

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年2月23日 (23.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/018928 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/468, H01B 3/12, H01G 4/12
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011259
 (22) 国際出願日: 2005年6月20日 (20.06.2005)
 (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2004-239310 2004年8月19日 (19.08.2004) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武藤 和夫 (MUTO,
 Kazuo) [JP/JP]; 〒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). 中村

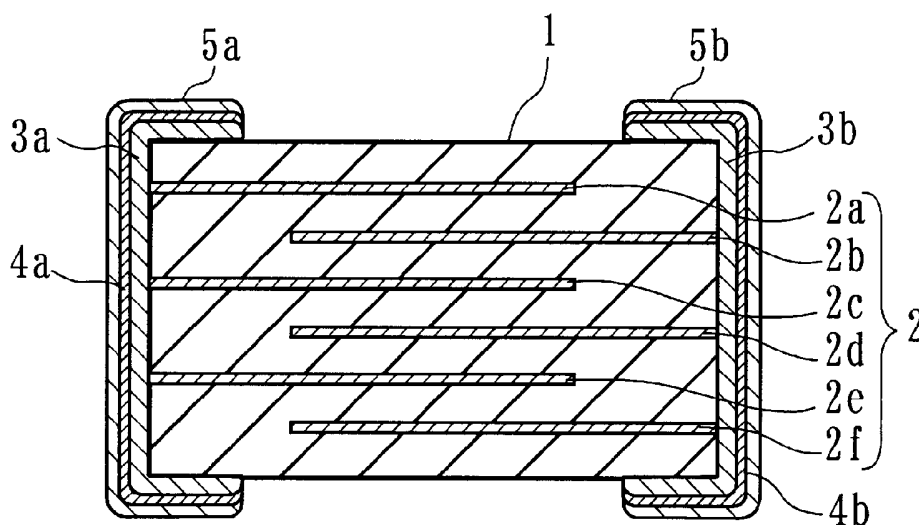
友幸 (NAKAMURA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒6178555 京
 都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村
 田製作所内 Kyoto (JP). 加藤 成 (KATO, Akira) [JP/JP];
 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 佐野 晴信 (SANO,
 Harunobu) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神
 足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto
 (JP). 笹林 武久 (SASABAYASHI, Takehisa) [JP/JP]; 〒
 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). 平松 隆 (HIRA-
 MATSU, Takashi) [JP/JP]; 〒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 Ky-
 oto (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 カトキ
 チ新大阪ビル10階 Osaka (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: DIELECTRIC CERAMIC, AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 誘電体セラミック、及び積層セラミックコンデンサ



(57) Abstract: A dielectric ceramic constituting a ceramic sintered article, which is represented by the general formula: $100(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_m(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_3 + a\text{BaO} + b\text{R}_2\text{O}_3 + c\text{MgO} + d\text{MnO} + e\text{CuO} + f\text{V}_2\text{O}_5 + g\text{X}_u\text{O}_v$ [where R represents a specific rare earth element such as La, Ce or Pr, and X_uO_v represents a group of oxides comprising Si], wherein $0 \leq x \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.08$ (preferably $0.02 \leq y \leq 0.08$), $0 \leq z \leq 0.05$, $0.990 \leq m$, $100.2 \leq (100m + a) \leq 102$, $0.05 \leq b \leq 0.5$, $0.05 \leq c \leq 2$, $0.05 \leq d \leq 1.3$, $0.1 \leq e \leq 1.0$, $0.02 \leq f \leq 0.15$, and $0.2 \leq g \leq 2$ are satisfied. The above dielectric ceramic can be used for providing a laminated ceramic capacitor which has a dielectric layer having a reduced thickness and exhibits good dielectric characteristics and temperature characteristics even when a voltage exhibiting a high electric field strength is applied thereto, is good in insulating property, the resistance to voltage and the high temperature load life, and is excellent in reliability.

(57) 要約: セラミック焼結体を構成する誘電体セラミックが、一般式 $\{100(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_m(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_3 + a\text{BaO} + b\text{R}_2\text{O}_3 + c\text{MgO} + d\text{MnO} + e\text{CuO} + f\text{V}_2\text{O}_5 + g\text{X}_u\text{O}_v$ (ただし、RはLa、Ce、Pr等の特定の希土類元素、 X_uO_v は少なくともSiを含有した酸化物のグループを示す) で表され、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ (好ましくは $0.02 \leq y \leq 0.08$)、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.990 \leq m$ 、 $100.2 \leq (100m + a) \leq 102$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 2$ 、 $0.05 \leq d \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq e \leq 1.0$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.15$ 、 $0.2 \leq g \leq 2$ が満たされる。上記誘電体セラミックは、高電界強度を示す電圧を印加しても、良好な誘電特性と温度特性を示し、絶縁性、電圧耐性、高温負荷寿命に優れ、信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを提供するのに好適である。

/ 続葉有 /



WO 2006/018928 A1



(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

0.5、 $0 \leq y \leq 0.08$ (好ましくは、 $0.02 \leq y \leq 0.08$)、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.990 \leq m$ 、 $100.2 \leq (100m + a) \leq 102$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 2$ 、 $0.05 \leq d \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq e \leq 1.0$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.15$ 、 $0.2 \leq g \leq 2$ である。これにより、誘電体層がより一層薄層化し、高電界強度の電圧が印加されても、良好な誘電特性、温度特性を有し、絶縁性や耐電圧、高温負荷寿命が良好で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得る。

明 細 書

誘電体セラミック、及び積層セラミックコンデンサ

技術分野

- [0001] 本発明は誘電体セラミック、及び積層セラミックコンデンサに関し、より詳しくは小型・大容量の積層セラミックコンデンサの誘電体材料に適した誘電体セラミック、及び該誘電体セラミックを使用して製造された積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

- [0002] 近年におけるエレクトロニクス技術の発展に伴い、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化が急速に進んでいる。
- [0003] 積層セラミックコンデンサは、誘電体層と誘電体層との間に内部電極を介在されたものを積層し、積層体を焼結させたものであるが、積層セラミックコンデンサの小型化・大容量化を達成するために、誘電体層を薄層化する必要がある。
- [0004] 一方、誘電体層を薄層化すると、該誘電体層には高電界強度の電圧が印加されることとなるため、比誘電率 ϵ_r の低下や温度特性の悪化、信頼性の低下等を招くおそれがある。
- [0005] したがって、誘電体層の薄層化により高電界強度の電圧が印加されても、高誘電率を得ることができ、良好な絶縁性、耐電圧、耐久性を有する信頼性の優れた誘電体セラミックを実現する必要がある。
- [0006] そこで、従来より、一般式 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2 + \alpha Re_2O_3 + \beta MgO + \gamma MnO$ (但し、Reは特定の希土類元素) で表される主成分100重量部に対し、所定の焼結助剤を0.2～5.0重量部含有した誘電体セラミックが提案されている(特許文献1)。
- [0007] 特許文献1は、 $\{Ba_{1-x}Ca_xO\}_mTiO_2$ で表される主成分に希土類酸化物、MgO、MnOを添加すると共に、CaとBaとのモル比x、(Ba, Ca)とTiとのモル比m、及び主成分に対する各添加成分のモル比 α 、 β 、 γ を所定範囲に限定することにより、温度特性が良好で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ようとしている。
- [0008] また、他の従来技術としては、一般式 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3 + \alpha BaO + \alpha_2 CaO + \beta V_2O_5$ で表され、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表される主成分100重量部に対し、所定の焼結

助剤を0.2～5.0重量部含有した誘電体セラミック組成物が提案されている(特許文献2)。

[0009] 特許文献2は、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ で表される主成分にBaO、CaO及び V_2O_5 を添加すると共に、CaとBaとのモル比 x 、(Ba, Ca)とTiとのモル比 m 、及び主成分に対する各添加成分のモル比 α_1 、 α_2 、 β を所定範囲に限定することにより、温度特性が良好で絶縁性が高く、信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ようとしている。

[0010] 特許文献1:特開2000-58378号公報

特許文献2:特開2003-165768号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献1及び2の積層セラミックコンデンサでは、誘電体層の厚みが $1\mu\text{m}$ 程度にまで薄層化してくると、絶縁性や高電界下での電界強度が低下し、また高温負荷寿命も低下し、信頼性の低下を招くという問題点があった。また、信頼性を向上させるためにセラミック粒子の平均粒径を小さくすると比誘電率 ϵ_r の低下を招くという問題点があった。

[0012] 本発明はこのような問題点に鑑みなされたものであって、誘電体層がより一層薄層化し、高電界強度の電圧が印加されても、良好な誘電特性、温度特性を有し、絶縁性や耐電圧、高温負荷寿命が良好で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる誘電体セラミック、及び該誘電体セラミックを使用して製造された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

[0013] 本発明者らは、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ を主成分とする誘電体セラミック材料にMg成分やMn成分、希土類酸化物、Si成分を含有した焼結助剤に加え、所定量のCu成分及びV成分を添加することにより、誘電体層を薄層化し、また、主成分にSrやZrを含有している場合であっても、誘電特性や温度特性を損なうことなく良好な絶縁性や耐電圧、高温負荷寿命を有し、信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを製造することが可能な誘電体セラミックを得ることができるという知見を得た。

[0014] 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、本発明に係る誘電体セラミ

ックは、一般式 $\{100(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_3 + a\text{BaO} + b\text{R}_2\text{O}_3 + c\text{MgO} + d\text{MnO} + e\text{CuO} + f\text{V}_2\text{O}_5 + g\text{X}_u\text{O}_v$ (ただし、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYの中から選択された少なくとも1種、 X_uO_v は少なくともSiを含有した酸化物のグループを示す)で表され、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.990 \leq m$ 、 $100.2 \leq (100m + a) \leq 102$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 2$ 、 $0.05 \leq d \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq e \leq 1.0$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.15$ 、 $0.2 \leq g \leq 2$ であることを特徴としている。

[0015] また、高温負荷寿命を向上させる観点からは、前記yは、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ であるのが好ましい。

[0016] すなわち、本発明の誘電体セラミックは、前記yは、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ であることを特徴としている。

[0017] また、本発明者らは、上記組成式で表される誘電体セラミックについて、平均粒径との関係を調べたところ、誘電体セラミックの作製条件を制御して平均粒径を $0.21 \sim 0.45 \mu\text{m}$ とすることにより、より一層の信頼性向上を図ることができるということが分かった。

[0018] すなわち、本発明の誘電体セラミックは、平均粒径が、 $0.21 \mu\text{m}$ 以上かつ $0.45 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするのも好ましい。

[0019] また、上記 X_uO_v は焼結助剤としての作用をなして低温焼成の促進に寄与するが、斯かる焼結助剤としては、ケイ素酸化物である SiO_2 に加え、種々のガラス材等を適宜組み合わせて使用することにより、より低温での焼成が可能となる。

[0020] すなわち、本発明の誘電体セラミックは、前記 X_uO_v 中の成分Xが、前記Siに加え、Li、B、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、Ti、及びZrの中から選択された少なくとも1種を含むことを特徴としている。

[0021] さらに、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、前記誘電体セラミック中にZr、Ni、Fe、Co等の不純物が不可避免的に混入しても諸特性に影響を及ぼすことなく、所望の信頼性を得ることができることが分かった。

[0022] すなわち、本発明の誘電体セラミックは、Zr、Ni、Fe、Co、Al、Ag、Mo、Ta、Pd、Zn、Hf、Nb、及びWの中から選択された少なくとも1種が含有されていることを特徴

としている。

[0023] また、本発明に係る積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体層を積層したセラミック積層体からなるセラミック焼結体と、該セラミック焼結体の内部に並列状に埋設された複数の内部電極と、前記セラミック焼結体の外表面に形成された外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、前記セラミック焼結体が、上記誘電体セラミックで形成されていることを特徴としている。

[0024] さらに、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記内部電極が、卑金属材料を含有していることを特徴とし、前記外部電極が、卑金属材料を含有していることを特徴とするのも好ましい。

発明の効果

[0025] 本発明の誘電体セラミックによれば、一般式 $\{100(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{m})_3(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_3 + a\text{BaO} + b\text{R}_2\text{O}_3 + c\text{MgO} + d\text{MnO} + e\text{CuO} + f\text{V}_2\text{O}_5 + g\text{X}_u\text{O}_v$ (ただし、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYの中から選択された少なくとも1種、 X_uO_v は少なくともSiを含有した酸化物のグループを示す)で表され、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.990 \leq m$ 、 $100.2 \leq (100m + a) \leq 102$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 2$ 、 $0.05 \leq d \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq e \leq 1.0$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.15$ 、 $0.2 \leq g \leq 2$ であるので、誘電体層をより一層薄層化し、また主成分にSrやZrを含んでいても、誘電特性や静電容量の温度特性を損なうことなく、良好な絶縁性、耐電性及び高温負荷寿命を有する信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを得ることのできる誘電体セラミックを実現することができる。

[0026] また、前記yを、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ とすることにより、より一層の高温負荷寿命の向上を図ることができる。

[0027] さらに、焼結助剤成分として、 SiO_2 に加え、Li、B、Na等を含有した金属酸化物を含有させることにより、より低温での焼成が可能となり、信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることのできる誘電体セラミックを容易に実現することができる。

[0028] また、誘電体セラミック中にZr、Ni、Fe等の不純物を含有している場合も、上記諸特性に影響を及ぼすことなく、信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることのできる誘電体セラミックを実現することができる。

[0029] また、本発明に係る積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体層を積層したセラミック積層体からなるセラミック焼結体と、該セラミック焼結体の内部に並列状に埋設された複数の内部電極と、前記セラミック焼結体の外表面に形成された外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、前記セラミック焼結体が、上述した誘電体セラミックで形成されているので、良好な誘電特性や静電容量の温度特性を有し、絶縁性や高温負荷寿命が良好で信頼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。

[0030] また、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記内部電極が、卑金属材料を含有し、前記外部電極が、卑金属材料を含有しているので、上述した諸特性が良好で信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを低コストで得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の誘電体セラミックを使用して製造された積層セラミックコンデンサの一実施の形態を示す断面図である。

符号の説明

[0032] 1 セラミック焼結体(誘電体セラミック)

2(2a～2f) 内部電極

3a、3b外部電極

発明を実施するための最良の形態

[0033] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0034] 本発明に係る誘電体セラミックは、下記一般式(A)で表される組成を有している。

[0035]
$$\{100(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_3 + a\text{BaO} + b\text{R}_2\text{O}_3 + c\text{MgO} + d\text{MnO} + e\text{CuO} + f\text{V}_2\text{O}_5 + g\text{X}_u\text{O}_v \cdots (\text{A})$$

[0036] ここで、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYの中から選択された少なくとも1種の希土類元素であり、 X_uO_v は少なくともSiを含有した酸化物のグループである。

[0037] すなわち、本発明の誘電体セラミックは、 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_3$ からなるペロブスカイト型結晶構造(一般式 ABO_3)の複合酸化物を主成分とし、該主成分100モルに対し、所定モル量のBaO、 R_2O_3 、MgO、MnO、CuO、 V_2O_5 、 X_uO_v を添加成

分として含有している。

[0038] また、主成分組成の各モル比 x 、 y 、 z 、 m 、及び主成分100モルに対する添加成分の各モル量 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、及び g は数式(1)～(11)を満足するように調製されている。

[0039] $0 \leq x \leq 0.05$ …(1)

$0 \leq y \leq 0.08$ …(2)

$0 \leq z \leq 0.05$ …(3)

$0.990 \leq m$ …(4)

$100.2 \leq (100m + a) \leq 102$ …(5)

$0.05 \leq b \leq 0.5$ …(6)

$0.05 \leq c \leq 2.0$ …(7)

$0.05 \leq d \leq 1.3$ …(8)

$0.1 \leq e \leq 1.0$ …(9)

$0.02 \leq f \leq 0.15$ …(10)

$0.2 \leq g \leq 2$ …(11)

[0040] そして、本誘電体セラミックは、一般式(A)が数式(1)～(11)を満足することにより、誘電体層がより一層薄層化し、高電界強度の電圧が印加されても、良好な誘電特性、温度特性を有し、絶縁性や耐電圧、高温負荷寿命が良好で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。特に、 BaTiO_3 のBa成分をCa成分で置換し、かつCu成分及びV成分を同時に添加することにより、高誘電率化と高電界下での高温負荷寿命を向上させることができる。

[0041] 以下、主成分組成の各モル比 x 、 y 、 z 、 m 、及び添加成分の各モル量 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g を上述の範囲に数値限定した理由を詳述する。

[0042] (1)モル比 x

本実施の形態の誘電体セラミックは、その製造過程で、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ のAサイトに不純物として不可避免的に微量のSrが固溶した場合であっても、誘電特性や温度特性を損なうことなく、良好な絶縁性と耐電性を得ることができ、所望の信頼性を確保することができるが、Aサイト中のSrのモル比 x が0.05を超えると、高温負荷寿命が低

下して信頼性の低下を招くおそれがある。

[0043] そこで、本実施の形態では、製造条件等を制御してモル比 x が $0 \leq x \leq 0.05$ となるように調製している。

[0044] (2)モル比 y

BaTiO_3 中のBaの一部を必要に応じてCaで置換させると、誘電体セラミックの信頼性向上を図ることが可能となるが、Caのモル比 y が0.08を超えると比誘電率 ϵ_r の低下を招くおそれがある。

[0045] そこで、本実施の形態では、モル比 y を $0 \leq y \leq 0.08$ となるようにCa成分の含有量を調整している。

[0046] 特に、CaのAサイトへの固溶は、高温負荷寿命のより一層の向上を図る上で効果的であり、斯かる観点からは、Caのモル比 y が少なくとも0.02以上となるように配合するのが好ましい。すなわち、モル比 y の好ましい範囲は、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ である。

[0047] (3)モル比 z

本実施の形態の誘電体セラミックは、その製造過程で、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ のBサイトにZrが固溶した場合であっても、誘電特性や温度特性を損なうことなく、良好な絶縁性と耐電圧を得ることができ、所望の信頼性を確保することができるが、Bサイト中のZrのモル比 z が0.05を超えると、高温負荷寿命の低下を招くおそれがある。

[0048] そこで、本実施の形態では、製造条件等を制御してモル比 z が $0 \leq z \leq 0.05$ となるように調製している。

[0049] (4)モル比 m

Aサイト成分である $(\text{Ba}_{1-x-y} \text{Sr}_x \text{Ca}_y)$ とBサイト成分である $(\text{Ti}_{1-z} \text{Zr}_z)$ とのモル比 m が0.990未満になると、耐電圧や高温負荷寿命の低下が著しくなる。

[0050] そこで、本実施の形態では、モル比 m が $0.990 \leq m$ を満足するようにAサイト成分とBサイト成分の配合量を調整している。

[0051] (5)モル量 a

主成分である $(\text{Ba}_{1-x-y} \text{Sr}_x \text{Ca}_y)_m (\text{Ti}_{1-z} \text{Zr}_z)$ にBaOを添加してAサイト成分とBサイト成分とのモル量を制御することにより、良好な特性を有する誘電体セラミックを得ることができるが、誘電体セラミック中のBa成分の総モル量 $(100m+a)$ が100.2未満の

場合は、静電容量の温度特性が悪化し、温度安定性に欠ける。すなわち、静電容量の温度特性については、EIA(米国電子工業会)で規定するX7R特性を満足する必要がある。ここで、X7R特性とは $+25^{\circ}\text{C}$ を基準とした静電容量の容量変化率 $\Delta C/C_{25}$ が $-55^{\circ}\text{C} \sim +125^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $\pm 15\%$ 以内を満足する特性をいう。

[0052] しかるに、誘電体セラミック中のBa成分の総モル量 $(100m+a)$ が100.2未満になると、静電容量の容量変化率が大きくなり、前記X7R特性を満たさなくなり、温度安定性に欠ける。

[0053] しかも、この場合は高温負荷寿命が低下して信頼性低下を招くおそれがある。

一方、誘電体セラミック中のBa成分の総モル量 $(100m+a)$ が102を超えると、比誘電率 ϵ_r の低下を招くおそれがある。

[0054] そこで、本実施の形態では誘電体セラミック中のBa成分の総モル量 $(100m+a)$ が $100.2 \leq (100m+a) \leq 102$ となるようにBaOを主成分に添加している。

[0055] (6)モル量b

誘電体セラミック中に所定の希土類酸化物 R_2O_3 を含有させることにより絶縁性や高温負荷寿命等の信頼性向上を図ることができるが、希土類酸化物 R_2O_3 のモル量bが主成分100モルに対し0.05モル未満になると、高温負荷寿命が低下して信頼性低下を招くおそれがある。

[0056] 一方、前記モル量bが0.5モルを超えた場合は、温度特性が悪化してX7R特性を満足しなくなる。

[0057] そこで、本実施の形態では、主成分100モルに対し、モル量bが $0.05 \leq b \leq 0.5$ となるように所定の希土類酸化物 R_2O_3 を誘電体セラミック中に含有させている。

[0058] (7)モル量c

本実施の形態では、Mg成分がMgOの形態で主成分に添加されているが、MgOのモル量cが主成分100モルに対し0.05モル未満の場合は温度特性が悪化してX7R特性を満足しなくなり、さらには高温負荷寿命が低下して信頼性低下を招くおそれがある。

[0059] 一方、MgOのモル量cが主成分100モルに対し2.0モルを超えた場合は比誘電率 ϵ_r の低下も招き、好ましくない。

[0060] そこで、本実施の形態では、主成分100モルに対し、モル量 c が $0.05 \leq c \leq 2.0$ となるようにMgOを誘電体セラミック中に含有させている。

[0061] (8)モル量 d

Mn成分は、誘電体セラミックの耐還元性向上に寄与することから、本実施の形態では、Mn成分をMnOの形態で主成分に添加しているが、MnOのモル量 d が主成分100モルに対し0.05モル未満の場合は絶縁性や高温負荷寿命が極端に劣化し、信頼性低下を招く。

[0062] 一方、MnOのモル量 d が主成分100モルに対し1.3モルを超えた場合も絶縁性低下を招き、さらに比誘電率 ϵ_r の低下も招く。

[0063] そこで、本実施の形態では、主成分100モルに対し、モル量 d が $0.05 \leq d \leq 1.3$ となるようにMnOを誘電体セラミック中に含有させている。

[0064] (9)モル量 e

Cu成分をV成分と共に誘電体セラミック中に含有させることにより、比誘電率 ϵ_r の向上と高電界下での高温負荷寿命の向上に寄与することができる。このため本実施の形態ではCu成分をCuOの形態で主成分に添加しているが、CuOのモル量 e が主成分100モルに対し0.1モル未満の場合はCu成分の添加効果を十分に発揮することができず、信頼性向上を図ることができない。

[0065] 一方、CuOのモル量 e が主成分100モルに対し1.0モルを超えた場合は、CuOのモル量 e が過剰となって高温負荷寿命が低下し、信頼性低下を招くおそれがある。

[0066] そこで、本実施の形態では、主成分100モルに対し、モル量 e が $0.1 \leq e \leq 1.0$ の範囲となるようにCuOを誘電体セラミック中に含有させている。

[0067] (10)モル量 f

V成分をCu成分と共に誘電体セラミック中に含有させることにより、比誘電率 ϵ_r の向上と高電界下での高温負荷寿命の向上に寄与することができる。このため本実施の形態ではV成分を V_2O_5 の形態で主成分に添加しているが、 V_2O_5 のモル量 f が主成分100モルに対し0.02モル未満の場合はV成分の添加効果を十分に発揮することができず、信頼性向上を図ることができない。

[0068] 一方、 V_2O_5 のモル量 f が主成分100モルに対し0.15モルを超えた場合は、 V_2O_5

のモル量 f が過剰となって絶縁性低下を招くおそれがある。

[0069] そこで、本実施の形態では、主成分100モルに対し、モル量 f が $0.02 \leq f \leq 0.15$ の範囲で V_2O_5 を誘電体セラミック中に含有させている。

[0070] (11)モル量 g

少なくともSiを含有した一般式 X_uO_v で表される酸化物グループは焼結助剤としての作用を奏し低温焼成に寄与することから、誘電体セラミック中に含有されているが、 X_uO_v のモル量 g が主成分100モルに対し0.2モル未満の場合は高温負荷寿命が低下してしまう場合があり、信頼性低下を招くおそれがある。

[0071] 一方、 X_uO_v のモル量 g が主成分100モルに対し2モルを超えた場合は、温度特性が悪化し、X7R特性を満足しなくなるおそれがある。

[0072] そこで、本実施の形態では、主成分100モルに対し、モル量 g が $0.2 \leq g \leq 2$ の範囲で X_uO_v を誘電体セラミック中に含有させている。

[0073] そして、 X_uO_v としては、 SiO_2 に加え、 Li_2O 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 TiO_2 、及び ZrO_2 等を必要に応じて適宜選択的に使用することができる。

[0074] また、誘電体セラミックの平均粒径は、 $0.21 \mu m$ 以上かつ $0.45 \mu m$ 以下が好ましい。

[0075] すなわち、誘電体セラミックの平均粒径を大きくすると比誘電率 ϵ_r を大きくすることができる。そして、所望の高比誘電率を得るためには平均粒径が $0.21 \mu m$ 以上とするのが好ましい。

[0076] しかしながら、前記平均粒径が $0.45 \mu m$ を超えると誘電体層1層当たりのセラミック粒子の個数が少なくなるため、耐電圧や高温負荷寿命が低下して信頼性を損なうおそれがある。

[0077] したがって、誘電体セラミックの平均粒径は、上述したように $0.21 \mu m$ 以上かつ $0.45 \mu m$ 以下とするのが好ましい。

[0078] このように本実施の形態は、誘電体セラミックが組成式(A)で表され、しかもモル比 x 、 y 、 z 、 m 及びモル量 $a \sim g$ が数式(1)～(11)を満足するように調製されているので、誘電体層を薄層化しても誘電特性や温度特性を損なうことなく良好な絶縁性や耐

電圧、高温負荷寿命を有し、信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを製造することが可能な誘電体セラミックを得ることができる。

[0079] 次に、上記誘電体セラミックを使用して製造された積層セラミックコンデンサについて詳述する。

[0080] 図1は本発明に係る誘電体セラミックを使用して製造された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した断面図である。

[0081] 該積層セラミックコンデンサは、本発明の誘電体セラミックからなるセラミック焼結体1に内部電極2(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。

[0082] 具体的には、各内部電極2a～2fは積層方向に並設されると共に、内部電極2a、2c、2eは外部電極3aと電氣的に接続され、内部電極2b、2d、2fは外部電極3bと電氣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。

[0083] 以下、上記積層セラミックコンデンサの製造方法について詳述する。

[0084] まず、セラミック素原料として、 BaCO_3 等のBa化合物、 TiO_2 等のTi化合物、必要に応じて CaCO_3 等のCa化合物を用意し、上記数式(1)～(4)を満足するようにこれらセラミック素原料を秤量する。次いでこの秤量物をPSZ(部分安定化ジルコニア)等の粉碎媒体が内有されたボールミルに投入し、湿式で混合粉碎した後、 1000°C 以上の温度で熱処理を施し、 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_m(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)_3\text{O}_{12}$ で表される平均粒径 $0.21 \sim 0.45 \mu\text{m}$ の主成分を作製する。

[0085] 尚、主成分組成中のSrやZrは、セラミック素原料中に微量に混入しているSr化合物やZr化合物、或いは粉碎媒体(PSZ)等が湿式粉碎処理過程での合成反応により、主成分中に不可避免的に含有されてしまうことがある。

[0086] また、主成分の平均粒径は、湿式粉碎時間等の作製条件を適宜選定することにより容易に制御することができる。

[0087] 次に、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 MnCO_3 、 CuO 、 V_2O_5 を用意し、さらに、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、

O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、及び Y_2O_3 の中から選択された少なくとも1種以上の希土類酸化物を用意する。また、 SiO_2 に加え、 Li_2O や B_2O_3 等の焼結助剤成分を用意する。

[0088] 次いで、これら添加成分素材を主成分100モルに対し、数式(5)～(11)を満足するように秤量し、これら添加物を主成分と共にボールミルに投入し、その後蒸発乾燥させ、配合物を得る。

[0089] 次に、上記配合物をバインダや有機溶剤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、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、セラミックグリーンシートを作製する。

[0090] 次いで、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。

[0091] 尚、内部電極用導電性ペーストに含有される導電性材料としては、低コスト化の観点から、Ni、Cuやこれら合金を主成分とした卑金属材料を使用するのが好ましい。

[0092] 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グリーンシートで挟持・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。そしてこの後、温度300～500℃で脱バインダ処理を行ない、さらに、酸素分圧が 10^{-9} ～ 10^{-12} 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、温度1000～1200℃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材とが共焼成され、内部電極2が埋設されたセラミック焼結体1(誘電体セラミック)が得られる。

[0093] 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、焼付処理を行い、これにより外部電極3a、3bが形成される。

[0094] 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、低コスト化の観点から、Ni、Cuやこれら合金を主成分とした卑金属材料を使用するのが好ましい。

[0095] また、外部電極3a、3bの形成方法として、セラミック積層体の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布した後、セラミック積層体と同時に焼成処理を施すようにしてもよい。

- [0096] 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。
- [0097] このように本積層セラミックコンデンサは、本発明の誘電体セラミックを使用して製造されているので、誘電体層がより薄層化されても誘電特性や温度特性を損なうことなく、絶縁性や高温負荷寿命が良好で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。
- [0098] 具体的には、比誘電率 ϵ_r が3000以上の高誘電率を有し、静電容量の容量変化率はX7R特性を満足し、静電容量Cと絶縁抵抗Rの積であるCR積は $100\ \Omega \cdot F$ の絶縁性とDC破壊電界強度が 100kV/mm 以上の耐電圧を有し、 125°C の高温で1000時間以上の耐久性を有する信頼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。
- [0099] 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、上述した積層セラミックコンデンサの製造過程で、Zr、Ni、Fe、Co、Al、Ag、Mo、Ta、Pd、Zn、Hf、Nb、及びW等が不純物として混入し、結晶粒子内や結晶粒界に存在するおそれがあるが、積層セラミックコンデンサの電気特性に影響を及ぼすものではない。
- [0100] また、積層セラミックコンデンサの焼成処理で内部電極成分が結晶粒子内や結晶粒界に拡散するおそれがあるが、この場合も積層セラミックコンデンサの電気特性に何ら影響を及ぼすものではない。
- [0101] また、上記実施の形態では、主成分 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_m(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)_3\text{O}_3$ は、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物を出発原料とした固相法により作製したが、加水分解法や水熱合成法、共沈法等により作製してもよい。さらに、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物についても、炭酸塩や酸化物以外に、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。
- [0102] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。
- 実施例 1
- [0103] まず、セラミック素原料として BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、及び ZrO_2 を用意し

、主成分が表1及び表2に示すような組成を有するようにこれらセラミック素原料を秤量し、該秤量物をPSZの内有されたボールミルに投入して24時間湿式で混合粉碎した。次いで、1100～1180℃の温度で熱処理を施し、主成分である $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)(\text{Ti}_m\text{Zr}_{1-z}\text{O}_3)$ を作製した。

[0104] 尚、本実施例では、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ に含有されるSr成分及びZr成分の特性への影響を評価するため、Sr成分及びZr成分を意図的に混入させた。

[0105] 次いで、これら各主成分原料粉末について走査型電子顕微鏡(SEM)で画像解析し、300個の粒子の平均粒径を測定したところ、表1及び表2に示すように、0.2～0.5 μmであった。

[0106] 次に、添加成分素材として、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 MnCO_3 、 CuO 、 V_2O_5 、 SiO_2 を用意し、さらに希土類酸化物(R_2O_3)としての La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、及び Y_2O_3 を用意した。

[0107] 次に、各添加成分のモル量が主成分100モルに対して表1及び表2のようになるように各添加成分素材を秤量し、これら秤量物を主成分と共にボールミルに投入し、24時間湿式で混合粉碎し、その後、蒸発乾燥処理を施し、実施例1～38及び比較例1～23の配合物を作製した。

[0108] 次いで、実施例1～38及び比較例1～23の各配合物をポリビニルブチラル系バインダや有機溶剤としてのエチルアルコール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、さらに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、矩形状のセラミックグリーンシートを作製した。

[0109] そして、Niを主成分とした導電性ペーストを前記セラミックグリーンシートにスクリーン印刷し、該セラミックグリーンシートの表面に導電膜を形成した。

[0110] 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グリーンシートで挟持・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、窒素雰囲気下、温度300℃で脱バインダ処理を行い、さらに、酸素分圧が 10^{-10} MPaに制御された $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中で、温度1200℃で2時間焼成処理を施し、内部電極が埋設

されたセラミック焼結体を作製した。

[0111] その後、 $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系ガラス成分を含有したCu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、温度800℃で焼付処理を施し、外部電極を形成し、実施例1～37及び比較例1～23の積層セラミックコンデンサを作製した。

[0112] 尚、各積層セラミックコンデンサは、外形寸法が、縦1.2mm、横2.0mm、厚み1.0mm、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは1 μm であった。また、有効誘電体セラミック層の積層枚数は100であり、1層あたりの対向電極面積は $1.4 \times 10^{-6} m^2$ であった。

[0113] 次いで、実施例及び比較例の各300個について、焼成後の平均粒径をSEMで画像解析して算出した。

[0114] 表1は実施例1～38の主成分組成及び添加成分のモル量及び焼成後の平均粒径を示し、表2は比較例1～23の主成分組成及び添加成分のモル量及び焼成後の平均粒径を示している。

[0115] [表1]

100 (Ba _{1-x-y} Sr _x Ca _y) ₂ (Ti _{1-z} Zr _z) ₂ O ₃ +aBaO+bR ₂ O ₃ +cMgO+dMnO+eCuO+fV ₂ O ₃ +gSiO ₂													
主成分													
平均粒径 (μm)	x	y	z	m	100m+a	R	b	c	d	e	f	g	焼成後の 平均粒径 (μm)
1	0.35	0.02	0.06	0.004	0.995	Y/Pr/Yb	0.13 (0.04/0.04/0.05)	0.3	0.3	0.8	0.03	1.2	0.35
2	0.3	0.04	0.05	0.005	0.993	Ho	0.17	0.6	0.15	0.5	0.04	1.2	0.3
3	0.3	0.04	0.06	0.008	0.995	Y/Dy	0.17 (0.1/0.07)	0.5	0.1	0.6	0.11	1.2	0.3
4	0.25	0.03	0.07	0.02	1.002	Dy	0.17	0.4	0.15	0.6	0.04	1	0.3
5	0.35	0.04	0.05	0.02	1.002	Ho	0.23	0.7	0.15	0.6	0.06	0.9	0.35
6	0.4	0.03	0.04	0.01	1.004	Yb	0.2	0.4	0.25	0.6	0.05	1	0.4
7	0.4	0.04	0.04	0.01	1.004	Y	0.17	0.5	0.2	0.4	0.07	1.2	0.4
8	0.35	0.03	0.06	0.01	0.998	Y/Ho	0.15 (0.1/0.05)	0.4	0.25	0.4	0.03	1	0.35
9	0.4	0.03	0.07	0.01	0.995	Y/Yb	0.23 (0.1/0.13)	0.3	0.1	0.8	0.08	1.2	0.4
10	0.35	0.02	0.06	0.023	0.998	Dy/Ho	0.15 (0.1/0.05)	0.5	0.2	0.5	0.03	0.9	0.35
11	0.4	0.03	0.06	0.006	0.998	Dy/La	0.17 (0.1/0.07)	0.7	0.3	0.7	0.07	0.9	0.4
12	0.35	0.04	0.06	0.01	0.990	Ho/Yb	0.13 (0.05/0.08)	0.3	0.3	0.6	0.1	1	0.35
13	0.3	0.03	0.05	0.023	0.990	Y/Dy/Lu	0.15 (0.05/0.05/0.05)	0.4	0.15	0.8	0.04	1	0.3
14	0.25	0.02	0.05	0.02	0.993	Y/Ce/Yb	0.13 (0.05/0.05/0.03)	0.4	0.3	0.6	0.05	0.8	0.25
15	0.45	0.03	0.03	0.005	0.993	Y/Ho/Dy	0.2 (0.1/0.05/0.05)	0.6	0.25	0.5	0.08	1.1	0.45
16	0.3	0	0.04	0.01	0.993	Ho	0.15	0.5	0.15	0.4	0.06	1.1	0.3
17	0.35	0.05	0.06	0.02	1.004	Y/Ho/Yb/Nd	0.2 (0.05/0.05/0.05/0.05)	0.5	0.25	0.5	0.05	0.8	0.35
18	0.3	0.02	0.02	0.008	1.004	Y	0.2	0.4	0.3	0.5	0.11	1.1	0.3
19	0.3	0.03	0.08	0.01	1.004	Dy	0.15	0.3	0.25	0.4	0.11	1.1	0.3
20	0.35	0.03	0.06	0	1.000	Dy	0.13	0.5	0.25	0.6	0.03	1.1	0.3
21	0.3	0.02	0.04	0.05	1.000	Yb	0.23	0.5	0.15	0.4	0.07	0.8	0.35
22	0.4	0.03	0.04	0.005	1.000	Y/Dy	0.13 (0.05/0.08)	0.4	0.25	0.7	0.08	1.2	0.4
23	0.35	0.03	0.06	0.01	1.020	Sm/Ho/Yb	0.23 (0.08/0.08/0.07)	0.6	0.25	0.4	0.06	1.1	0.35
24	0.35	0.04	0.04	0.02	0.998	Y/Eu/Yb/Tb	0.05 (0.01/0.01/0.01/0.02)	0.7	0.2	0.4	0.06	1.2	0.35
25	0.3	0.02	0.06	0.005	0.998	Yb	0.5	0.5	0.15	0.8	0.04	0.8	0.3
26	0.25	0.04	0.06	0.007	0.990	Dy/Yb	0.2 (0.1/0.1)	0.05	0.25	0.4	0.07	1.1	0.3
27	0.3	0.02	0.05	0.005	0.990	Ho/Yb	0.17 (0.1/0.07)	2	0.25	0.6	0.11	1.1	0.3
28	0.3	0.03	0.06	0.004	0.993	Y/Dy/Gd	0.23 (0.1/0.05/0.08)	0.4	0.05	0.4	0.06	0.8	0.3
29	0.25	0.03	0.06	0.02	1.010	Y/Er/Yb	0.13 (0.05/0.05/0.03)	0.3	1.3	0.4	0.04	1.2	0.3
30	0.3	0.02	0.04	0.015	1.010	Ho	0.23	0.6	0.25	0.1	0.08	0.8	0.3
31	0.4	0.04	0.06	0.005	0.993	Yb	0.2	0.4	0.15	1	0.08	1.2	0.4
32	0.35	0.03	0.06	0.007	0.995	Dy	0.13	0.5	0.25	0.8	0.02	1.2	0.35
33	0.3	0.03	0.04	0.005	0.998	Ho	0.17	0.4	0.15	0.5	0.15	0.8	0.3
34	0.4	0.04	0.06	0.004	0.998	Dy	0.23	0.7	0.25	0.4	0.03	0.2	0.4
35	0.35	0.02	0.03	0.006	1.000	Dy/Tm	0.13 (0.04/0.09)	0.7	0.25	0.7	0.05	2	0.35
36	0.21	0.03	0.05	0.008	0.998	Ho/Dy	0.15 (0.1/0.05)	0.5	0.25	0.7	0.08	1.8	0.21
37	0.4	0.03	0.01	0.005	0.993	Y/Yb	0.17 (0.1/0.07)	0.7	0.25	0.4	0.08	1.2	0.4
38	0.35	0.02	0	0.007	0.997	Y/Dy	0.17 (0.15/0.02)	0.4	0.2	0.6	0.07	1	0.35

実施例

実施例

[0116] [表2]

100 (Ba _{1-x-y} Sr _x Ca _y) _m (Ti _{1-z} Zr _z) _{0.3} + aBaO + bR ₂ O ₃ + cMgO + dMnO + eCuO + fV ₂ O ₃ + gSiO ₂														
比較例	主成分					100m+a	R	b	c	d	e	f	g	焼成後の 平均粒径 (μm)
	平均粒径 (μm)	x	y	z	m									
1	0.3	0.1*	0.05	0.01	1.002	100.7	Y/Ho	0.23 (0.1/0.13)	0.6	0.15	0.6	0.07	0.9	0.3
2	0.35	0.02	0.09*	0.005	0.993	100.8	Y	0.13	0.4	0.15	0.8	0.06	1.2	0.35
3	0.4	0.03	0.06	0.1*	0.998	101.0	Yb	0.15	0.5	0.2	0.7	0.05	1.3	0.35
4	0.35	0.03	0.07	0.021	0.986*	100.5	Ho/Yb	0.15 (0.11/0.04)	0.7	0.25	0.6	0.05	1.2	0.45
5	0.3	0.02	0.07	0.01	0.995	100.0*	Dy	0.13	0.3	0.1	0.8	0.07	0.9	0.35
6	0.3	0.02	0.03	0.004	1.012	102.5*	Ho	0.17	0.7	0.15	0.5	0.03	0.9	0.3
7	0.35	0.03	0.04	0.023	1.010	101.3	Yb	0.03*	0.4	0.2	0.6	0.04	1.1	0.35
8	0.4	0.02	0.05	0.015	1.000	101.1	Y	0.6*	0.6	0.2	0.7	0.05	1.1	0.4
9	0.3	0.03	0.04	0.006	1.000	100.9	Dy	0.17	0.02*	0.1	0.6	0.07	0.9	0.4
10	0.35	0.03	0.04	0.008	1.000	101.2	Dy/Ho	0.2 (0.1/0.1)	2.4*	0.2	0.5	0.06	1.2	0.35
11	0.4	0.04	0.04	0.01	0.998	101.1	Y/Ho/Lu	0.23 (0.08/0.08/0.07)	0.6	0.02*	0.6	0.11	1	0.4
12	0.35	0.04	0.03	0.01	0.995	101.0	Y	0.17	0.4	1.6*	0.5	0.05	1.2	0.35
13	0.3	0.04	0.05	0.008	0.995	100.7	Y/Dy	0.2 (0.1/0.1)	0.6	0.2	0*	0*	0.9	0.3
14	0.3	0.03	0.04	0.007	1.003	100.8	Dy/Ho	0.13 (0.08/0.05)	0.4	0.25	0*	0.05	1	0.3
15	0.35	0.03	0.04	0.005	1.002	100.8	Dy	0.2	0.5	0.15	0.05*	0.07	1	0.35
16	0.35	0.02	0.05	0.005	0.998	101.0	Y/Yb	0.15 (0.04/0.1)	0.4	0.2	1.5*	0.05	1.1	0.5
17	0.3	0.02	0.06	0.009	1.004	100.9	Dy/Ho	0.15 (0.1/0.05)	0.7	0.2	0.5	0*	1.1	0.3
18	0.35	0.02	0.07	0.006	0.995	100.8	Y/Dy/Ho	0.15 (0.05/0.05/0.05)	0.4	0.15	0.4	0.01*	1.1	0.35
19	0.4	0.02	0.07	0.008	0.998	100.7	Y/Dy/Yb	0.2 (0.1/0.03/0.07)	0.5	0.25	0.6	0.18*	0.8	0.4
20	0.35	0.03	0.06	0.01	0.998	101.3	Ho	0.23	0.6	0.15	0.4	0.06	0.05*	0.35
21	0.3	0.03	0.06	0.007	0.993	100.9	Y	0.13	0.3	0.15	0.6	0.07	2.5*	0.35
22	0.2	0.03	0.06	0.02	1.000	101.1	Y/Ho/Dy	0.15 (0.03/0.04/0.08)	0.3	0.15	0.5	0.1	1	0.20*
23	0.5	0.02	0.04	0.008	1.002	101.0	Y	0.23	0.4	0.15	0.6	0.11	0.9	0.6*

*は本発明範囲外のデータを示す

また、自動ブリッジ式測定器を使用し、周波数1kHz、実効電圧0.5Vrms、温度25℃の条件で静電容量C、及び誘電損失 $\tan \delta$ を測定し、静電容量Cから比誘電率 ϵ_r を算出した。

[0117] また、絶縁抵抗計を使用し、温度125℃で10Vの直流電圧を1分間印加したときの絶縁抵抗Rを測定し、静電容量Cと絶縁抵抗Rとを乗算してCR積を算出した。

[0118] さらに、100V/sの昇圧速度で絶縁破壊する電界強度を測定し、直流電圧に対する耐電圧を評価した。

[0119] 温度特性については、+25℃での静電容量を基準とした-55℃から+125℃の範囲における最大容量変化率 $(\Delta C / C_{25})_{\max}$ を測定し評価した。尚、容量変化率 $(\Delta C / C_{25})$ が±15%以内であればEIAで規定するX7R特性を満足することとなる。

[0120] また、高温負荷試験を行い、高温負荷寿命を評価した。すなわち、実施例及び比較例の試験片各100個について、温度125℃の高温下、10V(10kV/mm)及び20V(20kV/mm)の電圧をそれぞれ印加し、絶縁抵抗の経時変化を測定した。そして、試験開始後1000時間経過時に絶縁抵抗Rが200kΩ以下に低下した試験片を不良品と判断し、該不良品の個数を計数して高温負荷寿命を評価した。

[0121] 表3は各実施例における測定結果を示し、表4は各比較例における測定結果を示している。

[0122] [表3]

		比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	最大容量變化率 $(\Delta C/C_{25})_{\max}$ (%)	DC破壊電界強度 (kV/mm)	CR値 ($\Omega \cdot F$)	高温負荷寿命	
							10kV/mm	20kV/mm
実施例	1	3520	5.5	-13.4	136	250	0/100	0/100
	2	3510	5.1	-13.7	139	250	0/100	0/100
	3	3460	5.7	-10.2	150	180	0/100	0/100
	4	3400	5.6	-13.2	139	250	0/100	0/100
	5	3450	5.2	-12.4	143	220	0/100	0/100
	6	3680	5.3	-12.3	142	220	0/100	0/100
	7	3770	5.6	-11.7	145	200	0/100	0/100
	8	3580	5.6	-13.4	136	250	0/100	0/100
	9	3550	6.1	-11.3	146	190	0/100	0/100
	10	3600	5.7	-13.4	136	250	0/100	0/100
	11	3470	5.6	-11.4	145	200	0/100	0/100
	12	3460	5.8	-9.6	149	180	0/100	0/100
	13	3470	5.1	-13.2	139	250	0/100	0/100
	14	3490	5.3	-12.1	142	240	0/100	0/100
	15	3750	5.3	-10.9	146	160	0/100	0/100
	16	3660	5.3	-12.4	101	130	0/100	0/100
	17	3470	5.5	-12.3	142	230	0/100	0/100
	18	3630	4.9	-9.7	150	180	0/100	0/100
	19	3360	6.2	-9.5	150	180	0/100	0/100
	20	3490	5.4	-13.6	124	120	0/100	0/100
	21	3600	5.2	-11.6	145	220	0/100	0/100
	22	3850	5.8	-11.0	146	190	0/100	0/100
	23	3310	5.2	-12.4	143	220	0/100	0/100
	24	3670	5.3	-12.4	143	220	0/100	0/100
	25	3290	4.9	-14.5	139	250	0/100	0/100
	26	3420	5.5	-11.3	145	220	0/100	0/100
	27	3360	5.1	-11.6	150	180	0/100	0/100
	28	3460	5.5	-12.2	143	230	0/100	0/100
	29	3260	5.2	-11.6	139	250	0/100	0/100
	30	3480	5.0	-11.1	146	210	0/100	0/100
	31	3570	5.8	-11.3	146	190	0/100	0/100
	32	3500	5.4	-14.2	133	260	0/100	0/100
	33	3120	5.4	-7.4	153	140	0/100	0/100
	34	3380	5.3	-12.5	136	240	0/100	0/100
	35	3810	5.1	-14.2	142	230	0/100	0/100
	36	3180	6.2	-10.8	148	230	0/100	0/100
	37	3770	4.7	-11.4	146	190	0/100	6/100
	38	3690	3.1	-12.7	137	170	0/100	9/100

[0123] [表4]

		比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	最大容量変化率 ($\Delta C/C_{25}$) max (%)	DC破壊電界強度 (kV/mm)	CR値 ($\Omega \cdot F$)	高温負荷寿命	
							10kV/mm	20kV/mm
比較例	1	3440	5.1	-13.1	145	220	1/100	2/100
	2	2910	6.4	-12.3	143	220	0/100	0/100
	3	3790	6.3	-13.4	132	210	1/100	3/100
	4	4240	7.1	-14.9	64	20	100/100	100/100
	5	3980	5.7	-15.6	145	220	2/100	21/100
	6	2950	4.1	-13.9	136	260	0/100	0/100
	7	3620	5.2	-12.8	139	240	10/100	41/100
	8	3530	5.0	-15.7	142	220	0/100	0/100
	9	4010	6.5	-16.2	145	220	5/100	24/100
	10	2840	4.8	-12.3	143	220	0/100	0/100
	11	3620	5.5	-10.0	150	30	100/100	100/100
	12	2910	4.7	-10.7	142	90	0/100	0/100
	13	3390	4.8	-12.3	73	80	100/100	100/100
	14	3420	4.3	-11.3	92	40	9/100	43/100
	15	3690	5.4	-11.7	95	70	3/100	29/100
	16	3880	7.2	-14.4	140	150	3/100	6/100
	17	3380	4.2	-12.5	71	280	11/100	55/100
	18	3590	5.8	-14.7	75	270	7/100	43/100
	19	3050	6.5	-5.6	155	50	0/100	0/100
	20	3260	5.2	-11.0	143	220	3/100	4/100
	21	4030	5.8	-16.1	145	220	0/100	0/100
	22	2760	4.3	-10.3	149	220	0/100	0/100
	23	3820	6.0	-8.8	78	140	7/100	26/100

[0124] 表2及び表4から明らかなように比較例1は、Aサイト中のSr成分のモル比xが0.1と多いため、高温負荷試験で10kV/mmの電圧を印加した場合であっても100個中1個ではあるが不良品となった試験片が発生したことから、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。

[0125] 比較例2は、Aサイト中のCa成分のモル比yが0.09と多いため、絶縁性、耐電圧、高温負荷寿命に関しては良好であり、静電容量の温度特性もX7R特性を満足しているが、比誘電率 ϵ_r が2910と3000以下に低下し、誘電特性が悪化している。

- [0126] 比較例3は、Bサイト中のZr成分のモル比 z が0.1と多いため、比較例1と同様、高温負荷試験で10kV/mmの電圧を印加した場合であっても100個中1個ではあるが不良品となった試験片が発生したことから、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。
- [0127] 比較例4は、主成分中のAサイトとBサイトとのモル比が0.986と少ないため、DC破壊電界強度が64kV/mmと低く、高温負荷寿命の劣化が著しく、信頼性に劣ることが分かった。
- [0128] 比較例5は、Ba成分の総モル量($100m+a$)が100.0と少ないため、温度変化に対する静電容量の最大容量変化率($\Delta C/C_{25}$)_{max}が-15.6%となってX7R特性を満足しなくなった。また、高温負荷試験でも10kV/mmの電圧を印加した場合に100個中2個の試験片で不良品が発生し、20kV/mmの電圧を印加した場合は100個中21個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。
- [0129] 比較例6は、絶縁性、耐電圧、高温負荷寿命に関しては良好であり、静電容量の温度特性もX7R特性を満足しているが、Ba成分の総モル量($100m+a$)が102.5と多いため、比誘電率 ϵ_r が2950と3000以下に低下し、誘電特性が悪化している。
- [0130] 比較例7は、希土類酸化物である Yb_2O_3 のモル量 b が主成分100モルに対し0.03モルと少ないため、高温負荷試験で10kV/mmの電圧を印加した場合に100個中10個の試験片で不良品が発生し、20kV/mmの電圧を印加した場合は100個中41個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。
- [0131] 比較例8は、希土類酸化物である Y_2O_3 のモル量 b が主成分100モルに対し0.6モルと多いため、温度変化に対する静電容量の最大容量変化率($\Delta C/C_{25}$)_{max}が-15.7%となってX7R特性を満足しなくなることが分かった。
- [0132] 比較例9は、MgOのモル量 c が主成分100モルに対して0.02モルと少ないため、温度変化に対する静電容量の最大容量変化率($\Delta C/C_{25}$)_{max}が-16.2%となってX7R特性を満足しなくなった。また、高温負荷試験でも10kV/mmの電圧を印加した場合は100個中5個の試験片で不良品が発生し、20kV/mmの電圧を印加し

た場合は100個中24個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。

- [0133] 比較例10は、絶縁性、耐電圧、高温負荷寿命に関しては良好であり、静電容量の温度特性もX7R特性を満足しているが、MgOのモル量cが主成分100モルに対し0.7モルと多いため、比誘電率 ϵ_r が2840と3000以下に低下し、誘電特性が悪化している。
- [0134] 比較例11は、MnOのモル量dが主成分100モルに対して0.02モルと少ないため、CR積が30 $\Omega \cdot F$ と低く、絶縁性に劣り、また高温負荷寿命も著しく劣化し、信頼性に劣ることが分かった。
- [0135] 比較例12は、MnOのモル量dが主成分100モルに対して2.4モルと多いため、CR積が90 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性に劣り、また比誘電率 ϵ_r も2910となって3000以下に低下し、誘電特性の悪化を招いている。
- [0136] 比較例13は、CuO及び V_2O_5 がいずれも含有されていないため、DC破壊電界強度が73kV/mmと低く耐電圧に劣り、CR積が80 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性に劣り、また高温負荷寿命も低く、信頼性に劣ることが分かった。
- [0137] 比較例14は、 V_2O_5 は主成分100モルに対し0.05モル含有されているものの、CuOが含有されていないため、CR積は40 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性に劣ることが分かった。また、高温負荷試験でも10kV/mmの電圧を印加した場合は100個中9個の試験片で不良品が発生し、20kV/mmの電圧を印加した場合は100個中43個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。
- [0138] 比較例15は、CuOが主成分に添加されているものの、その含有量が主成分100モルに対し0.05モルと少ないため、CR積は70 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性に劣ることが分かった。また、高温負荷試験でも10kV/mmの電圧を印加した場合は100個中3個の試験片で不良品が発生し、20kV/mmの電圧を印加した場合は100個中29個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。
- [0139] 比較例16は、CuOのモル量eが主成分100モルに対し1.5モルと多いため、高温負荷試験で10kV/mmの電圧を印加した場合は100個中3個の試験片で不良品

が発生し、20kV/mmの電圧を印加した場合は100個中6個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。

[0140] 比較例17は、CuOは主成分100モルに対し0.5モル含有されているものの、 V_2O_5 が含有されていないため、DC破壊電界強度が71 $\Omega \cdot F$ と低く耐電圧に劣ることが分かった。また、高温負荷試験でも10kV/mmの電圧を印加した場合は100個中11個の試験片で不良品が発生し、20kV/mmの電圧を印加した場合は100個中55個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。

[0141] 比較例18は、 V_2O_5 が主成分に添加されているものの、その含有量が主成分100モルに対し0.01モルと少ないため、DC破壊電界強度が75kV/mmと低く耐電圧に劣ることが分かった。また、高温負荷試験でも10kV/mmの電圧を印加した場合は100個中7個の試験片で不良品が発生し、20kV/mmの電圧を印加した場合は100個中43個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。

[0142] 比較例19は、 V_2O_5 のモル量fが主成分100モルに対し0.18モルと多いため、CR積は50 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性に劣ることが分かった。

[0143] 尚、比較例13～19より、CuOが不添加又は添加量が過少の場合はCR積が低く、絶縁性が低下し、また V_2O_5 が不添加又は添加量が過少の場合はDC破壊電界強度が低く、耐電圧が低下している。そして、CuO及び V_2O_5 の双方を添加することにより、後述するように絶縁性、耐電圧の双方を向上させることができ、高電界下での高温負荷寿命向上を図ることができる。

[0144] また、比較例20は、 SiO_2 のモル量gが主成分100モルに対し0.05モルと少ないため、高温負荷試験で10kV/mmの電圧を印加した場合は100個中3個の試験片で不良品が発生し、20kV/mmの電圧を印加した場合は100個中4個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。

[0145] 比較例21は、 SiO_2 のモル量gが主成分100モルに対し2.5モルと多いため、温度変化に対する静電容量の最大容量変化率 $(\Delta C/C_{25})_{max}$ が-16.1%となってX7R特性を満足しなくなり、温度特性が悪化することが分かった。

- [0146] 比較例22は、セラミック焼結体(誘電体セラミック)の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ と小さすぎるため、比誘電率 ϵ_r が2760となって3000以下となり、誘電特性の低下を招くことが分かった。
- [0147] 比較例23は、セラミック焼結体(誘電体セラミック)の平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ と大きすぎるため、1層当たりの誘電体層のセラミック粒子の個数が少なくなり、このためDC破壊電界強度が 78kV/mm と低く耐電圧に劣ることが分かった。また、高温負荷試験でも 10kV/mm の電圧を印加した場合は100個中7個の試験片で不良品が発生し、 20kV/mm の電圧を印加した場合は100個中26個の試験片で不良品が認められ、製品歩留まりの低下を招くおそれのあることが分かった。
- [0148] これに対し表1及び表3から明らかなように実施例1～38は、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.990 \leq m$ 、 $100.2 \leq (100m+a) \leq 102$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 2$ 、 $0.05 \leq d \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq e \leq 1.0$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.15$ 、 $0.2 \leq g \leq 2$ であり、しかも平均粒径が $0.21 \sim 0.45\mu\text{m}$ の範囲にあるので、比誘電率 ϵ_r は3000以上、容量変化率 $(\Delta C/C_{25})_{\text{max}}$ はX7R特性を満足し、DC破壊電界強度は 100kV/mm 以上、CR積は $140\Omega \cdot \text{F}$ 以上、高温負荷寿命は 125°C の高温で 10kV/mm の電圧を印加しても1000時間以上の耐久性を有し、誘電特性、温度特性、耐電圧、絶縁性、信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることのできる事が分かった。
- [0149] また、実施例1～36と実施例37、38との対比から明らかなように、実施例37、38では、組成物である誘電体セラミック中にCaが含有されていないか、含有されていてもモル比 y が0.01と過少であるため、印加電圧が 10kV/mm のときは高温負荷寿命を満足するものの、印加電圧が 20kV/mm になると100個中、それぞれ6個及び9個の試験片で不良品の発生が認められた。これに対し実施例1～36では、モル比 y が $0.02 \leq y \leq 0.08$ となるように誘電体セラミック中にCaが含有されているので、 20kV/mm の電圧を印加しても1000時間以上の耐久性を有することが分かり、したがって y を $0.02 \leq y \leq 0.08$ とすることにより、高温負荷寿命をより一層の向上させ得ることが確認された。
- 尚、実施例1～38のセラミック焼結体は、焼成による粒成長がほとんどみられず、セラ

ミック焼結体の平均粒径は、主成分の平均粒径と略同一であることも確認された。

実施例 2

[0150] Li_2O 、 B_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 K_2O 、 BeO 、 SrO 、 GaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 を用意し、〔実施例1〕の実施例3を基準試料として gSiO_2 の項以外は同一の組成成分となるようにし、 SiO_2 の項のみを表5に示すような組成成分となるように実施例41～52の積層セラミックコンデンサを作製した。

[0151] 表5は実施例3、実施例41～52における焼結助剤成分、そのモル量、焼成後の平均粒径、及び焼成温度を示している。

[0152] [表5]

		$\text{g X}_u\text{O}_v$			焼成温度
		X	g	焼成後の平均粒径 (μm)	
実施例	3	Si	1.2	0.35	1200
	41	Si/Li	1.7 (1.19/0.51)	0.40	1080
	42	Si/B	0.9 (0.6/0.3)	0.35	1120
	43	Si/Ca/Al	0.7 (0.42/0.14/0.14)	0.30	1140
	44	Si/Li/Ca	1.5 (1.35/0.075/0.075)	0.35	1100
	45	Si/B/Mg	1.8 (1.26/0.36/0.18)	0.40	1080
	46	Si/Mg/Ba	0.5 (0.35/0.05/0.1)	0.30	1150
	47	Si/B/K	1.0 (0.8/0.15/0.05)	0.35	1140
	48	Si/Be/Sr	1.4 (0.84/0.28/0.28)	0.45	1120
	49	Si/Li/B	0.8 (0.56/0.16/0.08)	0.25	1140
	50	Si/Ti/Ga	0.3 (0.16/0.09/0.05)	0.25	1150
	51	Si/Li/Na	2.0 (1.6/0.2/0.2)	0.45	1040
	52	Si/B/Zr	0.4 (0.24/0.08/0.08)	0.30	1150

この表5から明らかなように実施例41～52は、焼成後の平均粒径は0.21～0.45 μm と良好であり、しかも実施例3に比べ、さらに低温での焼成が可能になることが分かった。

[0153] 次に、実施例41～52について、〔実施例1〕と同様、比誘電率 ϵ_r 、誘電損失 $\tan \delta$ 、最大容量変化率 $(\Delta C/C_{25})_{\max}$ 、DC破壊電界強度、CR積を測定し、高温負荷試験(20kV/mm)を行った。

[0154] 表6はその測定結果を実施例3と共に示している。

[0155] [表6]

		比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	最大容量変化率 ($\Delta C/C_{25}$) _{max} (%)	DC破壊電界強度 (kV/mm)	CR値 ($\Omega \cdot F$)	高温負荷寿命 20kV/mm
実施例	3	3460	5.7	-10.2	120	180	0/100
	41	3560	5.7	-12.5	105	240	0/100
	42	3430	5.5	-11.4	108	180	0/100
	43	3380	5.4	-11.0	111	170	0/100
	44	3520	5.6	-12.2	121	220	0/100
	45	3580	5.7	-12.6	116	180	0/100
	46	3340	5.4	-10.7	105	210	0/100
	47	3430	5.5	-11.4	119	190	0/100
	48	3500	5.6	-12.0	110	170	0/100
	49	3390	5.5	-11.1	111	190	0/100
	50	3300	5.3	-10.4	107	200	0/100
	51	3620	5.8	-12.9	110	200	0/100
	52	3320	5.4	-10.5	118	220	0/100

この表5及び表6から明らかなようにSi成分に加えて実施例41～52のような組合せの焼結助剤を使用した場合であっても、比誘電率 ϵ_r は3000以上、容量変化率 $(\Delta C/C_{25})$ は X7R特性を満足し、DC破壊電界強度は100kV/mm以上、CR積は140 $\Omega \cdot F$ 以上、及び125℃下、20kV/mmの電圧を印加しても1000時間以上の耐久性を有し、誘電特性、温度特性、耐電圧、絶縁性が良好で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることのできることが分かった。

実施例 3

[0156] 次に、〔実施例2〕と同様、〔実施例1〕中の実施例3を基準試料とし、表7に示すような特定の不純物成分を主成分100モル対し所定モル量混入させた以外は、〔実施例1〕と同様の方法・手順により実施例61～70の積層セラミックコンデンサを作製した。

[0157] 表7は実施例61～70の不純物成分を実施例3と共に示している。

[0158] [表7]

		不純物成分	含有モル量	焼成後の平均粒径 (μm)
実施例	3	—	—	0.35
	61	Zr/Ni/Fe	0.53 (0.5/0.02/0.01)	0.35
	62	Zr/Ni/Co/Al	0.07 (0.04/0.01/0.01/0.01)	0.35
	63	Zr/Ag/Mo	0.08 (0.05/0.02/0.01)	0.30
	64	Zr/Fe/Ta	0.32 (0.3/0.01/0.01)	0.40
	65	Zr/Pd/Zn	0.08 (0.04/0.02/0.02)	0.30
	66	Zr/Hf/Fe	0.44 (0.4/0.02/0.02)	0.35
	67	Ni/Nb	0.32 (0.3/0.02)	0.35
	68	Zr/W	0.06 (0.05/0.01)	0.35
	69	Ni/Cr/Mo	0.52 (0.5/0.01/0.01)	0.40
	70	Zr/Cu/Ag	0.43 (0.4/0.02/0.01)	0.35

この表7から明らかなように実施例61～70についても、焼成後の平均粒径は0.21

～0.45 μm と良好であることが分かった。

[0159] 次に、実施例61～70について、〔実施例1〕と同様、比誘電率 ϵ_r 、誘電損失 $\tan \delta$ 、最大容量変化率 $(\Delta C/C_{25})_{\max}$ 、DC破壊電界強度、CR積を測定し、高温負荷試験(20kV/mm)を行った。

[0160] 表8はその測定結果を実施例3と共に示している。

[0161] [表8]

		比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	最大容量変化率 ($\Delta C/C_{25}$) _{max} (%)	DC破壊電界強度 (kV/mm)	CR値 ($\Omega \cdot F$)	高温負荷寿命
							20kV/mm
実施例	3	3460	5.7	-10.2	120	180	0/100
	61	3530	5.4	-12.0	105	160	0/100
	62	3490	5.9	-12.5	108	220	0/100
	63	3430	5.3	-10.5	111	210	0/100
	64	3330	5.3	-12.5	121	170	0/100
	65	3660	5.9	-11.1	116	160	0/100
	66	3260	5.4	-11.9	105	210	0/100
	67	3340	5.4	-12.0	119	200	0/100
	68	3390	5.0	-11.2	110	190	0/100
	69	3340	5.3	-11.0	111	180	0/100
	70	3420	5.4	-11.7	107	200	0/100

この表7及び表8から明らかなように、誘電体セラミックに不純物が含有しても、比誘電率 ϵ_r は3000以上、容量変化率 $(\Delta C/C_{25})$ はX7R特性を満足し、DC破壊電界強度は100kV/mm以上、CR積は140 $\Omega \cdot F$ 以上、及び125℃下、20kV/mmの電圧を印加しても1000時間以上の耐久性を有し、誘電特性、温度特性、耐電圧、絶縁性が良好で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることのできる事が分かった。

実施例 4

[0162] 次に、〔実施例2〕と同様、〔実施例1〕中の実施例3を基準試料とし、〔実施例1〕と同様の方法・手順で表9に示すように誘電体層の厚みのみが異なる実施例81～85の積層セラミックコンデンサを作製した。

[0163] 次に、実施例81～85について、〔実施例1〕と同様、比誘電率 ϵ_r 、誘電損失 $\tan \delta$ 、最大容量変化率 $(\Delta C / C_{25})_{\max}$ 、DC破壊電界強度、CR積を測定し、高温負荷試験(20kV/mm)を行った。

[0164] 表9はその測定結果を実施例3と共に示している。

[0165] [表9]

	誘電体層の厚み (μm)	焼成後の平均粒径 (μm)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	最大容量変化率 ($\Delta C/C_{25}$) max (%)	DC破壊電界強度 (kV/mm)	CR値 ($\Omega \cdot \text{F}$)	高温負荷寿命 20kV/mm
3	1	0.3	3460	5.7	-10.2	120	180	0/100
81	2	0.3	3390	5.6	-8.2	115	240	0/100
82	3	0.3	3290	5.4	-5.3	109	350	0/100
83	5	0.3	3190	5.2	-4.2	111	510	0/100
84	7	0.3	3100	5.1	-3.1	105	720	0/100
85	12	0.3	3020	4.9	-5.2	101	930	0/100

実施例

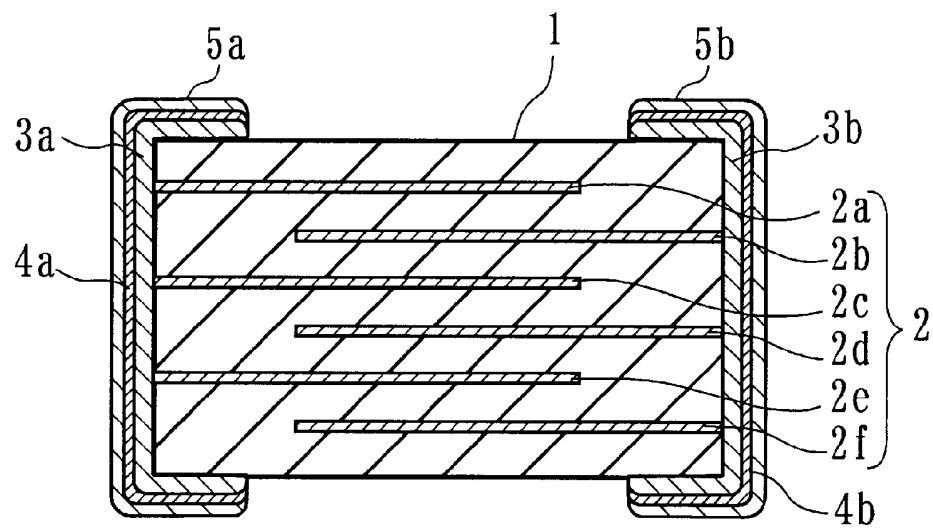
この表9から明らかなように、誘電体層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上の範囲で、比誘電率 ϵ_r は3000以上、容量変化率($\Delta C/C_{25}$)はX7R特性を満足し、DC破壊電界強度は100kV/mm以上、CR積は140 $\Omega\cdot\text{F}$ 以上、高温負荷寿命も20kV/mmの印加電圧で1000時間以上となり、誘電特性、温度特性、耐電圧、絶縁性、信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることのできることが分かった。

請求の範囲

- [1] 一般式 $\{100(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_3 + a\text{BaO} + b\text{R}_2\text{O}_3 + c\text{MgO} + d\text{MnO} + e\text{CuO} + f\text{V}_2\text{O}_5 + g\text{X}_u\text{O}_v$ (ただし、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYの中から選択された少なくとも1種、 X_uO_v は少なくともSiを含有した酸化物のグループを示す)で表され、
 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.08$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、
 $0.990 \leq m$ 、 $100.2 \leq (100m + a) \leq 102$ 、
 $0.05 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 2$ 、 $0.05 \leq d \leq 1.3$ 、
 $0.1 \leq e \leq 1.0$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.15$ 、 $0.2 \leq g \leq 2$
 であることを特徴とする誘電体セラミック。
- [2] 前記yは、 $0.02 \leq y \leq 0.08$ であることを特徴とする請求項1記載の誘電体セラミック。
- [3] 平均粒径が、 $0.21 \mu\text{m}$ 以上かつ $0.45 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の誘電体セラミック。
- [4] 前記 X_uO_v 中の成分Xは、前記Siに加え、Li、B、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、Ti、及びZrの中から選択された少なくとも1種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誘電体セラミック。
- [5] Zr、Ni、Fe、Co、Al、Ag、Mo、Ta、Pd、Zn、Hf、Nb、及びWの中から選択された少なくとも1種が含有されている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誘電体セラミック。
- [6] 複数の誘電体層を積層したセラミック積層体からなるセラミック焼結体と、該セラミック焼結体の内部に並列状に埋設された複数の内部電極と、前記セラミック焼結体の外表面に形成された外部電極とを備えた積層セラミックコンデンサにおいて、
 前記セラミック焼結体が、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の誘電体セラミックで形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。
- [7] 前記内部電極が、卑金属材料を含有している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。
- [8] 前記外部電極が、卑金属材料を含有していることを特徴とする請求項6又は請求項

7記載の積層セラミックコンデンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C04B35/468, H01B3/12, H01G4/12

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)

Int.Cl.⁷ C04B35/00-35/50

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-154055 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2000-185969 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2001-39765 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims; example 3 & US 6380116 B1 Claims; example 3	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

28 July, 2005 (28.07.05)

Date of mailing of the international search report

16 August, 2005 (16.08.05)

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 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B35/468, H01B3/12, H01G4/12

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.⁷ C04B35/00-35/50

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

CA(STN), REGISTRY(STN)

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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-154055 A (松下電器産業株式会社) 2000.06.06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-185969 A (松下電器産業株式会社) 2000.07.04, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-39765 A (株式会社村田製作所) 2001.02.13, 特許請求の範囲, 実施例 3 &US 6380116 B1, Claims, Example3	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

28.07.2005

国際調査報告の発送日

16.08.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

武重 竜男

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

9728