

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年3月26日(26.03.2009)

PCT

(10)  
WO 2009/037922 A1

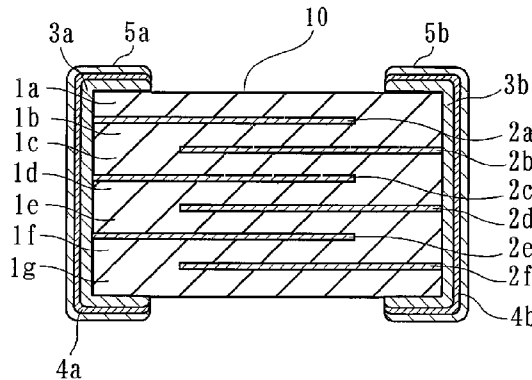
- (51) 国際特許分類:  
C04B 35/46 (2006.01) HOIG 4/12 (2006.01)  
HOIB 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/063587
- (22) 国際出願日: 2008年7月29日(29.07.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- ほ0) 優先権子ータ:  
特願2007-242206 2007年9月19日(19.09.2007) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 CMURATA MANUFACTURING 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): 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). 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). 石原 雅之 (ISHIHARA, Masayuki) [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). 矢尾 剛之 (YAI, Takayuki) [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).
- (74) 代理人: 國弘 安俊 (UNIHIRO, 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 J

(54) Title: DIELECTRIC CERAMICS 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

[図1]



(57) **Abstract:** This invention provides a dielectric ceramic composed mainly of a BaTiO<sub>3</sub>-based compound and is represented by general formula [100A<sub>m</sub>BO<sub>3</sub> + aNiO + bRO<sub>n</sub> + cMO<sub>v</sub> + dMgO + eXO<sub>w</sub>] wherein R represents a rare earth element such as Dy; M represents a metal element such as Mn; and X represents a Si-containing sintering aid component). Nickel is solid-solutioned homogeneously into crystal grains, and the solid solution zone of the rare earth element in the crystal grains is 10% or less on average in terms of the cross sectional area ratio. The dielectric ceramic satisfies 0.96 ≤ m ≤ 1.030, 0.05 ≤ a ≤ 3, 0.1 ≤ b ≤ 1.5, 0.1 ≤ c ≤ 1.0, 0.1 ≤ d ≤ 1.5, and 0.05 ≤ e ≤ 3.5. In the laminated ceramic capacitor, dielectric layers (1a) to (1g) are formed of the dielectric ceramic. The above constitution can realize a dielectric ceramic and a laminated ceramic capacitor, which have good AC voltage characteristics and can maintain desired dielectric characteristics and good temperature characteristics, and further have good withstand voltage properties and can ensure reliability.

(57) 要約: 本発明の誘電体セラミックは、BaTiO<sub>3</sub>系化合物を主成分とし、一般式: 100A<sub>m</sub>BO<sub>3</sub> + aNiO + bRO<sub>n</sub> + cMO<sub>v</sub> + dMgO + eXO<sub>w</sub> (ただし、RはDy等の希土類元素、MはMn等の金属元素、XはSiを含む)

/ 続葉有 J



WO 2009/037922 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 1 - ラシ7 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), B - P ツ/パ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

む焼結助剤成分) で表わされる。Ni が結晶粒子内に均一固溶され、結晶粒子における希土類元素の固溶領域は、断面積比で平均 10% 以下である。 $0.96 < m < 1.030$ 、 $0.05 \leq a \leq 3$ 、 $0.1 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.1 \leq c \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 1.5$ 、 $0.05 \leq e \leq 3.5$  を満足する。積層セラミックコンデンサは、誘電体層 1a ~ 1g が上記誘電体セラミックで形成されている。これにより、良好な AC 電圧特性を有する上に、所望の誘電特性と良好な温度特性を維持することができ、耐電圧性も良好で信頼性を確保することのできる誘電体セラミック、及び積層セラミックコンデンサを実現する。

## 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] 積層セラミックコンデンサは、多種多様な電子デバイスの回路に用いられる電子部品であり、電子デバイスの小型化に伴い、積層セラミックコンデンサの小型化が求められている。

[0003] この種の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が介在されたものを積層し、積層体を焼結させて形成しているが、積層セラミックコンデンサの容量を低下させずに小型化するためには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、誘電率の低下や温度特性の劣化を招いたり、高温での長時間駆動により絶縁抵抗が低下して不良品が発生し易くなり、信頼性の低下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い電界強度の電圧が印加されても、誘電率が大きく、良好な温度特性を有し、かつ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、 $ABO_3$  (AはBa及びCa、又はBa、Ca及びSr、Bは、Ti、又はTi及びZr、Hfのいずれか少なくとも1種) で表わされるペロブスカイト型化合物からなる主成分と、Si、所定の希土類元素R、及び所定の金属元素Mを含れ添加成分とを含む組成を有し、結晶粒子と結晶粒子間を占める結晶粒界とを備え、前記結晶粒子の個数における85%以上のものについては、その断面の90%以上の領域において、前記添加成分が固溶しておらず、かつ前記主成分が存在し、前記結晶粒界での分析点数における85%以上の分析点において、少なくとも前記Ba、前記Ca、前記Ti、

前記Si、前記R及び前記Mを含んでいる誘電体セラミックが提案されている(特許文献1)。

[000] 特許文献1では、 $(B_a, c_a) TiO_3$ を主成分とし、副成分としてs i、所定の希土類元素R、及び所定の金属元素Mを含有させ、かつ上記副成分を、主成分に殆ど固溶させずに結晶粒界に存在させることにより、高温負荷寿命を確保し、これにより信頼性の向上を図っている。

[000] 特許文献1:特開2004-224653号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[000] しかしながら、特許文献1の誘電体セラミックを薄層の積層セラミックコンデンザに使用した場合、印加電界に対する静電容量の変動が大きいという問題点があった。

[001] すなわち、通常、積層セラミックコンデンザでは、0.1~0.5V程度の交流電圧が印加されるが、使用状況によっては交流電圧の振幅が変動する場合がある。特に、近年の薄層化の進行に伴い、印加電界の変動が大きくなり、これにより、静電容量も大きく変動し、交流電圧特性(以下、「Ac電圧特性」という。)が劣化すると、問題点があった。

[002] 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、Ac電圧特性の改善された誘電体セラミックを提供することを目的とし、さらに、良好なAc電圧特性を有する上に、所望の誘電特性と良好な温度特性を維持することができ、かつ耐電圧も良好で信頼性をも確保することのできる誘電体セラミック、及びこれらの誘電体セラミックを使用した積層セラミックコンデンザ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

[003] 上記目的を達成するために本発明に係る誘電体セラミックは、一般式 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型化合物(AはBaを必ず含み、 $B_a, c_a, s r$ から選ばれる少なくとも1種を示し、BはTiを必ず含み、 $Ti, z r, H_f$ から選ばれる少なくとも1種を示す。)を主成分とし、さらに、 $L_a, c_e, Pr, N_d, s m, Eu, G_d, T_b, Dy, H_o, Er, Tm, Y_b, Lu$ 、及びYの群から選択された少なくとも1種からなる希土類元素Rと、Niとを含有した組成を有し、かつ、結晶粒子と結晶粒界を備え、前記Niが結晶粒子内に均一又

は略均一に固溶されると共に、前記結晶粒子における前記希土類元素Rの固溶領域が、断面積比で平均10%以下(0%を含む。)であることを特徴としている。

[0013] また、本発明の誘電体セラミックは、前記組成が、一般式： $1.00A_m B_3 O_3 + aNiO + bRO_n + cMO_v + dMgO + eXO_w$  (ただし、MはMn、Fe、Cu、Co、V、W、Cr、Mo、及びAlの群から選択された少なくとも1種の金属元素を示し、Xは少なくともSiを含む焼結助剤成分を示す。n、v及びwは、それぞれ前記希土類元素R、前記金属元素M、及び前記焼結助剤成分Xの価数に応じて一義的に決まる正の数である。)で表わされ、前記m、a、b、o、d及びeは、それぞれ $0.96 \leq m \leq 1.03$ 、 $0.05 \leq a \leq 3$ 、 $0.1 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.1 \leq o \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 1.5$ 、及び $0.05 \leq e \leq 3.5$ を満足することを特徴としている。

[0014] また、本発明に係る積層セラミックコンデンザは、誘電体層と内部電極とが交互に積層されてなるセラミック焼結体を有すると共に、該セラミック焼結体の両端部に外部電極が形成され、該外部電極と前記内部電極とが電氣的に接続された積層セラミックコンデンザにおいて、前記誘電体層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。

### 発明の効果

[0015] 本発明の誘電体セラミックによれば、前記Niが結晶粒子内に均一又は略均一に固溶されると共に、前記結晶粒子における前記希土類元素Rの固溶領域が、断面積比で平均10%以下(0%を含む。)であるので、Niを結晶粒子に均一又は略均一に固溶させることにより、希土類元素Rの結晶粒子への固溶が抑制されることから、静電容量のAC電圧特性を改悪することができる。

[0016] また、前記組成は、一般式： $1.00A_m B_3 O_3 + aNiO + bRO_n + cMO_v + dMgO + eXO_w$  で表わされ、前記m、a、b、o、d及びeは、それぞれ $0.96 \leq m \leq 1.03$ 、 $0.05 \leq a \leq 3$ 、 $0.1 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.1 \leq o \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 1.5$ 、及び $0.05 \leq e \leq 3.5$ であるので、誘電特性、温度特性、耐電圧、信頼性等の諸特性を損なうことなく、AC電圧特性の改悪された誘電体セラミックを得ることができる。

[0017] 前記Baの一部がSr及びCaの少なくともいずれか一方の元素で置換され、前記Tiの一部がZr及びHfの少なくともいずれか一方の元素で置換された場合であっても、

上述した作用効果を奏することができる。

[0018] また、本発明の積層セラミックコンデンザによれば、誘電体層と内部電極とが交互に積層されてなるセラミック焼結体を有すると共に、該セラミック焼結体の両端部に外部電極が形成され、該外部電極と前記内部電極とが電氣的に接続された積層セラミックコンデンザにおいて、前記誘電体層が上記誘電体セラミックで形成されているので、AC電圧の変動に対し安定した静電容量を有すると共に、所望の大きな誘電率と良好な温度特性を維持することができ、かつ誘電損失も小さく耐電圧も良好で、信頼性をも確保することのできる積層セラミックコンデンザを得ることができる。

[0019] 具体的には、実効電圧  $0.5V_{rms}$  を基準にした場合の実効電圧  $0.1V_{rms}$  における静電容量の電圧変化率が  $\pm 8\%$  以内であり、誘電率が 2800 以上、 $25^{\circ}\text{C}$  の静電容量を基準にした  $-55^{\circ}\text{C} \sim +105^{\circ}\text{C}$  における静電容量の変化率が  $\pm 22\%$  以内となつて EIA 規格の X6S 特性を満たし、絶縁破壊電圧が 100V 以上で、かつ高温で連続駆動させても不良品の発生しない信頼性の優れた積層セラミックコンデンザを得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [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ザの一実施の形態を示す断面図である。

### 符号の説明

[0021] 1a ~ 1g 誘電体層

2a ~ 2f 内部電極

3a、3b 外部電極

10 セラミック焼結体

### 発明を実施するための最良の形態

[0022] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0023] 本発明に係る誘電体セラミックは、一般式  $\text{ABO}_3$  で表されるペロブスカイト型化合物 (A は Ba を必ず含み、Ba、Ca、Sr から選ばれる少なくとも 1 種、B は Ti、Zr、Hf から選ばれる少なくとも 1 種) を主成分とし、さらに、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及び Y の群から選択された少なくとも 1 種からなる希上

類元素Rと、N止を含有した組成を有し、かつ、結晶粒子と結晶粒界を備える誘電体セラミックである。

[0024] そして、Niは結晶粒子内に均一又は略均一に固溶（以下、単に「均一固溶」という。）されると共に、前記結晶粒子における希土類元素Rの固溶領域が、断面積比で平均10%以下（0%を含む。）とされている。

[0025] 特定の希土類元素Rを誘電体セラミック中に含有させることにより、誘電損失 $\tan \delta$ を抑制することができ、また高温負荷時の耐久性向上を図ることが可能となり信頼性向上に寄与することができる。

[0026] そして、このような特定の希土類元素Rとしては、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びYの群から選択された1種又はこれらの細み合わせを使用することができる。

[0027] ところが、上記希土類元素Rの結晶粒子中における固溶領域を複数箇所の任意断面で測定したところ、その平均値が断面積比で10%を超えて結晶粒子に固溶すると、AC電圧特性の劣化が顕著になることが分かった。換言すると、上記希土類元素Rの結晶粒子中における固溶領域が、平均10%以下となるようなセラミック組織とすることにより、AC電圧特性を改悪できると考えられる。

[0028] そこで、本発明者らは、斯かる点に着目して鋭意研究を行ったところ、Niを結晶粒子に均一固溶させることにより、希土類元素Rが結晶粒子に固溶するのを断面積比で平均10%以下に抑制できることが分かった。

[0029] これにより静電容呈のAC電圧特性を改悪できるが、誘電率 $\epsilon$ や誘電損失 $\tan \delta$ 等の誘電特性、静電容呈の温度特性、耐電圧、さらには信頼性等の諸特性を確保する観点からは、AサイトとBサイトの配合モル比 $m$ を適正範囲に調製すると共に、特定の金属元素M、Mg、Siを含有した焼結助剤を組成系に含有させ、各成分が適正範囲となるように配合するのが好ましい。

[0030] すなわち、誘電体セラミックとしては、下記一般式(A)で表されるような組成系で構成するのが好ましい。そして、 $m$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、及び $e$ は、下記数式(1)～(6)を満足するように、組成配合するのが特に好ましい。

[0031]  $100A \frac{B}{m} O_3 + aNiO + bRO_n + cMO_v + dMgO + eXO_w \cdots (A)$

$$0.96 \equiv m \equiv 1.030 \dots (1)$$

$$0.05 \equiv a \leq 3 \dots (2)$$

$$0.1 \equiv b \equiv 1.5 \dots (3)$$

$$0.1 \equiv c \equiv 1.0 \dots (4)$$

$$0.1 \equiv d \equiv 1.5 \dots (5)$$

$$0.05 \equiv e \leq 3.5 \dots (6)$$

ここで、金属元素Mとしては、Mn、Fe、Cu、Co、V、W、Cr、Mo、及びAlの群から選択された1種又はこれらの細み合わせを使用することができる。

[0032]  $A_m B O_3$  中のAサイト成分としては、Baを含むのは必須であるが、必要に応じてBaの一部をCa及びSrのうちの少なくともいずれか一方で置換するのも好ましい。また、Bサイト成分としては、Tiを含むのは必須であるが、必要に応じてTiの一部をZr及びHfのうちの少なくともいずれか一方で置換するのも好ましい。

[0033] 焼結助剤成分Xとしては、少なくともSiを含み、このSiに加えTi、Li、Na、B、K、Mg等を必要に応じて適宜選択的に使用することができる。

[0034] 尚、nは希土類元素Rの価数に応じて一義的に決まる正の数であり、例えば、希土類元素Rが3価のDyの場合は $3/2$ である。

[0035] 同様に、vは金属元素Mの価数に応じて一義的に決まる正の数であり、例えば金属元素Mが2価の場合は1であり、5価の場合は $5/2$ である。また、wは焼結助剤成分Xの価数に応じて一義的に決まる正の数であり、Xが4価のSiの場合は2である。

[0036] 次に、m、a、b、c、d、及びeを上記数式(1)～(6)のように設定するのが好ましい理由を述べる。

[0037] (1)m

mは主成分である $BaTiO_3$ 系化合物のAサイトとBサイトの配合モル比を示し、化学最論的には1.000であるが、必要に応じてAサイト過剰又はBサイト過剰となるように、Aサイト化合物とBサイト化合物との配合モル比を調整するのも好ましい。

[0038] しかしながら、配合モル比mが0.96未満になると、主成分組成が過度にBサイト過剰となり、その結果希土類元素Rが結晶粒子に固溶し易くなる。すなわち、この場合、Niが結晶粒子に均一固溶していても、希土類元素Rの結晶粒子への固溶が促進



され、その結果結晶粒子における希土類元素Rの固溶領域が広がって平均でも10%を超えてしまい、静電容量のAC電圧特性を改悪することができなくなるおそれがある。しかも、静電容量の温度特性も劣化し、さらには信頼性低下をも招くおそれもある。一方、配合モル比 $m$ が1.030を超えると、主成分組成が過度にAサイト過剰となり、その結果誘電率 $\epsilon$ の低下を招くおそれがある。

[0039] したがって、配合モル比 $m$ は $0.96 \leq m \leq 1.030$ が好ましい。

[0040] (2) a

上述したようにNiを結晶粒子に均一固溶させることにより、希土類元素Rが結晶粒子に固溶するのを抑制することができ、これにより良好なAC電圧特性を得ることが可能となる。

[0041] しかしながら、Niの含有量が主成分100モル部に対し0.05モル未満の場合はNiが結晶粒子に固溶しても所期の作用効果を発揮することができない。一方、Niの含有量が主成分100モル部に対し3モル部を超えると静電容量のAC電圧特性は良好であっても、耐電圧が低下したり信頼性の低下を招くおそれがある。

[0042] したがって、主成分100モル部に対するNiのモル部 $a$ は、 $0.05 < a \leq 3$ が好ましい。

[0043] (3) b

希土類元素Rを主成分に添加することにより、上述したように誘電損失 $\tan \delta$ を抑制でき、信頼性向上にも寄与する。そして、結晶粒子への固溶を断面積比で平均10%以下に抑制することにより、静電容量のAC電圧特性を改悪することが可能になる。

[0044] しかしながら、希土類元素Rの含有モル最が、主成分100モル部に対し0.1モル部未満になると、希土類元素Rは希薄な濃度で結晶粒子の広い領域に拡散するおそれがある。すなわち、希土類元素Rが結晶粒子の広い領域に拡散する結果、固溶領域が断面積比で平均10%を超えてしまい静電容量のAC電圧特性を改悪することができなくなるおそれがある。しかも、この場合、誘電損失 $\tan \delta$ が大きくなり、さらには信頼性低下を招くおそれもある。一方、希土類元素Rの含有モル最が、主成分100モル部に対し1.5モル部を超えると誘電率 $\epsilon$ の低下を招いたり、静電容量の温度特性が劣化するおそれがある。

[0045] したがって、主成分100モル部に対する希土類元素Rのモル部bは、 $0.1 \equiv b \equiv 1.5$ が好ましい。

[0046] (4)c

金属元素Mを主成分に添加することにより、諸特性の向上を図ることが可能であることから、誘電体セラミックス中に適呈の金属元素Mを含有させるのも好ましい。

[0047] しかしながら、金属元素Mの含有モル最が、主成分100モル部に対し0.1モル部未満では所期の添加効果を期待することができない。一方、金属元素Mの含有モル最が、主成分100モル部に対し1.0モル部を超えると、誘電率の低下を招くおそれがある。

[0048] したがって、主成分100モル部に対する金属元素Mのモル部oは、 $0.1 \equiv o \equiv 1.0$ が好ましい。

[0049] (5) d

Mg成分を主成分に添加することにより、誘電損失 $\tan \delta$ を抑制でき、また耐電圧や信頼性を向上させることが可能であることから、他の金属元素Mとは別に適呈のMgを誘電体セラミックス中に含有させるのも好ましい。

[0050] しかしながら、Mg成分の含有モル最が、主成分100モル部に対し0.1モル部未満では所期の添加効果を期待することができない。一方、Mg成分の含有モル最が、主成分100モル部に対し1.5モル部を超えると、誘電率の低下や静電容呈の温度特性の劣化を招くおそれがある。

[0051] したがって、主成分100モル部に対するMg成分のモル部dは、 $0.1 \equiv d \equiv 1.5$ が好ましい。

[0052] (6) e

主成分に適呈の焼結助剤を添加することにより、焼結性を向上させることができ低温焼成に寄与することができると共に、誘電体セラミックスの各種特性の向上を図ることができる。

[0053] しかしながら、焼結助剤成分Xの含有モル最が、主成分100モル部に対し0.05モル部未満では焼結性を向上させることができず、高誘電率を得ることができなくなる。一方、焼結助剤成分Xの含有モル最が、主成分100モル部に対し3.5モル部を超

えた場合は、Niを結晶粒子に均一固溶させても、希土類元素Rが結晶粒子に固溶し易くなり、このため静電容量のAC電圧特性を改悪できず、また、静電容量の温度特性も劣化するおそれがある。

[0054] したがって、主成分100モル部に対する焼結助剤成分Xのモル部は、0.05≦ $\alpha$ ≦3.5が好ましい。

[0055] このように上記一般式(A)で示される誘電体セラミックが上記数式(1)～(6)を満足することにより、AC電圧特性が良好で、しかも、所望の大きな誘電率と良好な温度特性を維持し、誘電損失も小さく、耐電圧が良好で信頼性をも確保することができる誘電体セラミックを得ることができる。

[0056] 次に、本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。

[0057] 図1は上記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。

[0058] 該積層セラミックコンデンサは、セラミック焼結体10に内部電極2a～2fが埋設されると共に、該セラミック焼結体10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。

[0059] すなわち、セラミック焼結体10は、上記誘電体セラミックで形成された誘電体層1a～1gと内部電極層2a～2fとが交互に積層されて焼成されてなり、内部電極層2a、2c、2eは外部電極3aと電氣的に接続され、内部電極層2b、2d、2fは外部電極3bと電氣的に接続されている。そして、内部電極層2a、2c、2eと内部電極層2b、2d、2fとの対向面間で静電容量を形成している。

[0060] 次に、上記積層セラミックコンデンサの製造方法の一例について詳述する。

まず、セラミック素原料として、BaCO<sub>3</sub>等のAサイト化合物、TiO<sub>2</sub>等のBサイト化合物、NiO等のNi化合物を用意する。

[0061] そして、これらのAサイト化合物、Bサイト化合物、及びNi化合物を所定最秤呈する。

[0062] 次いで、この秤呈物をPSZ(Partially Stabilized zirconia:部分安定化ジルコニア)

ボール等の玉石及び純水と共にボールミルに投入し、湿式で十分に混合粉伸した後、1000°C以上の温度で仮焼処理し、Niが結晶粒子に均一固溶された $\{1.00A_m B O_3 + aNiO\}$ からなる仮焼粉末を作製する。

- [0063] すなわち、主成分を構成するセラミック素原料とNiOとを混合して仮焼合成させ、これによりNi成分を容易に結晶粒子内に固溶させることができる。
- [0064] 次に、希土類元素Rを含有したR化合物、金属元素Mを含有したM化合物、少なくともSiを含有した焼結助剤を用意し、所定最秤呈する。そしてこれらの秤呈物をボールミル内で前記仮焼粉末と混合し、その後蒸発乾燥させてセラミック原料粉末を得る。
- [0065] 次に、上記セラミック原料粉末を有機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、これによりセラミックスラリーを作製し、その後、リップ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。
- [0066] 次に、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。
- [0067] 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。
- [0068] 次に、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し、圧着し、所定寸法に切断してセラミック横層体を作製する。そしてこの後、温度300～500°Cで脱バインダ処理を行ない、さらに、酸素分圧が $1.0^9 \sim 1.0^{12}$ 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1100～1250°Cで約2時間焼成処理を行なう。これにより導電膜とセラミックグリーンシートとが共焼結され、内部電極2a～2fと誘電体層1a～1gとが交互に積層されたセラミック焼結体10が得られる。
- [0069] このように仮焼粉末に化合物等の他の添加物を混合させてセラミック原料粉末を得ると共に、焼成温度を上述の温度範囲で所定温度に調整することにより、希土類元素Rの結晶粒子への固溶領域を容易に制御することができ、これにより、前記固溶領域を断面積比で平均10%以下に容易に抑制することが可能となる。

- [0070] 次に、セラミック焼結体10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。
- [0071] 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Cu等の卑金属材料を使用するのが好ましい。
- [0072] また、外部電極3a、3bの形成方法として、セラミック横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、セラミック横層体と同時に焼成処理を施すようにしてもよい。
- [0073] 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ザが製造される。
- [0074] このように積層セラミックコンデンザは、誘電体層1a～1gが上記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1a～1gがより薄層化されても良好なAC電圧特性を確保することができ、しかも誘電特性や温度特性を損なうことなく、高温負荷寿命が良好で信頼性に優れ、かつ良好な耐電圧を有する積層セラミックコンデンザを得ることができる。
- [0075] 具体的には、静電容量のAC電圧特性は、実効電圧0.5Vrmsを基準とした場合、実効電圧0.1Vrmsにおける静電容量の変化率は $\Delta 8\%$ 以内であり、誘電率が2800以上の高誘電率を有し、静電容量の温度特性は、25°Cを基準とした場合、 $-55 \sim +105^{\circ}\text{C}$ における静電容量の変化率が $\Delta 22\%$ 以内であり、また105°Cの高温で2000時間以上の耐久性を有し、かつ絶縁破壊電圧が100V以上の薄層化に適した積層セラミックコンデンザを得ることができる。
- [0076] しかも、本実施の形態では、仮焼粉末の作製時に主成分である $\text{A}_m\text{B}_3\text{O}_3$ にNiを固溶させておくことにより、特殊な製法を使用しなくとも、希土類元素Rの結晶粒子への固溶を抑制することができ、所望のセラミック組織を有する誘電体セラミックを容易に製造することができる。
- [0077] 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ザの製造過程で、Zr、Zn、Ag、Na、Pd、Hf、又はSr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か、積層セラミックスコンテナの電気特性に影響を及ぼすものではない。

[0078] また、積層セラミックスコンテナ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か、この場合も積層セラミックスコンテナの電気特性に何ら影響を及ぼすものではない。

[0079] また、金属元素M、Mg成分、及び焼結助剤の誘電体セラミックス上の存在形態については特に限定されるものでなく、結晶粒子に固溶していてもよく、結晶粒界や結晶三重点に存在していてもよい。

[0080] また、上記実施の形態では、主成分である $A_m B_n O_3$ は、Aサイト化合物、Bサイト化合物を出発原料とした固相合成法により作製したか、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、Aサイト化合物、Bサイト化合物についても、炭酸塩や酸化物以外に、硝酸塩、水酸化物、有機酸塩、アルコキント、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かてきる。

[0081] 吹に、本発明の実施例を具体的に説明する。

### 実施例 1

[0082] (試料の作製)

(試料番号1)

セラミックス原料として、 $BaCO_3$ 、 $TiO_2$ 、及び $NiO$ を用首し、BaとTiとの配合モル比mが1.010となるように、また $BaTiO_3$ 100モル部に対する $NiO$ のモル部aが1.0となるように、これらセラミックス原料を秤呈した。

[0083] 吹いて、この秤呈物をP5Zホール及び純水と共にボールミルに投入し、48時間攪拌式で混合粉伸した後、110°Cの温度で仮焼処理し、仮焼粉末を作製した。

[0084] 吹に、不加物材料として $Dy_2O_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、及び $SiO_2$ を用首した。そして、誘電体セラミックスが下記一般式(B)を満足するように、これら不加物材料を秤呈した。

[0085]  $100Ba_{1.010}TiO_3 + 1.0NiO + 1.0DyO_{3/2} + 0.3MnO$   
 $+ 1.0MgO + 1.5SiO_2$  (B)

吹いて、これら不加物材料を前記仮焼粉末と共にボールミルに投入し、咳ボールミ

ル内で<sub>2 4</sub> 時間湿式混合し、その後蒸発乾燥させてセラミック原料粉末を得た。

[00<sub>6</sub>] その後、このセラミック原料粉末に、有機バインダとしてのポリビニルブチラール系バインダ、及び有機溶剤としてのエタノールを加え、ボールミルに投入して所定時間湿式混合し、セラミックスラリーを作製した。次いで、このセラミックスラリーをドクタープレート法を使用してシート成形し、セラミックグリーンシートを作製した。

[00<sub>7</sub>] 次に、Niを主成分とする内部電極用導電ペーストを用意した。そして、該内部電極用導電ペーストを上記セラミックグリーンシート上に塗布してスクリーン印刷を施し、前記セラミックグリーンシートの表面に所定パターンの導電膜を形成した。

[00<sub>8</sub>] 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し、圧着し、所定寸法に切断してセラミック横層体を作製した。そしてこの後、温度<sub>3 00</sub>°Cで脱バインダ処理を行ない、さらに、酸素分圧が $1 \cdot 0^{10} \sim 1 \cdot 0^{12}$  M<sub>P a</sub> 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<sub>1 2 2 0</sub>°Cで約<sub>2</sub> 時間焼成処理を行ない、これにより誘電体層と内部電極とが交互に積層されてなるセラミック焼結体を得た。

[00<sub>9</sub>] 次に、 $B_2O_3 - Li_2O - SiO_2 - BaO$ 系ガラス成分を含有したCuを主成分とする外部電極用導電性ペーストを用意した。そして前記セラミック焼結体の両端面に前記外部電極用導電性ペーストを塗布し、N<sub>2</sub> 雰囲気中、<sub>8 00</sub>°Cの温度で焼付処理を<sub>7</sub> 行ない、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成し、これにより試料番号1の積層セラミックコンデンサを作製した。

[00<sub>0</sub>] 得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は長さ: <sub>1. 6</sub> mm、幅: <sub>0. 8</sub> mm、厚さ: <sub>1. 0</sub> mmであり、誘電体層の1層当たりの厚みは<sub>0. 7</sub> μmであった。また、有効誘電体セラミック層の総数は<sub>5 0</sub>であり、1層当たりの対向電極面積は<sub>0. 8</sub> mm<sup>2</sup>であった。

[00<sub>1</sub>] (試料番号<sub>2</sub>)

NiOを添加しなかった以外は、試料番号1と同様の方法・手順で、試料番号<sub>2</sub>の積層セラミックコンデンサを作製した。

[00<sub>2</sub>] (試料番号<sub>3</sub>)

セラミック素原料として、 $Ba_2CaO_3$ 、及びTiO<sub>2</sub>を用意し、BaとTiの配合モル比mが1.010となるように、これらセラミック素原料を秤量した。

- [0093] 吹いて、この秤呈物をP5Zホール及び純水と共にホールミルに投入し、48時間攪式で混合粉伸した後、110°C以上の温度で仮焼処理し、仮焼粉末を作製した。
- [0094] 吹に、不加物材料として $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、及び $\text{SiO}_2$ を用首した。そして、試料番号1と同様、誘電体セラミクが上記一般式(B)を満足するように、これら不加物材料を秤呈した。
- [0095] 吹いて、これら不加物材料を前記仮焼粉末と共にホールミルに投入し、該ホールミル内で24時間湿式混合し、その後求発乾燥させてセラミック原料粉末を得た。
- [0096] そして、その後は(試料番号1)と同様の方怯・手順で試料番号3の積層セラミックコンテナを作製した。
- [0097] (セラミック組織の構造分析)
- 試料番号1～3の積層セラミックコンテナの断面において、以下に示したTEM EDXマッピング分析により、結晶粒子における $\text{Ni}$ の固溶している部分の面積比卒(以下、「固溶面積比卒」と記す。)、及び $\text{Dy}$ の固溶面積比卒を側定した。
- [0098] すなわち、任首の結晶粒子に対して、2nmのフローフを有するTEM-EDXを用い、結晶粒子全体を走査して、結晶粒子中における $\text{Ni}$ の固溶している領域を検知し、 $\text{Ni}$ の固溶している面積比卒を大めた。このとき、 $\text{Ni}$ の固溶/非固溶のしきい値は、主成分100モル部に対し0.5モル部とした。 $\text{Dy}$ の固溶面積比卒についても同様の側定方法で行った。
- [0099] この側定を任首の20個の結晶粒子において行い、その平均値を大めた。 $\text{Ni}$ においては、80%以上である場合を「均一固溶」とした。 $\text{Dy}$ においては、固溶面積比卒の定最値を表1に示した。
- [0100] [表1]



試料 番号	組成a : $100 \text{ Ba}_{1.0} \text{ TiO}_3 + a \text{ NiO} + 1.0 \text{ Dy}_2\text{O}_3 + 0.3 \text{ MnO} + 1.0 \text{ MgO} + 1.5 \text{ SiO}_2$		
	a	Ni成分の 固溶状態	Dy成分の 固溶面積比率 (%)
1	1.0	均一固溶	8
2*	0	—	26
3*	1.0	均一固溶せず	20

\* は本発明範囲外

[0101] この表1から明らかなように、試料番号2は、誘電体セラミック中にNiが含有されてい  
ないため、Dy成分の結晶粒子への固溶が促進され、固溶面積比率が26%と大き  
くなることが分かった。

[0102] また、試料番号3は、誘電体セラミック中にNiが含有されているものの、Dy成分の  
固溶面積比率が20%と大きくなった。これはNiOを仮焼粉末作製時にBaCO<sub>3</sub>やTi  
O<sub>2</sub>と混合せずに、仮焼後に混合しているため、Niが結晶粒子に均一固溶されず、こ  
のためDy成分の結晶粒子への固溶が促進されてしまったためと思われる。

[0103] これに対し試料番号1は、結晶粒子中にNiが均一固溶されているため、Dy成分の  
結晶粒子への固溶が阻害され、固溶面積比率が8%となって10%以下に抑制でき  
ることが分かった。

[0104] (特性評価)

誘電率、誘電損失 $\tan \delta$ 、静電容呈のAC電圧特性、静電容呈の温度特性、耐  
電圧、及び信頼性を評価した。

[0105] すなわち、自動ブリッジ式測定器を使用し、周波数1kHz、実効電圧0.5V<sub>rms</sub>、温  
度25℃の条件で静電容呈C、及び誘電損失 $\tan \delta$ を測定し、静電容呈Cから誘電率  
を算出した。

[0106] AC電圧特性については、周波数1kHz、温度25℃の条件で実効電圧が0.5V<sub>rms</sub>  
、0.1V<sub>rms</sub>のときの静電容呈C<sub>0.5</sub>、C<sub>0.1</sub>を測定した。0.5V<sub>rms</sub>のときの静電容呈C<sub>0.5</sub>  
を基準とし、0.1V<sub>rms</sub>のときの静電容呈の電圧変化率 $AC_{0.1}/C_{0.5}$ を求め、該電圧変  
化率 $AC_{0.1}/C_{0.5}$ が78%以内を良品として評価した。

[0107] 温度特性については、+25℃の静電容呈を基準とし、-55℃～+105℃の範囲

で最大となる+105°Cにおける静電容量の温度変化率( $AC_{105}/C_{25}$ )を測定した。温度変化率( $AC_{105}/C_{25}$ )が $\Delta$ 22%以内であればEIA規格のX6S特性を満足することから良品とし、これにより温度特性を評価した。

[0108] 耐電圧については、各試料の電圧を印加し、印加電圧を上昇させて絶縁破壊したときの電圧を測定し、絶縁破壊電圧が100V以上を良品として評価した。

[0109] 信頼性については、高温負荷試験を行い、高温負荷寿命により評価した。すなわち、各試料100個について、温度105°Cの高温下、9.5Vの直流電圧を印加し、絶縁抵抗の経時変化を測定した。そして、試験開始後1000時間経過時及び2000時間経過時に絶縁抵抗が200k $\Omega$ 以下に低下した試料を不良品と判断し、該不良品の個数を計数して高温負荷寿命、すなわち信頼性を評価した。

[0110] 表2は試料番号1~3の各測定結果を示している。

[0111] [表2]

試料番号	静電容量の電圧変化率 $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$ (%)	静電容量の温度変化率 $\Delta C_{105}/C_{25}$ (%)	誘電率 $\epsilon$ (-)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁破壊電圧 (V)	高温負荷試験不良数	
						1000時間	2000時間
1	-6.0	-17.5	3090	3.4	220	0/100	0/100
2*	-11.6	-27.6	3260	3.8	200	1/100	3/100
3*	-9.2	-22.5	3120	3.2	180	0/100	2/100

\*は本発明範囲外

[0112] 表1及び表2から明らかなように、試料番号2は、Dy成分の固溶面積比率が26%となって、10%を超えているため、静電容量の電圧変化率 $AC_{0.1}/C_{0.5}$ は-11.6%となって $\Delta$ 8%以内に抑制することができず、静電容量は電圧変動に対して不安定になることが分かった。しかも、この場合は、静電容量の温度変化率 $AC_{105}/C_{25}$ が-27.6%となって $\Delta$ 22%以内に抑制できず、EIA規格のX6S特性を満たさないことも分かった。さらに、高温負荷試験においても2000時間経過後に100個中3個の不良品が生じた。

[0113] 試料番号3も、Dy成分の固溶面積比率が20%となって、10%を超えているため、静電容量の電圧変化率 $AC_{0.1}/C_{0.5}$ が-9.2%となって $\Delta$ 8%以内に抑制することができなかった。また、静電容量の温度変化率 $AC_{105}/C_{25}$ が-22.5%となって $\Delta$ 2

2%以内に抑制できず、EIA規格のX6S 特性を満たさないことも分かった。さらに、高温負荷試験においても2000時間経過後に100個中2個の不良品が生じた。

[0114] これに対し試料番号1は、Dy成分の固溶面積比率は8%であり、10%以下に抑制されているため、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{01} / C_{05}$  が-6.0%となって7.8%以内に改悪することができた。また、静電容量の温度変化率  $\Delta C_{105} / C_{25}$  も-17.5%となってEIA規格のX6S 特性を満足することが分かった。さらに、高温負荷寿命も2000時間経過時で不良品は生じないことが分かった。

[0115] このようにNiを結晶粒子に均一固溶させることにより、Dy成分の固溶面積比率を10%以内に抑制でき、これにより静電容量のAC電圧特性を改悪することができ、さらには静電容量の温度特性や信頼性についても良好な結果が得られた。

## 実施例 2

[0116] [試料の作製]

(試料番号11～18)

試料番号1と同一の組成のセラミック原料粉末を作製し、セラミック横層体を得た。

[0117] 次に、このセラミック横層体を温度300°Cで脱バインダ処理し、さらに、酸素分圧が $10^{-10} \sim 10^{-12}$  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、各々試料について1140～1280°Cの範囲の異なる温度で約2時間焼成処理を行ない、試料番号11～18の積層セラミックコンデンザを得た。

[0118] [試料番号19～26]

NiOを添加しなかった以外は、試料番号11～18と同様の方法・手順で、焼成温度の異なる試料番号19～26の積層セラミックコンデンザを得た。

[0119] [セラミック組織の構造分析]

試料番号11～26の各試料について、(実施例1)と同様の方法によりセラミック組織の構造を分析し、結晶粒子中のNi成分の固溶状態を調べ、Dy成分の固溶面積比率を求めた。

[0120] 表3は、試料番号11～26について主成分100モル部に対するNiのモル部 $a$ 、Ni成分の固溶状態、Dy成分の固溶面積比率、及び焼成温度を示している。

[0121] [表3]

試料 番号	組成式: $100\text{Ba}_{1.010}\text{TiO}_3 + a\text{NiO} + 1.0\text{DyO}_{3/2} + 0.3\text{MnO} + 1.0\text{MgO} + 1.5\text{SiO}_2$			
	a	Ni成分の 固溶状態	Dy成分の 固溶面積比率 (%)	焼成温度 (°C)
11	1.0	均一固溶	2	1140
12	1.0	均一固溶	4	1160
13	1.0	均一固溶	5	1180
14	1.0	均一固溶	6	1200
15	1.0	均一固溶	8	1220
16	1.0	均一固溶	10	1240
17*	1.0	均一固溶	16	1260
18*	1.0	均一固溶	21	1280
19*	0	—	12	1140
20*	0	—	16	1160
21*	0	—	20	1180
22*	0	—	23	1200
23*	0	—	26	1220
24*	0	—	31	1240
25*	0	—	40	1260
26*	0	—	52	1280

\* は本発明範囲外

[0122] 焼成温度が上昇すると、Dy成分の固溶面積比率も上昇している。すなわち、焼成温度を調整することにより、Dy成分の固溶面積比率を微調整できることが分かった。

[0123] また、Niを結晶粒子に均一固溶させた試料番号11～18と、Ni成分を含有していない試料番号19～26とを対比すると、試料番号11～18の各試料は、対応する試料番号19～26の各試料に比べてDy成分の固溶面積比率を抑制できることが分かった。これは結晶粒子中にNi成分を均一固溶させたことにより、Dy成分の結晶粒子への固溶がし難くなったためと思われる。

[0124] [特性評価]

試料番号11～26の各試料について、(実施例1)と同様の方法で、誘電率  $\epsilon'$ 、誘電損失  $\tan \delta$ 、静電容呈のAC電圧特性、静電容呈の温度特性、耐電圧、及び信頼性を評価した。

[0125] 表4はその測定結果を示している。

[0126] [表4]

試料 番号	静電容量の 電圧変化率 $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$ (%)	静電容量の 温度変化率 $\Delta C_{105}/C_{25}$ (%)	誘電率 $\epsilon$ (-)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁破壊電圧 (V)	高温負荷試験不良数	
						1000時間	2000時間
11	-5.8	-16.2	3430	3.9	190	0/100	0/100
12	-5.5	-16.5	3320	3.4	190	0/100	0/100
13	-5.1	-16.9	3210	3.0	190	0/100	0/100
14	-6.3	-17.8	3120	4.0	190	0/100	0/100
15	-6.0	-17.5	3090	3.4	200	0/100	0/100
16	-6.4	-20.1	3010	3.2	200	0/100	0/100
17*	-10.3	-23.5	2750	2.7	210	0/100	0/100
18*	-11.3	-26.3	2590	2.5	210	0/100	0/100
19*	-8.2	-22.6	3400	3.7	200	0/100	0/100
20*	-8.7	-23.4	3340	3.6	200	0/100	0/100
21*	-9.8	-24.2	3310	3.5	200	0/100	0/100
22*	-11.0	-27.4	3210	3.7	200	1/100	2/100
23*	-11.6	-27.6	3260	3.8	200	1/100	3/100
24*	-15.2	-26.5	3600	4.2	180	1/100	3/100
25*	-16.3	-24.3	4210	4.8	120	3/100	15/100
26*	-19.6	-23.5	4620	5.1	100	10/100	21/100

\*は本発明範囲外

[0127] 表3及び表4から明らかなように、試料番号17、18は、Niが結晶粒子に均一固溶しているものの、焼成温度が高いためDy成分の固溶面積比率がそれぞれ16%、21%となって10%を超えている。このため、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$  がそれぞれ-10.3%、-11.3%と、その絶対値が8%を超えて大きくなり、また静電容量の温度特性もEIA規格のX6S特性を満たさなくなることが分かった。

[0128] また、試料番号19～26は、Niが含有されていないため、Dy成分の固溶面積比率がそれぞれ12～52%となってDy成分の結晶粒子への固溶を十分に抑制できていない。このため、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$  がそれぞれ-8.2～-19.6%と、その絶対値が8%を超えて大きくなり、また静電容量の温度特性もEIA規格のX6S特性を満たさなくなることが分かった。特に、Dy成分の固溶面積比率が40%を超えている試料番号25、26は、高温負荷試験で2000時間経過時に100個中15個以上の不良品が発生し、信頼性低下を招くことも分かった。

[0129] これに対し試料番号11～16は、Dy成分の固溶面積比率が2～10%に抑制され

ているため、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{01} / C_{05}$  が  $-5.8 \sim -6.4\%$  に改善することができた。また、静電容量の温度変化率  $\Delta C_{105} / C_{25}$  は  $-16.2 \sim -20.1\%$  と  $\pm 20\%$  以内の良好な結果が得られ、静電容量の温度特性もEIA規格のX6S特性を満たすことが分かった。さらに、高温負荷試験でも2000時間経過時で不良品は生じなかった。

[0130] すなわち、組成成分を本実施例2のように配合し、Niを主成分に均一固溶させ、かつ焼成温度を調整することにより、Dy成分の固溶面積比率を10%以内に抑制できる。そしてこれにより誘電率、誘電損失 $\tan \delta$ 、絶縁破壊電圧、静電容量の温度特性等の諸特性や信頼性を損ねることなく静電容量の電圧特性を改善できることが分かった。

[0131] 特に、Dy成分の固溶面積比率が少なくなればなるほど、誘電率は低下傾向となるものの、静電容量のAC電圧特性や静電容量の温度特性は良好な結果の得られることが分かった。

### 実施例 3

[0132] (試料の作製)

セラミック素原料として、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、及びNiOを用意し、BaとTiとの配合モル比 $m$ 、及び $\text{BaTiO}_3$  100モル部に対するNiOのモル部 $a$ が表5に示す値となるように、これらセラミック素原料を秤量し、(実施例1)と同様の方法・手順で仮焼粉末を作製した。

[0133] 次に、添加物材料として、希土類元素Rを含有したR酸化物( $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、金属元素Mを含有したM酸化物( $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、 $\text{MgO}$ 、及び、 $\text{SiO}_2$ を用意した。

[0134] そして、誘電体セラミックの下記一般式(C)で示す $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、及び $e$ が表5に示す値となるように、これら添加物材料を秤量した。

[0135]  $100\text{Ba}_m\text{TiO}_3 + a\text{NiO} + b\text{RO}_n + c\text{MO}_v + d\text{MgO} + e\text{SiO}_2$   
 $\dots (C)$

次いで、これら添加物材料をボールミル内で前記仮焼粉末と混合し、その後、蒸発

乾燥させてセラミック原料粉末を得た。

[0136] そしてその後は〔実施例1〕と同様の作製方法で試料番号31～58の積層セラミックコンデンサを作製した。

[0137] (セラミック組織の構造分析)

次に、〔実施例1〕と同様、TEM-EDXを使用してセラミック組織の構造分析を行い、Ni成分の固溶状態を調べたところ、Ni成分は結晶粒子に均一固溶していることが確認された。また、R成分の固溶面積比率を測定した。

[0138] 表5は、試料番号31～58の各試料の成分組成、及びR成分の固溶面積比率を示している。

[0139] [表5]

試料 番号	組成式: $100\text{Ba}_m\text{TiO}_3 + a\text{NiO} + b\text{RO}_n + c\text{MO}_v + d\text{MgO} + e\text{SiO}_2$								R成分の 固溶面積 比率 (%)
	m	a	R	b	M	c	d	e	
31	0.966	1.5	Eu	0.7	Fe/V	0.5 (0.4/0.1)	0.7	1.3	8
32	1.009	3.0	Pr/Er	0.9 (0.4/0.5)	Ni/Al	0.3 (0.1/0.2)	1.3	0.5	8
33	0.960	1.2	Ce/Nd	1.0 (0.2/0.8)	Mn/V	0.4 (0.2/0.2)	1.2	1.0	8
34	1.011	0.9	Dy/Ho	1.3 (0.6/0.7)	W/Fe	0.5 (0.2/0.3)	1.0	1.8	8
35	1.030	0.05	Pr/Nd	1.0 (0.3/0.7)	Cr/Al	0.7 (0.3/0.4)	0.9	0.8	7
36	1.010	1.9	Er	0.1	Al/Cr	0.4 (0.1/0.3)	0.5	1.3	8
37	0.983	0.5	Ce/Sm	0.8 (0.3/0.5)	V/W	0.5 (0.2/0.3)	1.0	2.2	9
38	1.006	2.4	Nd/Y	1.5 (0.5/1.0)	Mn	0.2	0.5	2.3	8
39	0.996	0.9	La/Gd	1.2 (0.3/0.9)	Al	0.1	0.3	2.0	8
40	1.020	2.2	Nd/Sm	0.8 (0.2/0.6)	Mo	0.3	1.2	3.2	8
41	0.978	1.3	Tb/Ho	0.9 (0.4/0.5)	Mn/Mo	0.6 (0.3/0.3)	1.4	2.5	8
42	1.006	1.9	Tm/Y	0.2 (0.1/0.1)	Mn	0.1	0.1	2.3	9
43	1.015	1.5	Ho/Eu/Y	1.2 (0.2/0.3/0.7)	Mn/Al	0.4 (0.2/0.2)	0.8	3.0	7
44	0.998	2.8	Ce/Lu	0.7 (0.4/0.3)	Mn/Cr	0.3 (0.2/0.1)	1.5	1.4	8
45	1.005	1.5	Dy/Lu	0.3 (0.1/0.2)	Mn/Cu	1.0 (0.4/0.6)	0.9	0.7	8
46	0.971	0.9	Dy/Er	1.5 (0.7/0.8)	Mn/Co	0.4 (0.1/0.3)	1.1	0.1	8
47	1.010	1.0	Lu/Dy	0.5 (0.1/0.4)	V	0.2	1.4	3.5	8
48**	1.018	3.2	La/Ce	1.2 (0.3/0.9)	W/Mn	0.2 (0.1/0.1)	0.5	1.0	5
49*	0.958	1.2	Eu/Pr	0.5 (0.2/0.3)	Mn/W	0.4 (0.2/0.2)	1.2	1.5	22
50**	1.032	2.3	Yb/Y	1.0 (0.5/0.5)	Mn	0.3	1.0	2.2	4
51*	1.011	1.8	Dy	0.08	V/Mo	0.3 (0.1/0.2)	1.5	2.5	25
52**	1.006	0.2	La/Ho	1.8 (1.0/0.8)	Mn/Mo	0.5 (0.2/0.3)	1.1	0.8	5
53**	1.018	1.2	Yb/Y	1.1 (0.2/0.9)	—	0	1.4	1.2	10
54**	1.006	2.8	Gd/Ho	1.4 (0.5/0.9)	Mn/V	1.1 (0.5/0.6)	0.9	3.0	5
55*	0.966	1.5	La/Pr	1.3 (0.5/0.8)	Mn/Fe	0.4 (0.3/0.1)	0.0	0.5	52
56**	1.002	0.5	Tm/Yb	1.3 (0.2/1.1)	Fe/Al	0.5 (0.3/0.2)	2.0	2.0	4
57**	1.010	1.5	Dy	1.0	Mn	0.3	1.0	0.0	2
58*	1.010	2.5	Dy	1.0	Mn	0.3	1.0	3.8	37

\* は本発明範囲外

\*\* は本発明(請求項2)範囲外

[0140] 試料番号49、51、55、及び58は、R成分の固溶面積比率がいずれも10%を超えており、本発明範囲外となっている。

[0141] 試料番号49でR成分の固溶面積比率が10%を超えたのほ、Niが結晶粒子に固



溶しているものの、配合モル比 $m$ が0.958 となって主成分が過度にBサイト過剰 (Ti 過剰) となったためと思われる。また、試料番号51でR成分の固溶面積比率が10%を超えたのは、R成分 (Dy) が低濃度で広範囲に拡散して存在したためと思われる。また、試料番号55でR成分の固溶面積比率が10%を超えたのは、適呈のMgOを含んでいないためと思われる。さらに、試料番号58でR成分の固溶面積比率が10%を超えたのは、焼結助剤であるSiO<sub>2</sub>の含有呈が多すぎたためと思われる。

[0142] これに対し試料番号31 ~48、50、52 ~54、56、57は、添加物の各々含有呈が適呈に調製されており、これによりR成分の固溶面積比率が10%以内に抑制できることが分かった。

[0143] 尚、R成分のモル部 $b$ が0.08の試料番号51とR成分のモル部 $b$ が1.8の試料番号52とを対比すると、前者は後者に比べてモル部 $b$ が小さいにも拘らず、固溶面積比率は前者は後者に比べて遥かに大きくなっている。これは、前者は、上述したようにR成分が低濃度で結晶粒子の比較的広範囲に拡散して存在しているのに対し、後者は、R成分が比較的高濃度で局所的に点在したためである。

[0144] (特性評価)

試料番号31 ~58の各試料について、(実施例1)と同様の方法で、誘電率、誘電損失 $\tan \delta$ 、静電容呈のAC電圧特性、静電容呈の温度特性、耐電圧、及び信頼性を評価した。

[0145] 表6はその測定結果を示している。

[0146] [表6]

試料 番号	静電容量の 電圧変化率 $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$ (%)	静電容量の 温度変化率 $\Delta C_{105}/C_{25}$ (%)	誘電率 E (-)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁破壊電圧 (V)	高温負荷試験不良数	
						1000時間	2000時間
31	-6.5	-19.9	3390	3.8	230	0/100	0/100
32	-7.2	-21.8	3620	4.1	250	0/100	0/100
33	-7.2	-21.5	3580	4.2	230	0/100	0/100
34	-6.4	-20.3	3260	3.6	180	0/100	0/100
35	-6.3	-18.6	3010	2.4	160	0/100	0/100
36	-6.8	-20.5	3210	3.8	260	0/100	0/100
37	-6.2	-21.7	3690	5.4	130	0/100	0/100
38	-5.3	-20.3	3280	4.6	250	0/100	0/100
39	-7.2	-20.3	3140	4.2	120	0/100	0/100
40	-7.3	-20.8	3340	4.5	150	0/100	0/100
41	-7.5	-21.1	3610	4.9	160	0/100	0/100
42	-7.9	-20.3	3820	5.0	220	0/100	0/100
43	-7.2	-18.5	2980	3.4	240	0/100	0/100
44	-4.2	-21.5	3490	3.9	180	0/100	0/100
45	-5.3	-20.3	3040	2.9	240	0/100	0/100
46	-6.1	-21.2	3290	3.6	190	0/100	0/100
47	-6.5	-20.5	3490	4.5	220	0/100	0/100
48**	-5.1	-18.6	3105	4.1	90	1/100	6/100
49*	-12.3	-25.2	3950	6.3	120	8/100	32/100
50**	-6.2	-22.1	2020	2.9	210	0/100	0/100
51*	-13.6	-21.6	4060	5.8	90	5/100	39/100
52**	-5.3	-23.1	2320	3.1	200	0/100	0/100
53**	-6.8	-16.5	3280	5.6	70	0/100	9/100
54**	-7.2	-20.1	2130	5.3	110	1/100	4/100
55*	-9.8	-21.8	5150	12.4	120	9/100	34/100
56**	-5.4	-24.5	2520	3.2	180	0/100	0/100
57**	-7.1	-20.0	1820	4.2	60	0/100	2/100
58*	-11.2	-26.3	4620	4.9	90	0/100	1/100

\* は本発明範囲外

\*\* は本発明(請求項2)範囲外

[0147] 表5及び表6から明らかなように、試料番号49、51、55、及び58は、上述したようにR成分の固溶面積比率がいずれも10%を超えているため、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$  が -9.8 ~ -13.6% となって、その絶対値が8%を超え、AC電圧特性を改善できないことが分かった。

- [0148] 特に、試料番号49、51、及び55は、高温負荷試験において、1000時間経過後に100個中、5～9個の不良品が発生し、2000時間経過後には100個中、32～34個の不良品が発生し、著しい信頼性の低下を招くことが分かった。また、Bサイト過剰の試料番号49、及び焼結助剤を過剰添加した試料番号58では、静電容呈の温度特性が劣化してEIA規格のX6S特性を満たさなくなることが分かった。
- [0149] 一方、試料番号48、50、52～54、56、57は、いずれもR成分の固溶面積比率が10%以下であるので、静電容最の電圧変化率  $\Delta C_{0.1} / C_{0.5}$  は、-5.1～-7.1%となり、78%以内に抑制できることが分かった。
- [0150] ただし、試料番号48は、NiOが、主成分100モル部に対し3.2モル部と3モル部を超えて含有されているため、絶縁破壊電圧が80Vに低下して耐電圧が劣化し、高温負荷試験も2000時間経過時に100個中、6個の不良品が発生し、信頼性低下を招くことが分かった。
- [0151] また、試料番号50は、BaとTiの配合モル比mが1.032であり、過度にAサイト過剰であるため、誘電率が2020に低下し、また静電容呈の温度変化率  $\Delta C_{1.05} / C_{25}$  も-22.1%となって温度特性が劣化し、EIA規格のX6S特性を満たさなくなった。
- [0152] 試料番号52は、R成分の含有モル最の総計が、主成分100モル部に対し1.8モル部であり、1.5モル部を超えているため、誘電率が2320に低下し、また静電容呈の温度変化率  $\Delta C_{1.05} / C_{25}$  も-23.1%となって温度特性が劣化し、EIA規格のX6S特性を満たさなくなった。
- [0153] 試料番号53は、金属元素Mを全く含まないため、絶縁破壊電圧が70Vに低下し、高温負荷試験も2000時間経過時に100個中、9個の不良品が発生した。
- [0154] 試料番号54は、金属元素Mの含有モル最の総計が、主成分100モル部に対し1.1モル部であり、1.0モル部を超えているため、誘電率が2130と低く、また高温負荷試験も2000時間経過時に100個中、4個の不良品が発生した。
- [0155] 試料番号56は、MgOの含有モル最が、主成分100モル部に対し2.0モル部であり、1.5モル部を超えているため、静電容呈の温度変化率  $\Delta C_{1.05} / C_{25}$  も-24.5%となって温度特性が劣化し、EIA規格のX6S特性を満たさなくなった。
- [0156] 試料番号57は、焼結助剤が全く含まれていないため焼結性が低下し、誘電率が

1820、絶縁破壊電圧が60Vといずれも極端に低くなり、また高温負荷試験でも2000時間経過時に100個中、2個の不良品が発生した。

[0157] これに対し試料番号31～47では、R成分の固溶面積比率を10%以内に抑制している上に、配合モル比mが0.96≡m≡1.030、主成分100モル部に対するNiOのモル部、RO<sub>n</sub>のモル部b、MO<sub>v</sub>のモル部c、MgOのモル部d、及びSiO<sub>2</sub>のモル部eが、それぞれ0.05≡a≡3、0.1≡b≡1.5、0.1≡c≡1.0、0.1≡d≡1.5、及び0.05≡e≡3.5といずれも適正範囲内にあるので、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{0.1} / C_{0.5}$  が78%以内に改善された上、誘電率は2980～3620の高誘電率を有し、静電容量の温度特性はEIA規格のX6S特性を満たし、絶縁破壊電圧は100V以上を確保でき、高温負荷試験では2000時間経過時の不良品発生個数は皆無となった。

[0158] この実施例3の結果は、R成分の固溶面積比率を10%以内に抑制することにより、静電容量のAC電圧特性を改善することができるが、添加物の含有率が適正範囲外になると、誘電率、静電容量の温度特性、耐電圧、及び信頼性のうちの少なくともいずれかにおいて劣化し、一方、添加物の含有率を適正範囲とすることにより、誘電特性、静電容量の温度特性、耐電圧、信頼性等の諸特性を損なうことなく、静電容量のAC電圧特性を改善できることを示している。

#### 実施例 4

[0159] (試料の作製)

セラミック素原料として、BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、及びNiOを用意し、これらセラミック素原料を所定最秤呈し、(実施例1)と同様の方法・手順で仮焼粉末を作製した。

[0160] 次に、添加物材料として、(実施例3)と同様のR酸化物、M酸化物、MgO、及び、SiO<sub>2</sub>を用意した。

[0161] そして、誘電体セラミックの下記一般式(D)を満足するように、これら添加物材料を秤呈した。

[0162]  $100A_m BO_3 + aNiO + bRO_n + cMO_v + dMgO + eSiO_2$   
 …(D)

ここで、AはBa、及びSr及び／又はCaを示し、BはTi、及びZr及び／又はHfを示

している。

[0163] 次いで、これら添加物材料をボールミル内で前記仮焼粉末と混合し、その後、蒸発乾燥させてセラミック原料粉末を得た。

[0164] そしてその後は〔実施例1〕と同様の作製方法で試料番号61～76の積層セラミックコンデンザを作製した。

[0165] (セラミック組織の構造分析)

試料番号61～76について、〔実施例1〕と同様、TEM-EDXを使用してセラミック組織の構造分析を行った、Ni成分の固溶状態を調べたところ、Niは結晶粒子に均一固溶していることが確認された。また、同様にR成分の固溶面積比率を測定したところ、10%以内であることが確認された。

[0166] (特性評価)

試料番号61～76の各試料について、〔実施例1〕と同様の方法で、誘電率、誘電損失 $\tan \delta$ 、静電容量のAC電圧特性、静電容量の温度特性、耐電圧、及び信頼性を評価した。

[0167] 表7は、試料番号61～76の各試料の成分組成を示し、表8は各特性の測定結果を示している。

[0168] [表7]

組成式:  $100A_nBO_3 + aNiO + bRO_n + cMO_v + dMgO + eSiO_2$

試料番号	Aサイト		Bサイト		m	a	R	b	M	c	d	e
	置換元素	置換モル量 (モル%)	置換元素	置換モル量 (モル%)								
61	—	—	—	—	1.010	1.0	Dy	1.0	Mn	0.3	1.0	1.0
62	Ca	0.5	—	—	0.996	2.0	La	1.0	V/Mn	0.4 (0.3/0.1)	1.5	1.3
63	Ca/Sr	2.2 (2/0.2)	—	—	1.025	2.2	La/Er	1.0 (0.5/0.5)	Mn	0.5	1.2	3.0
64	Ca/Sr	5 (4.5/0.5)	—	—	0.989	0.5	Pr	0.9	Fe/V	0.4 (0.3/0.1)	0.9	1.1
65	Ca	8.5	—	—	1.005	0.4	Eu	0.5	W/V	0.5 (0.4/0.1)	1.0	0.6
66	—	—	Zr	0.5	1.009	2.0	Nd/Ho	1.0 (0.8/0.2)	Mn/Al	0.4 (0.2/0.2)	1.4	0.8
67	—	—	Zr/Hf	2.2 (2/0.2)	1.008	1.5	Ce/La	1.4 (1.2/0.2)	Mn/V	0.4 (0.2/0.2)	0.8	1.1
68	—	—	Zr/Hf	5 (4.5/0.5)	1.010	0.8	Sm/Tb	0.8 (0.5/0.3)	W/Al	0.5 (0.3/0.2)	0.5	0.9
69	Ca	2	Zr	2	0.996	0.1	Lu/Gd	0.6 (0.3/0.3)	Al	0.4	0.5	1.2
70	Ca/Sr	2.2 (2/0.2)	Zr	0.5	1.008	1.2	Er	0.1	Cr/Fe	0.7 (0.6/0.1)	0.1	0.6
71	Ca/Sr	2.7 (2.5/0.2)	Zr/Hf	5.3 (5/0.3)	0.986	1.8	Sm/Ce	1.5 (1.2/0.3)	Al/Fe	0.4 (0.3/0.1)	1.2	0.4
72	Ca/Sr	4 (3.9/0.1)	Zr	3	1.020	3.0	Nd/Y	1.5 (0.5/1.0)	Cu	0.6	1.4	2.0
73	Ca	5.5	Zr/Hf	4 (3.5/0.5)	0.996	0.9	Dy	1.2	V	0.4	0.8	1.2
74	Ca/Sr	8 (7.5/0.5)	Zr/Hf	1.3 (1/0.3)	1.009	1.9	Tm/Y	1.1 (0.8/0.3)	W/V	0.4 (0.3/0.1)	1.3	2.3
75	Ca/Sr	8.5 (8.2/0.3)	Zr	4	1.030	2.4	Tb/Ce	0.6 (0.5/0.1)	Al/V	0.4 (0.3/0.1)	1.4	0.1
76	Ca/Sr	10 (9.7/0.3)	Zr/Hf	2.7 (2.2/0.5)	1.009	1.1	Pr/Ho	0.8 (0.7/0.1)	W/Al	0.5 (0.3/0.2)	0.7	0.7

[0169] [表8]

試料 番号	静電容量の 電圧変化率 $\Delta C_{0.1}/C_{3.5}$ (%)	静電容量の 温度変化率 $\Delta C_{105}/C_{25}$ (%)	誘電率 $\epsilon$ (-)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁破壊電圧 (V)	高温負荷試験不良数	
						1000時間	2000時間
61	-6.0	-17.5	3090	3.4	200	0/100	0/100
62	-7.1	-18.2	3120	3.5	200	0/100	0/100
63	-7.3	-17.9	3080	3.5	190	0/100	0/100
64	-7.9	-19.1	3150	3.4	170	0/100	0/100
65	-7.5	-18.8	3010	3.1	180	0/100	0/100
66	-7.3	-16.9	2960	3.6	190	0/100	0/100
67	-7.5	-17.2	3070	3.0	200	0/100	0/100
68	-7.8	-18.3	3120	3.2	210	0/100	0/100
69	-6.9	-19.1	3210	3.6	170	0/100	0/100
70	-6.9	-19.6	3000	3.6	180	0/100	0/100
71	-7.2	-17.9	3400	3.9	190	0/100	0/100
72	-6.8	-17.1	3210	3.6	180	0/100	0/100
73	-7.6	-20.1	3690	4.0	190	0/100	0/100
74	-7.9	-19.3	3460	4.1	190	0/100	0/100
75	-7.2	-18.4	3100	3.7	180	0/100	0/100
76	-7.6	-16.3	2970	3.1	190	0/100	0/100

[0170] この表7及び表8から明らかなように、Aサイトを構成するBaの一部をSr及び／又はCaで置換した場合や、Bサイトを構成するTiの一部をZr及び／又はHfで置換した場合であっても、AサイトをBaのみ又はBサイトをTiのみで形成した場合と同様、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$  を7%以内に抑制しつつ、静電容量の温度変化率  $\Delta C_{105}/C_{25}$  は7.2%以内とすることができ、さらに誘電率  $\epsilon$  を2800以上、かつ再温負荷試験においても2000時間経過時で不良数は0とすることができる。すなわち、Ni成分を結晶粒子に均一固溶させてR成分の固溶面積比率を10%以内とし、かつAサイトとBサイトの配合モル比 $m$ や各添加物の含有モル最を適正範囲に保つことにより、Baの一部をCa及び／又はSrで置換したりTiの一部をZr及び／又はHfで置換した場合であっても、AC電圧特性のみならず、誘電特性、温度特性、耐電圧、及び信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを実現できることが分かった。

#### 実施例 5

[0171] (試料の作製)

(実施例1)の試料番号1と同様の仮焼粉末を作製した。

[0172] 吹に、不加物材料として、 $Dy_2O_3$ 、 $MnO$ 、及び $MgO$ に加え、焼結助剤成分Xを含有したX酸化物として $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $Na_2O$ 、 $B_2O_3$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ を用首した。

[0173] そして、誘電体セラミツクが下記一般式(E)で表されるように、これら不加物材料を秤呈した。

[0174]  $100Ba_{1.010}TiO_3 + 1.0NiO + 1.0DyO_3 + 0.3MnO$   
 $+ 1.0MgO + eXO_w$  (E)

[0175] 吹いて、これら不加物材料をホールミル内て前記仮焼粉末と混合し、その後、求発乾燥させてセラミツク原料粉末を得た。

[0176] そしてその後は(実施例1)と同様の作製方法で試料番号81～87の積層セラミツクコンデンサを作製した。

[0177] (セラミツク組織の構造分析)

試料番号81～87について、(実施例1)と同様、TEM-EDXを使用してセラミツク組織の構造分析を $Ti$ 、 $Ni$ の固溶状態を爛へたところ、 $Ni$ は結晶粒子に均一固溶していることが確認された。また、同様にR成分の固溶面積比卒を側定したところ、10%以内であることが確認された。

[0178] (特性冲価)

試料番号81～87の各試料について、(実施例1)と同様の方法で、誘電卒、誘電損失 $\tan \delta$ 、静電容呈のAC電圧特性、静電容呈の温度特性、耐電圧、及び信頼性を冲価した。

[0179] 表9は、試料番号81～87における焼結助剤成分Xの成分種及び主成分100モル部に対するモル部eを示し、表10は各特性の側定結果を示している。

[0180] [表9]



試料番号	組成式: $100 \text{Ba}_{1.010} \text{TiO}_3 + 1.0 \text{NiO} + 1.0 \text{Dy}_2\text{O}_3 + 0.3 \text{MnO} + 1.0 \text{MgO} + e \text{XO}$	
	X	e
81	Si	1.0
82	Si/Ti	0.5 (0.25/0.25)
83	Si/Li	1.3 (1.0/0.3)
84	Si/Li/Na	2.9 (2.1/0.4/0.4)
85	Si/B	0.1 (0.05/0.05)
86	Si/B/K	2.3 (1.5/0.5/0.3)
87	Si/Mg	0.3 (0.2/0.1)

[0181] [表 10]

試料番号	静電容量の 電圧変化率 $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$ (%)	静電容量の 温度変化率 $\Delta C_{105}/C_{25}$ (%)	誘電率 $\epsilon$ (-)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁破壊電圧 (V)	高温負荷試験不良数	
						1000時間	2000時間
81	-7.2	-18.5	3010	3.3	200	0/100	0/100
82	-7.1	-18.3	3120	3.5	190	0/100	0/100
83	-6.9	-17.9	3020	3.2	200	0/100	0/100
84	-7.0	-18.9	3040	3.3	190	0/100	0/100
85	-7.8	-19.0	3150	3.6	200	0/100	0/100
86	-7.5	-17.8	3090	3.2	200	0/100	0/100
87	-7.3	-18.0	3100	3.1	180	0/100	0/100

[0182] この表9及び表10から明らかなように、Si成分に加えて試料番号80～87のような成分を添加した焼結助剤を使用した場合であっても、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$  を7%以内に抑制しつつ、静電容量の温度変化率  $\Delta C_{105}/C_{25}$  は22%以内とすることができ、さらに誘電率  $\epsilon$  を2800以上、かつ高温負荷試験においても2000時間経過時で不良数は0とすることができる。すなわち、Niを結晶粒子に均一固溶させてR成分の固溶面積比率を10%以内とし、かつAサイトとBサイトの配合モル

比 $m$ や各添加物の含有モル最を適正範囲に保つことにより、S<sub>1</sub>に加えて他の焼結助剤成分を含有させた場合であっても、AC電圧特性のみならず、誘電特性、温度特性、耐電圧、及び信頼性の優れた積層セラミコンテナを実現できることが分かった。

#### 実施例 6

##### [0183] (試料の作製)

表11に示すような特定の不純物成分を首図的に主成分100モル部に対し所定モル部含有させた以外は、(実施例1)の試料番号1と同様の作製方法で実施例91～97の積層セラミコンテナを作製した。

##### [0184] (セラミ組織の構造分析)

試料番号91～97について、(実施例1)と同様、TEM-EDXを使用してセラミ組織の構造分析を行い、Ni成分の固溶状態を調べたところ、Ni成分は結晶粒子に均一固溶していることが確認された。また、同様にR成分の固溶面積比率を測定したところ、10%以内であることが確認された。

##### [0185] (特性評価)

試料番号91～97の各試料について、(実施例1)と同様の方法で、誘電率、誘電損失 $\tan \delta$ 、静電容量のAC電圧特性、温度特性、耐電圧、及び信頼性を評価した。

[0186] 表11は、試料番号91～97における不純物成分の成分種及び主成分100モル部に対するモル部を示し、表12は各特性の測定結果を示している。

[0187] [表11]

試料番号	不純物成分	主成分100モル部に対するモル部
91	Zr/Zn/Ag	0.52 (0.5/0.01/0.01)
92	Zr/Pd	0.21 (0.2/0.01)
93	Zr/Hf/Ag	0.37 (0.3/0.05/0.02)
94	Zr/Ag/Sr	0.97 (0.8/0.1/0.07)
95	Zr/Zn	0.15 (0.1/0.05)
96	Zr/Hf/Pd	0.74 (0.7/0.03/0.01)
97	Pd/Zn/Na	0.63 (0.6/0.02/0.01)

[0188] [表 12]

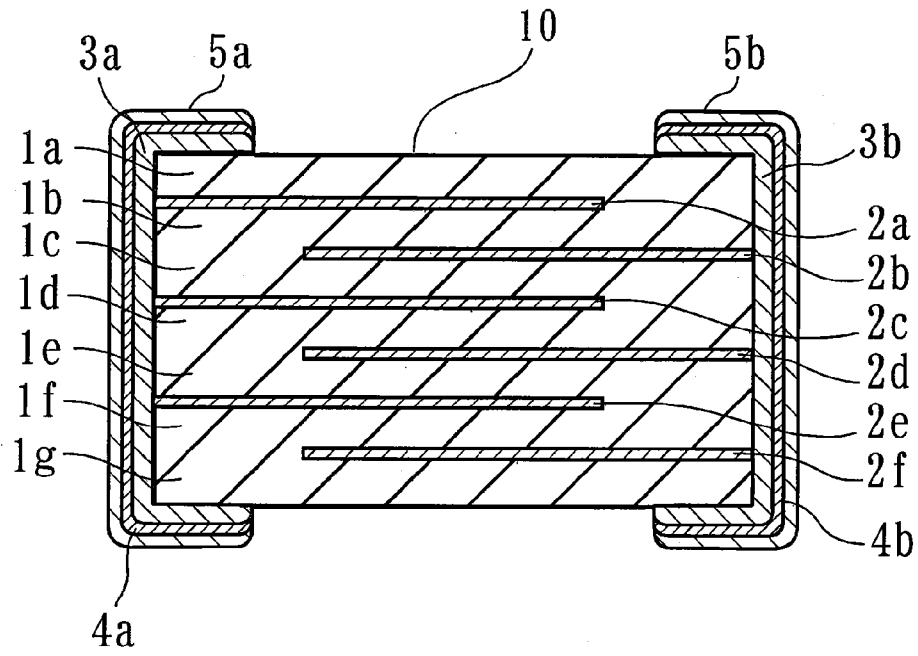
試料番号	静電容量の 電圧変化率 $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$ (%)	静電容量の 温度変化率 $\Delta C_{105}/C_{25}$ (%)	誘電率 $\epsilon$ (-)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁破壊電圧 (V)	高温負荷試験不良数	
						1000時間	2000時間
91	-7.2	-18.6	3120	3.2	170	0/100	0/100
92	-7.1	-18.5	3080	3.6	180	0/100	0/100
93	-6.9	-18.3	3050	3.4	200	0/100	0/100
94	-6.5	-17.9	3120	3.3	180	0/100	0/100
95	-6.0	-19.1	3140	3.3	190	0/100	0/100
96	-7.5	-19.3	3000	3.2	190	0/100	0/100
97	-6.2	-18.0	3090	3.0	190	0/100	0/100

[0189] この表11及び表12から明らかなように、誘電体セラミックに微呈の不純物が含まれていても、静電容量の電圧変化率  $\Delta C_{0.1}/C_{0.5}$  を  $\leq 8\%$  以内に抑制しつつ、静電容量の温度変化率  $\Delta C_{105}/C_{25}$  は  $\leq 22\%$  以内とすることができ、さらに誘電率  $\epsilon$  を2800以上、かつ高温負荷試験においても2000時間経過時で不良数は0とすることができる。すなわち、誘電体セラミック中に微呈の不純物が含まれていても、諸特性に影響を及ぼさないことが確認された。

## 請求の範囲

- [1] 一般式 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型化合物(AはBaを必ず含み、Ba、Ca、Srから選ばれる少なくとも1種を示し、BはTiを必ず含み、Ti、Zr、Hfから選ばれる少なくとも1種を示す。)を主成分とし、さらに、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びYの群から選択された少なくとも1種からなる希土類元素Rと、N止を含有した組成を有し、かつ、結晶粒子と結晶粒界を備え、  
前記Niが結晶粒子内に均一又は略均一に固溶されると共に、前記結晶粒子における前記希土類元素Rの固溶領域が、断面積比で平均10%以下(0%を含む。)であることを特徴とする誘電体セラミック。
- [2] 前記組成が、一般式： $1.00A_m B O_3 + aNiO + bRO_n + cMO_v + dMgO + eXO_w$  (ただし、MはMn、Fe、Cu、Co、V、W、Cr、Mo、及びAlの群から選択された少なくとも1種の金属元素を示し、Xは少なくともSiを含む焼結助剤成分を示す。n、v及びwは、それぞれ前記希土類元素R、前記金属元素M、及び前記焼結助剤成分Xの価数に応じて一義的に決まる正の数である。)で表わされ、前記m、a、b、c、d及びeは、それぞれ $0.96 \leq m \leq 1.03$ 、 $0.05 \leq a \leq 3$ 、 $0.1 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.1 \leq e \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq d \leq 1.5$ 、及び $0.05 \leq e \leq 3.5$ を満足す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] 誘電体層と内部電極とが交互に積層されてなるセラミック焼結体を有すると共に、該セラミック焼結体の両端部に外部電極が形成され、該外部電極と前記内部電極とが電氣的に接続された積層セラミックコンデンサにおいて、  
前記誘電体層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する積層セラミックコンデンサ。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/063587

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  <i>C04B35/46(2006.01)</i> ; <i>H01B3/12</i> (2006.01) ; <i>H01G4/12</i> (2006.01) ;</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																					
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum document search system searched (classification system followed by classification symbols)  <i>C04B35/42-35/505</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="1"> <tr> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1922 - 1996</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Toroku</td> <td>Koho</td> <td>1996-2008</td> </tr> <tr> <td>Kokai</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1971-2008</td> <td>Toroku</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1994 -2008</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo	Shinan	Koho	1922 - 1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2008	Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2008	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994 -2008
Jitsuyo	Shinan	Koho	1922 - 1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2008													
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2008	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994 -2008												
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>wo 2006/132086 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 December, 2006 (14.12.06), Par. Nos. [0074] to [0122]; table 3; Sample No. 42 (Family: none)</td> <td>1 - 3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>J P 2002-20165 A (Kyocera Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0021] to [0022], [0033] to [0039]; Figs. 2, 3 (Family: none)</td> <td>1 - 3</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	wo 2006/132086 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 December, 2006 (14.12.06), Par. Nos. [0074] to [0122]; table 3; Sample No. 42 (Family: none)	1 - 3	A	J P 2002-20165 A (Kyocera Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0021] to [0022], [0033] to [0039]; Figs. 2, 3 (Family: none)	1 - 3										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																			
A	wo 2006/132086 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 December, 2006 (14.12.06), Par. Nos. [0074] to [0122]; table 3; Sample No. 42 (Family: none)	1 - 3																			
A	J P 2002-20165 A (Kyocera Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0021] to [0022], [0033] to [0039]; Figs. 2, 3 (Family: none)	1 - 3																			
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																					
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="1"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed										
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																				
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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																				
"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)	"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																				
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family																				
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																					
<p>Date of the actual completion of the international search 27 August, 2008 (27.08.08)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 09 September, 2008 (09.09.08)</p>																			
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>																			
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>																			

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 IntCl C04B35/46 (2006.01)i, H01B3/12 (2006.01)i, H01G4/12 (2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 IntCl C04B35/42-35/505

最小限資料以外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 1971-2006 ;年  
 日本国実用新案登録公報 1996 - 2006 ;年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006 ;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 請求の範囲の番号
A	wo 2006/132086 A1 (株式会社付田製作所) 2006. 12. 14, [0074] - [0122], 表3 試料No. 42 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 2002-20165 A (京セラ株式会社) 2002. 01. 23, 請求項 1 - 3, [0021] - [0022], [0033] - [0039], 図2, 図3 (ファミリーなし)	1 - 3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 訂 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 「IA」 特に関連のある文献でなく、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) 「IO」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「rj」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献	「IT」 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 「r&j」 同一パテントファミリー文献
--	---

国際調査を完了した日 27.08.2008	国際調査報告の発送日 09.09.2008
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びひいて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大橋 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T	4140
--	--	----	------