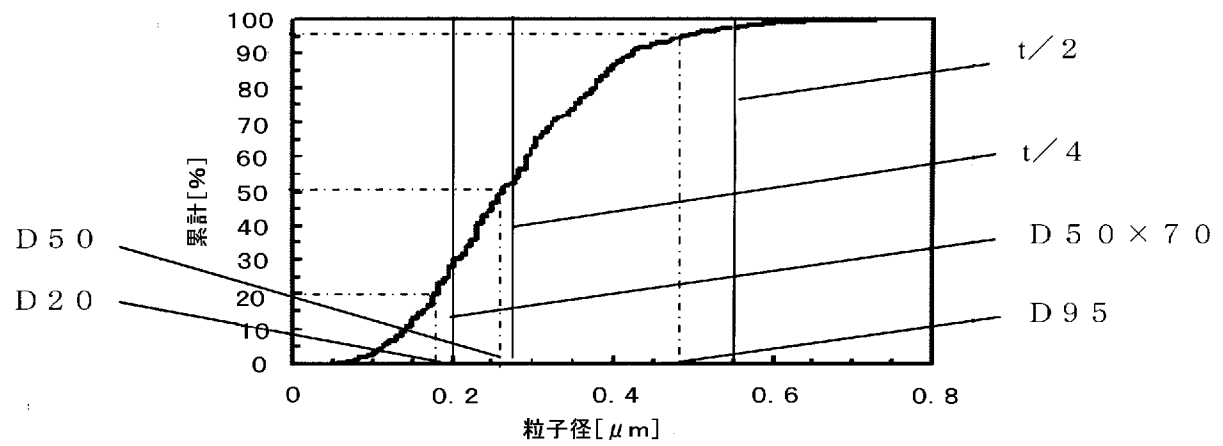
[請求項9] 前記誘電体磁器組成物に不純物として含まれるSiは、BaTiO₃からなる主成分を100molとしたときにSiO₂換算で1.0mol以下であることを特徴とする請求項8に記載の積層セラミックコンデンサ。

- [請求項10] 前記誘電体磁器組成物は、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8に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項11] 前記誘電体セラミック層の層厚が2 μm以下であることを特徴とする請求項8に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項12] 前記誘電体磁器組成物は、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9に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項13] 前記誘電体セラミック層の層厚が2 μm以下であることを特徴とする請求項9又は10に記載の積層セラミックコンデンサ。

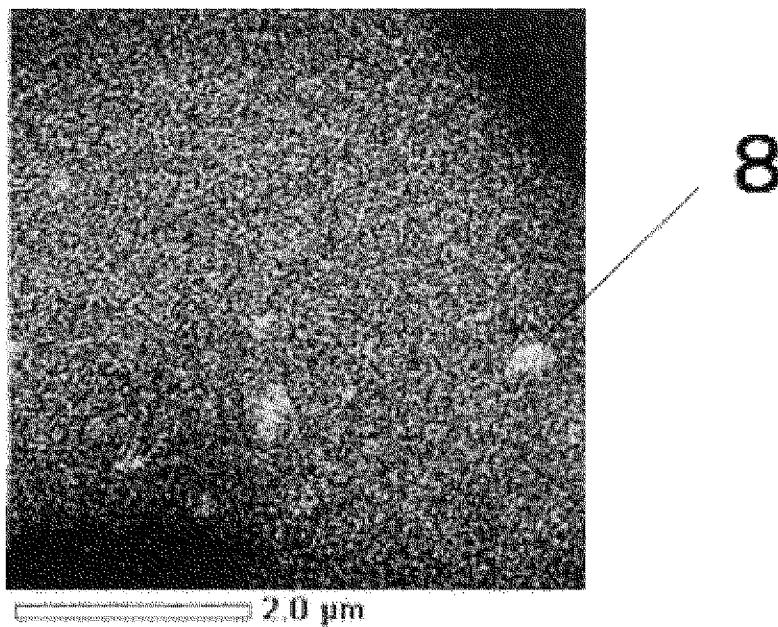
[図1]



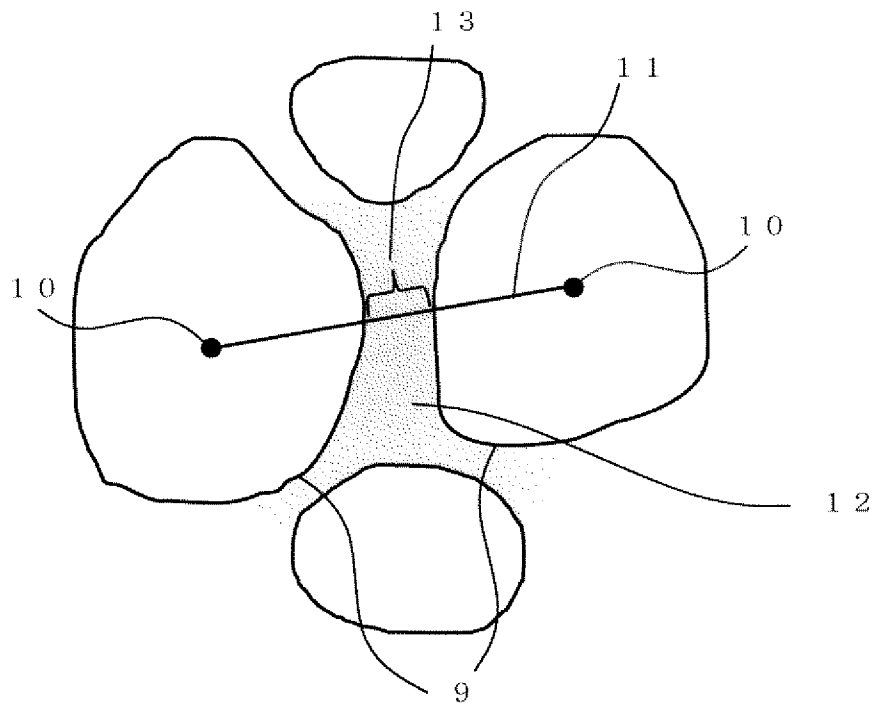
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/071789

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.
X Y A	JP 2005-217305 A (TDK Corp.), 11 August 2005 (11.08.2005), claims; paragraphs [0019], [0022], [0027], [0030], [0032], [0098], [0102], [0104]; table 1; fig. 6 & US 6930876 B1 & EP 1560233 A1 & TW 251242 B & KR 10-2005-0078244 A & CN 1649049 A	1, 7 4 2, 3, 5, 6, 8-13
Y	JP 2005-162557 A (TDK Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; paragraphs [0106], [0130]; tables 1 to 3, sample no.3 (Family: none)	4

☒ 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
06 December, 2011 (06.12.11)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/071789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-72072 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), claims; paragraph [0004] & US 2008/0068777 A1 & CN 101145447 A & KR 10-2008-0025318 A	1-13
A	JP 2009-256140 A (TDK Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0018], [0127] to [0129] & US 2009/0264276 A1 & CN 101565317 A	1-13
A	JP 2006-327890 A (Kyocera Corp.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims (Family: none)	1-13
A	JP 2010-52964 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims & US 2010/0053843 A1 & CN 101665354 A & KR 10-2010-0025493 A	1-13
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	1-13

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
X Y A	JP 2005-217305 A (T D K株式会社) 2005.08.11, 特許請求の範囲, 【0019】, 【0022】, 【0027】, 【0030】, 【0032】, 【0098】, 【0102】, 【0104】, 表1, 図6 & US 6930876 B1 & EP 1560233 A1 & TW 251242 B & KR 10-2005-0078244 A & CN 1649049 A	1, 7 4 2, 3, 5, 6, 8-13
Y	JP 2005-162557 A (T D K株式会社) 2005.06.23, 特許請求の範囲, 【0106】, 【0130】, 表1-3 試料番号3 (ファミリーなし)	4

☒ 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 6 . 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

C (続き) . 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 2008-72072 A (太陽誘電株式会社) 2008. 03. 27, 特許請求の範囲, 【0004】 & US 2008/0068777 A1 & CN 101145447 A & KR 10-2008-0025318 A	1-13
A	JP 2009-256140 A (TDK株式会社) 2009. 11. 05, 特許請求の範囲, 【0018】, 【0127】 - 【0129】 & US 2009/0264276 A1 & CN 101565317 A	1-13
A	JP 2006-327890 A (京セラ株式会社) 2006. 12. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2010-52964 A (株式会社村田製作所) 2010. 03. 11, 特許請求の範 囲 & US 2010/0053843 A1 & CN 101665354 A & KR 10-2010-0025493 A	1-13
A	JP 2007-331957 A (TDK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	1-13