(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 24 日(24.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/203327 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/468 (2006.01) *H01G 4/12* (2006.01)
H01B 3/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066689

(22) 国際出願日: 2013 年 6 月 18 日(18.06.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: ＴＤＫ株式会社(TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福井 隆史(FUKUI Takashi); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 二瓶 貴之(NIHEI Takayuki); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 中澤 遼馬(NAKAZAWA Ryoma); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 塚田 岳夫(TSUKADA Takeo); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP).

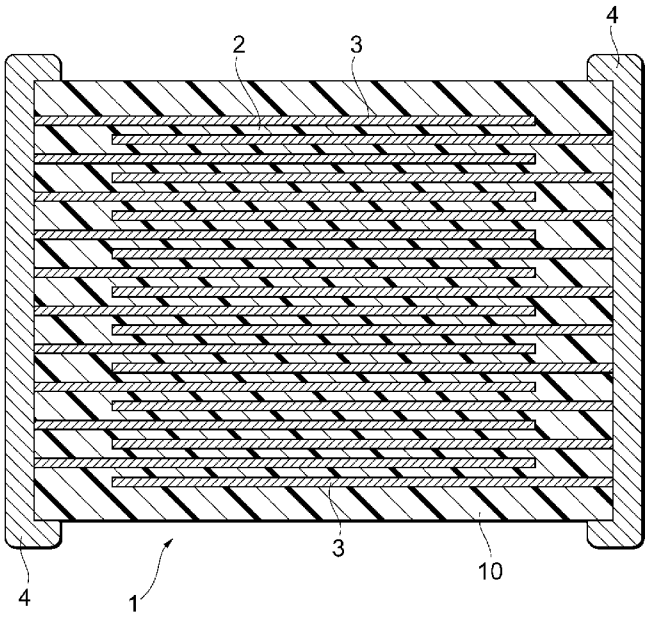
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND MULTILAYERED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称 : 誘電体磁器組成物および積層セラミックコンデンサ



(57) **Abstract**: [Problem] To provide: a dielectric porcelain composition which has capacitance-temperature characteristics that satisfy the EIA standard X8R (-55 to 150°C; ΔC is within ±15%) and which has high insulation resistance even at temperatures as high as around 150°C and has excellent reliability concerning accelerated life, etc.; and a multilayered ceramic capacitor obtained using the dielectric porcelain composition. [Solution] This dielectric porcelain composition is characterized by comprising barium titanate as a main component and at least three rare-earth elements, the first rare-earth element R1 being at least one element selected from Sc, Er, Tm, Yb, and Lu, the second rare-earth element R2 being at least one element selected from Y, Dy, Ho, Tb, and Gd, and the third rare-earth element being Eu.

(57) 要約: 【課題】静電容量の温度特性がＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性（－５５～１５０℃、ΔＣ＝±１５％以内）を満足しつつ、１５０℃付近の高温でも絶縁抵抗が高く、加速寿命等の信頼性に優れた誘電体磁器組成物、およびこの誘電体磁器組成物を用い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。【解決手段】本発明に関わる誘電体磁器組成物は、主成分であるチタン酸バリウムと、希土類元素を少なくとも３種含み、第１の希土類元素Ｒ１は、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｔｍ、ＹｂおよびＬｕから選択される少なくとも１種であり、第２の希土類元素Ｒ２はＹ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＴｂおよびＧｄから選択される少なくとも１種であり、第３の希土類元素はＥｕであることを特徴とする。

WO 2014/203327 A1

明　細　書

発明の名称 ： 誘電体磁器組成物および積層セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、誘電体磁器組成物、およびこの誘電体磁器組成物を誘電体層に有する積層セラミックコンデンサに係り、さらに詳しくは、静電容量の温度特性に優れ、高温でも高い信頼性を維持できる誘電体磁器組成物および積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子回路の高密度化に伴う電子部品の小型化に対する要求は高く、積層セラミックコンデンサの小型・大容量化が急速に進むとともに、用途も拡大し、要求される特性は様々である。積層セラミックコンデンサなどの電子部品に要求される性能の一つとして、静電容量の温度特性が良好であることが挙げられる。

[0003] 電子部品の高性能化や高温対応化への要求はますます高まっており、例えば、静電容量の温度特性が、ＥＩＡ規格のＸ７Ｒ特性（－５５～１２５℃、ΔＣ／Ｃ＝±１５％以内）を満足するだけでは足りず、ＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性（－５５～１５０℃、ΔＣ／Ｃ＝±１５％以内）を満足する誘電体磁器組成物が必要とされている。

[0004] これに対して、特許文献１及び特許文献２に開示されているような誘電体磁器組成物を使用することが提案されている。しかしながら、特許文献１、２に記載された誘電体磁器組成物では、ＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性を満足する記載はあるものの、３種類以上のイオン半径の異なる希土類を誘電体磁器組成物に添加する記載は無く、誘電体厚み５μｍ以下に薄層化した場合の信頼性や静電容量の温度特性についての記載も無い。

[0005] また、特許文献３，４，５には３種の希土類を用いることは記載されているが、Ｅｕを必須元素として用いる記載は無く、また、ＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性を満たす記載も無い。このため、本特許で必要とされる信頼性や静電容

量の温度特性を得られるものではない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０００－１５４０５７号公報

特許文献2：特開２００１－３１４６７号公報

特許文献3：特開２００９－０７３７２１号公報

特許文献4：国際公開２００９／０５７３７３号公報

特許文献5：特開２００９－２８６６４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明はこれらの問題を鑑みて、誘電体厚みが薄層化した場合でも静電容量の温度特性がＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性（－５５～１５０℃、ΔＣ＝±１５％以内）を満足しつつ、１５０℃付近の高温でも絶縁抵抗が高く、加速寿命等の信頼性に優れた誘電体磁器組成物、およびこの誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本発明に関わる誘電体磁器組成物は、主成分であるチタン酸バリウムと、希土類元素を少なくとも３種含み、第１の希土類元素Ｒ１は、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｔｍ、ＹｂおよびＬｕから選択される少なくとも１種であり、第２の希土類元素Ｒ２はＹ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＴｂおよびＧｄから選択される少なくとも１種であり、第３の希土類元素はＥｕであることを特徴とする。

[0009] また、好ましくは主成分であるチタン酸バリウム１００モルに対する、前記希土類元素の比率が、Ｒ１：０．５～７．０モル、Ｒ２：０．５～９．０モル、Ｅｕ：０．０５～２．００モル、含むことを特徴とする。

[0010] また、好ましくは、本発明に関わる誘電体磁器組成物を酸化物換算した場合、さらにＭｇＯ，ＣａＯ，ＢａＯ，ＳｒＯおよびCr_2O_3から選択される

少なくとも１種を含む第２副成分と、SiO_2である第３副成分と、V_2O_5，MoO_3 およびWO_3 から選択される少なくとも１種を含む第４副成分と、さらに第５副成分としてＭｎＯを少なくとも有し、主成分であるチタン酸バリウム１００モルに対する各副成分の比率が、第２副成分：０．１～５．０モル、第３副成分：２～１０モル、第４副成分：０．０１～０．５０モル、第５副成分：０．０５～０．１９モル、含むことを特徴とする。

[0011] また、さらに好ましくは前記主成分粒子チタン酸バリウム中における前記副成分の固溶領域が、断面積比で平均１０％～４５％であることを特徴とする。

[0012] 本発明に係る積層セラミックコンデンサは、前記誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、内部電極層との積層体から構成されていることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明は、チタン酸バリウムに少なくとも３種類の希土類元素を添加し、さらにその一種類をＥｕとすることで、－５５～１５０℃の広範囲の温度領域において、静電容量変化が少なく、１５０℃近傍の高温でも絶縁抵抗が高く、高温負荷寿命に優れた誘電体磁器組成物を提供できる。このため、誘電体層を薄層化してもＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性を満たすことができるので、小型で高静電容量の積層セラミックコンデンサを提供することが可能となる。

[0014] また、この誘電体磁器組成物で構成された誘電体層を有する積層セラミックコンデンサは、自動車の電子装置のように厳しい環境下で使用される各種機器内において安定した動作が可能となり、適用された機器の信頼性を著しく向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明を実施するための形態につき、図１を参照しつつ詳細に説明する。

以下の実施形態に記載した内容により本発明が限定されるものではない。また、以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに、以下に記載した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。

[0017] 積層セラミックコンデンサ１

図１は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。積層セラミックコンデンサ１は、誘電体層２と内部電極層３とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体１０を有する。このコンデンサ素子本体１０の両端部には、素子本体１０の内部で交互に配置された内部電極層３と各々導通する一対の外部電極４が形成してある。コンデンサ素子本体１０の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、（０．４～５．６ｍｍ）×（０．２～５．０ｍｍ）×（０．２～１．９ｍｍ）程度である。

[0018] 内部電極層３は、各端面がコンデンサ素子本体１０の対向する２端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極４は、コンデンサ素子本体１０の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層３の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

[0019] 誘電体層２

誘電体層２は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。すなわち本発明の誘電体磁器組成物は、主成分であるチタン酸バリウムと、希土類元素を少なくとも３種含み、第１の希土類元素Ｒ１は、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｔｍ、ＹｂおよびＬｕから選択される少なくとも１種であり、第２の希土類元素Ｒ２はＹ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＴｂおよびＧｄから選択される少なくとも１種であり、第３の希土類元素はＥｕで構成してある。

[0020] 主成分であるチタン酸バリウム１００モルに対する前記３種の希土類成分の比率は、Ｒ１：０．５～７モル、Ｒ２：０．５～９モル、Ｅｕ：０．０５～２モル、であることが好ましい。なお、上記希土類成分の比率は、酸化物

のモル比ではなく、元素単独のモル比である。すなわち、例えばＲ１副成分としてＹｂの酸化物を用いた場合、第４副成分の比率が１モルであることは、Yb_2O_3の比率が１モルなのではなく、Ｙｂの比率が１モルであることを意味する。

[0021] さらに主成分であるチタン酸バリウムに対し、ＭｇＯ，ＣａＯ，ＢａＯ，ＳｒＯおよびCr_2O_3から選択される少なくとも１種を含む第２副成分と、SiO_2である第３副成分と、V_2O_5，MoO_3 およびWO_3 から選択される少なくとも１種を含む第４副成分と、さらに第５副成分としてＭｎＯを有することが望ましく、主成分であるチタン酸バリウム１００モルに対する各副成分の比率が、第２副成分：０．１～５モル、第３副成分：２～１０モル、第４副成分：０．０１～０．５０モル、第５副成分：０．０５～０．１９モルであることが好ましい。

[0022] また、さらに前記主成分粒子中における前記副成分の固溶領域を断面積比で平均１０％～４４％とすることが好ましい。

[0023] 本明細書では、主成分および各副成分を構成する各酸化物を化学量論組成で表しているが、各酸化物の酸化状態は、化学量論組成から外れるものであってもよい。ただし、各副成分の上記比率は、各副成分を構成する酸化物に含有される金属量から上記化学量論組成の酸化物に換算して求める。

[0024] 主成分チタン酸バリウムに対する希土類副成分としてのＥｕは、ＩＲ高温負荷寿命を大幅に向上させる効果を示す。含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となり、含有量が多すぎると、静電容量の温度特性が悪化する傾向にある。このため、Ｅｕの量は０．０５～２．００モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは０．１～１．５モルの範囲である。

[0025] 希土類副成分としてのＲ１は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、静電容量の温度特性を平坦化する効果とを示す。Ｒ１の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となり、静電容量の温度特性が悪くなってしまう。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化し、ＩＲ高温負荷寿命が低下する傾向がある。このため、Ｒ１の量は０．５～７．０モルの範囲が好

ましく、さらに好ましくは１．０～６．０モルの範囲である。Ｒ１のうちでは、特性改善効果が高いことから、Ｙｂか、Ｓｃを添加することが特に好ましい。

[0026] 希土類副成分としてのＲ２は、静電容量の温度特性、ＩＲ高温負荷寿命を改善する効果を示す。その効果はそれぞれＥｕのＩＲ高温負荷寿命改善効果、Ｒ１の静電容量の温度特性改善効果に比べ小さいが、ＥｕとＲ１を組み合わせるのみでは高い効果を得ることができず、Ｒ２をさらに、同時に添加することではじめて静電容量の温度特性Ｘ８Ｒを保ちつつ高いＩＲ高温負荷寿命改善効果を得ることができる。ただしＲ２についても含有量が多すぎると焼結性が悪化し、ＩＲ高温負荷寿命が低下する傾向がある。このため、Ｒ２の量は０．５～９．０モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは１．０～７．０モルの範囲である。

[0027] 本発明においてはＥｕと、Ｒ１、Ｒ２それぞれより選ばれる少なくとも１種類ずつ計３種類以上の希土類を含有させることが重要である。Ｅｕのイオン半径は１０６．６ｐｍであるが、Ｒ２のイオン半径は１０１．５～１０５．３ｐｍとそれより小さく、Ｒ１のイオン半径は８７～１００．４ｐｍとさらにそれより小さい（イオン半径はいずれも３価イオン８配位での値）。チタン酸バリウムに対し、イオン半径から予想すると、Ｅｕは主にＢａと置換されやすいためＩＲ高温負荷寿命改善の効果が現れやすいのに対し、Ｒ１は主にＴｉと置換されやすいために静電容量の温度特性改善効果が生じると考えられる。ＥｕとＲ１の組み合わせだけではＩＲ高温負荷寿命改善と静電容量の温度特性改善効果の両立という観点で限界があるが、Ｂａ、Ｔｉ両方に対し置換され得るＲ２をさらに添加することでＩＲ高温負荷寿命、静電容量の温度特性の両方をさらに向上させることができると考えられる。

[0028] このようにイオン半径の異なるこれら３種類の希土類を組み合わせることで静電容量の温度特性Ｘ８Ｒを保ちつつ高いＩＲ高温負荷寿命改善効果を得ることができる。

[0029] また、Ｅｕよりもイオン半径の大きい希土類（Ｓｍ：１０７．９ｐｍ、Ｌ

ａ：１１６ｐｍなど）は、よりＢａと置換されやすくＩＲ高温負荷寿命は改善されるが、静電容量の温度特性が極端に悪くなってしまう。

[0030] 第２副成分（ＭｇＯ，ＣａＯ，ＢａＯ，ＳｒＯおよびCr_2O_3から選択される少なくとも１種）の含有量が少なすぎると、静電容量の温度変化率が大きくなってしまう。一方、含有量が多すぎると焼結性が悪化する。このため、第２副成分の量は０．１～５．０モルの範囲が好ましい。

[0031] 第３副成分SiO_2の含有量が少なすぎると、焼結性が悪化し、緻密な焼結体を得ることができず、含有量が多すぎると主成分のチタン酸バリウムと反応して誘電体特性を悪化させてしまい、好ましくない。このため、第３副成分の量は２～１０モルの範囲が好ましい。

[0032] 第４副成分（V_2O_5，MoO_3 およびWO_3）は、キュリー温度以上での静電容量の温度特性を平坦化する効果と、ＩＲ高温負荷寿命を向上させる効果とを示す。第４副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となる。一方、含有量が多すぎると、ＩＲが著しく低下する。このため、第４副成分の量は０．０１～０．５０モルの範囲が好ましい。

[0033] 第５副成分（ＭｎＯ）は、焼結を促進する効果と、ＩＲを高くする効果と、ＩＲ高温負荷寿命を向上させる効果とを示す。ただし、第５副成分の含有量が多すぎると静電容量の温度特性に悪影響を与え、少なすぎるとＩＲ高温負荷寿命が劣化してしまう。このため、第５副成分の量は０．０５～０．１９モルの範囲が好ましい。

[0034] また、本発明の誘電体磁器組成物については主成分粒子中における副成分の固溶領域を、断面積比で平均１０％～４５％に制御することが好ましい。このような固溶領域割合の構造に制御することで、静電容量の温度特性をＸ８Ｒに保ちつつ、さらに高いＩＲ高温負荷寿命改善効果を得ることができる。

[0035] 本発明の誘電体磁器組成物の平均結晶粒径は、特に限定されず、誘電体層の厚さなどに

応じて例えば０．１～３．０μｍの範囲から適宜決定すればよい。静電容量

の温度特性は、誘電体層が薄いほど悪化し、また、平均結晶粒径を小さくするほど悪化する傾向にある。このため、本発明の誘電体磁器組成物は、平均結晶粒径を小さくする必要がある場合に、具体的には、平均結晶粒径が０．１～０．５μｍである場合に特に有効である。また、平均結晶粒径を小さくすれば、ＩＲ高温負荷寿命が長くなり、また、直流電界下での静電容量の経時変化が少なくなるため、この点からも平均結晶粒径は上記のように小さいことが好ましい。

[0036] 本発明の誘電体磁器組成物から構成される誘電体層の厚さは、一層あたり、通常７μｍ以下、特に５μｍ以下とした場合でもＸ８Ｒ特性を満足し、高信頼性を達成できる。本発明の誘電体磁器組成物は、このような薄層化した誘電体層を有する積層セラミックコンデンサの静電容量の温度特性の改善に有効である。なお、本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサの誘電体層の積層数は、通常、２～３００程度となる。

[0037] 本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、８０℃以上、特に１２５～１５０℃の環境下で使用される機器用電子部品として用いて好適である。そして、このような温度範囲において、静電容量の温度特性がＥＩＡ規格のＲ特性を満足し、さらに、Ｘ８Ｒ特性も満足する。また、ＥＩＡＪ規格のＢ特性（－２５～８５℃で容量変化率±１０％以内）、ＥＩＡ規格のＸ７Ｒ特性（－５５～１２５℃、ΔＣ＝±１５％以内）も同時に満足することが可能である。

[0038] 積層セラミックコンデンサでは、誘電体層に、通常、０．１Ｖ／μｍ以上、特に０．５Ｖ／μｍ以上、一般に５Ｖ／μｍ程度以下の交流電界と、これに重畳して５Ｖ／μｍ以上３０Ｖ／μｍ程度以下の直流電界とが加えられるが、このような電界が加わっても、本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、静電容量の温度特性は極めて安定である。

[0039] 内部電極層３

内部電極層３に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層２の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材とし

て用いる卑金属としては、ＮｉまたはＮｉ合金が好ましい。Ｎｉ合金としては、Ｍｎ，Ｃｒ，ＣｏおよびＡｌから選択される１種以上の元素とＮｉとの合金が好ましく、合金中のＮｉ含有量は９５重量％以上であることが好ましい。なお、ＮｉまたはＮｉ合金中には、Ｐ等の各種微量成分が０．１重量％程度以下含まれていてもよい。内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、０．５～５．０μｍ、特に０．５～２．０μｍ程度であることが好ましい。

[0040] 外部電極４

外部電極４に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なＮｉ，Ｃｕや、これらの合金を用いることができる。

外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、１０～５０μｍ程度であることが好ましい。

[0041] 積層セラミックコンデンサ１の製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

[0042] 誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

[0043] 誘電体原料には、上記した酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることができる。

[0044] 誘電体原料は、通常、平均粒径０．１～３．０μｍ程度の粉末として用いられる。

[0045] 有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニル

ブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。

[0046] 内部電極層用ペーストは、上記した各種誘電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

[0047] 印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、ＰＥＴ等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

[0048] また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

[0049] 焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、内部電極層の導電材にＮｉやＮｉ合金等の卑金属を用いる場合、空気中１８０～４００℃で行うことが好ましい。

[0050] グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてＮｉやＮｉ合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、10^{-3}～10^{-10}Ｐａ、焼成保持温度は１０００～１４００℃とすることが望ましい。

[0051] 還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサ素子本体にはアニールを施すことが好ましい。アニール雰囲気中の酸素分圧は、10^{-4}Ｐａ以上、特に10^{-1}～10^{-4}Ｐａ、保持温度は５００～１１００℃とすることが好ましい。

[0052] 脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。

[0053] 上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または

転写して焼成し、外部電極４を形成する。このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

[0054] なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

実施例

[0055] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

[0056] 実施例１

以下に示す手順で、積層セラミックコンデンサのサンプルを作製した。まず、下記の各ペーストを調製した。

[0057] 誘電体層用ペースト

それぞれ粒径０．１～１．０μｍの主成分原料としてのチタン酸バリウムおよび副成分原料（Eu_2O_3、Yb_2O_3、Y_2O_3、$MgCO_3$、（$Ba_{0.6}$，$Ca_{0.4}$）SiO_3、V_2O_5、$MnCO_3$）を用意した。ＭｇＯおよびＭｎＯの原料には炭酸塩を用い、他の原料には酸化物を用いた。なお、（$Ba_{0.6}$，$Ca_{0.4}$）SiO_3 は、$BaCO_3$，$CaCO_3$およびSiO_2をボールミルにより１６時間湿式混合し、乾燥後、１１５０℃にて空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより１００時間湿式粉砕することにより製造した。

[0058] これらの原料をチタン酸バリウム１００モルに対して、Eu_2O_3 をＥｕ換算で１．２モル、Yb_2O_3 をＹｂ換算で４．０モル、Y_2O_3 をＹ換算で３．０モル、$MgCO_3$ ２．０モル、$BaCO_3$と$CaCO_3$とSiO_2をモル比で３：２：５の割合で混合した後、焼成して得られた（$Ba_{0.6}$，$Ca_{0.4}$）SiO_3 を４．０モル、V_2O_5 を０．０１モル、$MnCO_3$ を０．１モルの比率となるように配合し、ボールミルにより１６時間湿式混合し、乾燥した。このように第３副成分は（$Ba_{0.6}$，$Ca_{0.4}$）SiO_3 の形態で添加した。乾燥後の誘電体原料１００重量部と、アクリル樹脂４

．８重量部と、塩化メチレン４０重量部と、酢酸エチル２０重量部と、ミネラルスピリット６重量部と、アセトン４重量部とをボールミルで混合し、ペースト化した。

[0059] 内部電極層用ペースト

平均粒径０．２～０．８μｍのＮｉ粒子１００重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース８重量部をブチルカルビトール９２重量部に溶解したもの）４０重量部と、ブチルカルビトール１０重量部とを３本ロールにより混練し、ペースト化した。

[0060] 外部電極用ペースト

平均粒径０．５μｍのＣｕ粒子１００重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂８重量部をブチルカルビトール９２重量部に溶解したもの）３５重量部およびブチルカルビトール７重量部とを混練し、ペースト化した。

[0061] グリーンチップの作製

上記誘電体層用ペーストを用いてＰＥＴフィルム上にグリーンシートを形成した。この上に内部電極用ペーストを印刷した後、ＰＥＴフィルムからシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート（内部電極層用ペーストを印刷しないもの）とを積層、圧着して、グリーンチップを得た。

[0062] 焼成

まず、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記条件にて行った後、外部電極を形成して、図１に示す構成の積層セラミックコンデンササンプルを得た。

[0063] 脱バインダ処理条件

昇温速度：１５℃／時間、保持温度：２８０℃、温度保持時間：８時間、雰囲気：空気中にて脱バインダ処理を行った。

[0064] 焼成条件

昇温速度：２００℃／時間、保持温度：１２５０℃、温度保持時間：２時間、冷却速度：２００℃／時間、酸素分圧：10^{-6} Ｐａの条件にて焼成を行

った。

[0065] アニール条件

保持温度：９００℃、温度保持時間：９時間、冷却速度：３００℃／時間、酸素分圧：10^{-2}Ｐａの条件にてアニール処理を行った。

[0066] 外部電極

外部電極は、焼成体の端面をサンドブラストにて研磨した後、上記外部電極用ペーストを前記端面に転写し、８００℃にて１０分間焼成することにより形成した。

[0067] このようにして得られた積層セラミックコンデンサの各サンプルのサイズは、３．２ｍｍ×１．６ｍｍ×０．６ｍｍであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は４、その厚さはそれぞれの厚みが、７μｍ、５μｍおよび３μｍの各種サンプルを作成し、内部電極層の厚さは１．５μｍとした。

[0068] 静電容量の温度特性

誘電体層の厚さが７μｍ、５μｍおよび３μｍである積層セラミックコンデンサの各サンプルに対し、基準温度（２５℃）に対して、それぞれ－５５～１５０℃の温度範囲で容量を測定し、ＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性を満足するかどうかを調べた。各サンプルについて、Ｘ８Ｒ特性を満足するものをＸ８Ｒ特性欄に○、満足しないものを×とし、表１～５に示した。なお、測定には、ＬＣＲメータを用い、測定電圧は１Ｖとした。

[0069] 直流電界下でのＩＲ高温負荷寿命

誘電体層の厚さが７μｍ、５μｍおよび３μｍである積層セラミックコンデンサの各サンプルに対し、それぞれ２００℃にて１２０Ｖの電圧下で加速試験を行い、ＩＲ（絶縁抵抗）が１ＭΩ以下になるまでの時間が１０時間以上である場合を○、それ以下の場合を×とし表１～５のＩＲ寿命欄に示した。

[0070] 実施例２

実施例１の組成に、チタン酸バリウム１００モルに対して、Ｔｂを１．２モル追加した組成の実施例２を表１に示す。焼成保持温度を表１に示した以

外は実施例１と同様にして作製し、実施例１と同様な測定を行った。結果を表１に示す。

[0071] 比較例１～１１

また、比較のために実施例１の組成に対して、表１のように添加希土類元素成分の種類と量および、焼成保持温度を変えた以外は実施例１と同様にして作製し、実施例１と同様な測定を行った。結果を表１に示す。

[0072] [表1]

サンプル番号	$BaTiO_3$ 100モルに対する希土類成分種・量										焼成保持温度	評価結果						判定
	Eu		R1		R2				他の希土類			誘電体厚み7μm		誘電体厚み5μm		誘電体厚み3μm		
	種類	モル	種類	モル	種類	モル	種類	モル	種類	モル		X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命	
実施例1	Eu	1.2	Yb	4.0	Y	3.0	−	−	−	−	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	−	−	Yb	4.0	Y	3.0	−	−	−	−	1250℃	○	○	○	×	○	×	×
比較例2	−	−	Yb	4.0	Y	3.0	Tb	1.2	−	−	1260℃	○	○	○	×	○	×	×
比較例3	−	−	Yb	4.0	Y	3.0	Ho	1.2	−	−	1260℃	○	○	○	×	○	×	×
比較例4	−	−	Yb	4.0	Y	3.0	Dy	1.2	−	−	1260℃	○	○	○	×	○	×	×
比較例5	−	−	Yb	4.0	Y	3.0	Gd	1.2	−	−	1260℃	○	○	○	×	○	×	×
比較例6	−	−	Yb	4.0	Y	3.0	−	−	Sm	1.2	1250℃	○	○	×	○	×	○	×
比較例7	Eu	1.2	−	−	Y	3.0	−	−	−	−	1270℃	×	○	×	○	×	○	×
比較例8	Eu	1.2	Yb	4.0	−	−	−	−	−	−	1260℃	○	○	×	×	×	×	×
比較例9	Eu	2.0	Yb	4.0	−	−	−	−	−	−	1260℃	○	○	×	○	×	○	×
比較例10	Eu	1.2	Yb	7.0	−	−	−	−	−	−	1260℃	○	○	○	×	○	×	×
比較例11	Eu	2.0	Yb	7.0	−	−	−	−	−	−	1260℃	○	○	×	×	×	×	×
実施例2	Eu	1.2	Yb	4.0	Y	3.0	Tb	1.2	−	−	1270℃	○	○	○	○	○	○	○

＊第2副成分：$MgCO_3$ 2.0モル，第3副成分：$(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ 4.0モル，第4副成分：V_2O_5 0.01モル，第5副成分$MnCO_3$：0.1モル共通

[0073] 表１に示される結果から、実施例１、２のように、Ｅｕを含有し、かつＲ１、Ｒ２よりそれぞれ選ばれた希土類を１種類以上含有し、すなわち計３種類以上の希土類をするサンプルについては、誘電体厚み５μｍ以下であっても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

また、比較例１のように、実施例１に対しＥｕを添加しない場合には誘電体厚み５μｍ以下においてＩＲ高温負荷寿命は満足しないことが判明した。

[0074] また、Ｅｕ酸化物を含有していても比較例７～１１のように添加希土類種が計２種類の場合や、比較例２～６のように添加希土類種が計３種類以上であってもＥｕを含有していない場合は、誘電体厚み５μｍ以下において静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性やＩＲ高温負荷寿命を満足しないことが判明した

。なお、本実施例のサンプルは、ＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性のほか、ＥＩＡＪ規格のＢ特性およびＥＩＡ規格のＸ７Ｒ特性も満足していた。

[0075] 実施例３～２２

表２に示す３種の希土類成分量の組成を有するサンプルを作成し実施例３～２２とした。表２に示す３種の希土類成分量と焼成保持温度以外は実施例１と同様にして作製し、実施例１と同様な測定を行った。結果を表２に示す。なお表２における実施例１は表１における実施例１と同じである。

[0076] [表2]

サンプル番号	$BaTiO_3$ 100モルに対する希土類成分種・量						焼成保持温度	評価結果						誘電体厚み2μm		判定
	Eu		R1		R2			誘電体厚み7μm		誘電体厚み5μm		誘電体厚み3μm		X8R特性	IR寿命	
	種類	モル	種類	モル	種類	モル		X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命			
実施例1	Eu	1.2	Yb	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例3	Eu	2	Yb	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	○	○			○
実施例4	Eu	2.1	Yb	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	×	○			○
実施例5	Eu	0.05	Yb	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	○	○			○
実施例6	Eu	0.04	Yb	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	○	×			○
実施例7	Eu	1.2	Yb	7	Y	3	1300℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例8	Eu	1.2	Yb	7.1	Y	3	1300℃	○	○	○	○	○	×	×	○	○
実施例9	Eu	1.2	Yb	0.5	Y	3	1230℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例10	Eu	1.2	Yb	0.4	Y	3	1230℃	○	○	○	○	×	○	×	○	○
実施例11	Eu	1.2	Yb	4	Y	9	1300℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例12	Eu	1.2	Yb	4	Y	9.1	1300℃	○	○	○	○	○	×	×	○	○
実施例13	Eu	1.2	Yb	4	Y	0.5	1230℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例14	Eu	1.2	Yb	4	Y	0.4	1230℃	○	○	○	○	×	×	×	○	○
実施例15	Eu	1.2	Sc	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例16	Eu	1.2	Er	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例17	Eu	1.2	Tm	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例18	Eu	1.2	Lu	4	Y	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例19	Eu	1.2	Yb	4	Dy	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例20	Eu	1.2	Yb	4	Ho	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例21	Eu	1.2	Yb	4	Tb	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例22	Eu	1.2	Yb	4	Gd	3	1250℃	○	○	○	○	○	○	×	○	○

＊第2副成分：$MgCO_3$ 2.0モル，第3副成分：$(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ 4.0モル，第4副成分：V_2O_5 0.01モル，第5副成分$MnCO_3$：0.1モル共通

[0077] 表２に示される結果から、実施例１、実施例３～２２のようにＥｕを含有し、かつＲ１、Ｒ２よりそれぞれ選ばれた希土類を１種類以上含有し、すなわち計３種類以上の希土類をするサンプルについては、誘電体厚みを５μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0078] さらに実施例３、５よりＥｕの含有量を所定の範囲内とすることにより、誘電体厚みを３μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0079] さらに実施例７、９よりＲ１の含有量を所定の範囲内とすることにより、

誘電体厚みを３μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0080] さらに実施例１１、１３よりＲ２の含有量を所定の範囲内とすることにより、誘電体厚みを３μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0081] また、実施例１に対し、実施例１５～１８のようにＲ１の元素種を変更した場合にも同様に誘電体厚み３μｍで静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性、ＩＲ高温負荷寿命を満足することが判明した。

[0082] また、実施例１に対し、実施例１９～２２のようにＲ２の元素種を変更した場合にも同様に誘電体厚み３μｍで静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性、ＩＲ高温負荷寿命を満足することが判明した。

[0083] 実施例２３～３８

実施例１のサンプルに対して、第２副成分、第３副成分、第４副成分と焼成保持温度を表３に示す以外は実施例１と同様にして作製し、実施例１と同様な測定を行った。結果を表３に示す。なお表３における実施例１は表１における実施例１と同じである。

[0084] [表3]

サンプル番号	$BaTiO_3$ 100モルに対する副成分種・量										焼成保持温度	評価結果						判定
	第2副成分						第3副成分		第4副成分			誘電体厚み7μｍ		誘電体厚み5μｍ		誘電体厚み3μｍ		
	種類	モル	種類	モル	種類	モル	種類	モル	種類	モル		XBR特性	IR寿命	XBR特性	IR寿命	XBR特性	IR寿命	
実施例1	$MgCO_3$	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例23	$MgCO_3$	5	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1240℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例24	$MgCO_3$	0.1	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1300℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例25	CaO	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例26	BaO	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例27	SrO	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例28	Cr_2O_3	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例29	$MgCO_3$	0.8	$BaCO_3$	3.1	$CaCO_3$	0.8	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1270℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例30	$MgCO_3$	0.8	$BaCO_3$	1.2	$CaCO_3$	0.8	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.01	1260℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例31	$MgCO_3$	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	2	V_2O_5	0.01	1280℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例32	$MgCO_3$	2	−	−	−	−	SiO_2	2	V_2O_5	0.01	1290℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例33	$MgCO_3$	2	−	−	−	−	SiO_2	4	V_2O_5	0.01	1260℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例34	$MgCO_3$	0.8	$BaCO_3$	3.1	$CaCO_3$	0.8	SiO_2	4	V_2O_5	0.01	1280℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例35	$MgCO_3$	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	10	V_2O_5	0.01	1220℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例36	$MgCO_3$	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	V_2O_5	0.5	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例37	$MgCO_3$	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	MoO_3	0.01	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例38	$MgCO_3$	2	−	−	−	−	$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$	4	WO_3	0.01	1250℃	○	○	○	○	○	○	○

＊Eu 1.2モル，R1：Yb 4.0モル，R2：Y 3.0モル，第5副成分$MnCO_3$：0.1モル共通

[0085] 表３の実施例２３，２４に示されるように、第２副成分量を所定の範囲内とした場合には、誘電体厚み３μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。また、実施例１に対し実施例２５～２８のように第２副成分種を変更した場合でも、誘電体厚み３μｍにおいて静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。また実施例２９，３０のように第２副成分を所定の範囲内の量で複数種含有させた場合でも、誘電体厚み３μｍにおいて静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0086] また、実施例３１～３５に示すように第３副成分量を所定の範囲内とすることにより、誘電体厚み３μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。また実施例３２、３３のように第3副成分をSiO_2単体で所定の範囲内の量で添加した場合でも、誘電体厚み３μｍにおいて静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。また実施例３４にように第２副成分を所定の範囲内の量で複数種含有させ、第3副成分をSiO_2単体で所定の範囲内の量で添加した場合でも、誘電体厚み３μｍにおいて静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0087] また、実施例１、３６より第４副成分量を所定の範囲内とすることにより、誘電体厚み３μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。また、実施例１に対し実施例３７、３８のように第４副成分種を変更した場合でも、誘電体厚み３μｍにおいて静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0088] 実施例３９～４２

実施例１のサンプルに対して、第５副成分と焼成保持温度を表４に示す以外は実施例１と同様にして作製し、実施例１と同様な測定を行った。結果を

表４に示す。なお表４における実施例１は表１における実施例１と同じである。

[0089] [表4]

サンプル番号	$BaTiO_3$ 100モルに対する副成分量		焼成保持温度	評価結果						判定
	第5副成分			誘電体厚み7μm		誘電体厚み5μm		誘電体厚み3μm		
	種類	モル		X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命	
実施例1	$MnCO_3$	0.1	1250℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例38	$MnCO_3$	0.05	1270℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例40	$MnCO_3$	0.04	1290℃	○	○	○	○	○	×	○
実施例41	$MnCO_3$	0.19	1230℃	○	○	○	○	○	○	○
実施例42	$MnCO_3$	0.2	1230℃	○	○	○	○	×	○	○

＊Eu：1.2モル，R1：Yb 4.0モル，R2：Y 3.0モル，第2副成分：$MgCO_3$ 2.0モル，第3副成分：$(Ba_{0.6},Ca_{0.4})SiO_3$ 4.0モル，第4副成分：V_2O_5 0.01モル共通

[0090] 表４に示される結果から、第５副成分ＭｎＯを含有させることにより、誘電体厚みを５
μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。さらに実施例１、３９、４１のように第５副成分量を所定の範囲内とすることにより誘電体厚み３μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0091] 実施例４３～４７

表５に示す３種の希土類成分量の組成を有するサンプルを作製し実施例４３～４７とした。表５に示す３種の希土類成分量と焼成条件以外は実施例１と同様にして作製した。また、誘電体厚み７μｍ、５μｍ、３μｍ以外に２μｍの積層セラミックコンデンササンプルを作製し、実施例１と同様な測定を行った。

[0092] ここで、第一焼成と第二焼成からなる２回の焼成条件は、比較的短時間の第一焼成を行った後、より低い温度で１００時間と長時間の第二焼成を行う条件となっている。さらに以下に示す方法で主成分粒子中における副成分の固溶領域の断面積比を調査した。結果を表５に示す。なお実施例４３は誘電体厚み２μｍのサンプルを同時に作製し、同様に評価した以外は実施例１と同じである。

[0093] [表5]

サンプル番号	$BaTiO_3$ 100モルに対する希土類成分種・量						焼成条件						副成分断面積比率	評価結果								判定
	Eu		R1		R2		第一焼成			第二焼成				誘電体厚み7μm		誘電体厚み5μm		誘電体厚み3μm		誘電体厚み2μm		
	種類	モル	種類	モル	種類	モル	昇降温速度	焼成温度	焼成時間	昇降温速度	焼成温度	焼成時間		X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命	X8R特性	IR寿命	
実施例43	Eu	1.2	Yb	4.0	Y	3.0	200℃/hr	1250℃	2hr	なし			46%	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例44	Eu	1.2	Yb	4.0	Y	3.0	200℃/hr	1250℃	30min	200℃/hr	1150℃	100hr	40%	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例45	Eu	2.0	Yb	4.0	Y	3.0	200℃/hr	1250℃	2hr	なし			50%	○	○	○	○	○	○	×	○	○
実施例46	Eu	2.0	Yb	4.0	Y	3.0	200℃/hr	1250℃	1hr	200℃/hr	1150℃	100hr	45%	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例47	Eu	0.05	Yb	0.5	Y	0.5	200℃/hr	1250℃	1hr	200℃/hr	1150℃	100hr	10%	○	○	○	○	○	○	○	○	○

＊第2副成分：$MgCO_3$ 2.0モル，第3副成分：$(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ 4.0モル，第4副成分：V_2O_5 0.01モル，第5副成分：$MnCO_3$ 0.1モル共通

[0094] 副成分の固溶面積領域測定

シェル部の希土類元素およびＭｇの濃度は、エネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＳ）を付設した透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて調べた。試料は積層コンデンサを誘電体層に対して平行な面で切り出し、ＦＩＢ加工により作製した薄片をＴＥＭ試料とした。また、ＴＥＭ観察直前には低加速Ａｒイオン研磨装置を用いてＴＥＭ試料表面のアモルファス層を除去した。そのようなＴＥＭ試料について、誘電体粒子のみを含む１．５μｍ四方の範囲でＥＤＳ元素マッピングを行い、添加した希土類元素の濃度が全体の２．０原子％以上となる領域とそれ未満となる領域で分割し、その面積比を算出した。その際、主成分粒子以外の箇所、すなわちＳｉを中心とする偏析部やポア部などは除外して算出した。

さらに同様の方法で２０視野について面積比を算出し、平均値を求めた。

[0095] 表５の実施例４３と４４、４５と４６の結果から、同じ誘電体組成であっても焼成を第一焼成、第二焼成と２回にすることで副成分の固溶領域面積を１０～４５％とすることができ、結果として誘電体厚み３μｍのみならず誘電体厚み２μｍまで薄層化しても静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。また、実施例４３に対し実施例４７のように所定の範囲内で希土類添加成分量を変え、焼成を２回にしたものについても誘電体厚み２μｍにおいて静電容量の温度特性Ｘ８Ｒ特性を満足し、しかもＩＲ高温負荷寿命も満足することが判明した。

[0096] 以上説明してきたように、本発明によれば、比誘電率が高く、静電容量の温度特性がＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性（－５５～１５０℃、ΔＣ＝±１５％以内）を満足し、かつ、還元性雰囲気中での焼成が可能であり、さらに、絶縁

抵抗の寿命が長い誘電体磁器組成物を実現することができる。この誘電体磁器組成物で構成された誘電体層を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品は、自動車の電子装置のように厳しい環境下で使用される各種機器内において安定した動作が可能であるため、適用される機器の信頼性を著しく向上させる。

産業上の利用可能性

[0097] 以上のように、本発明に係る誘電体磁器組成物、および積層セラミックコンデンサは、ＥＩＡ規格のＸ８Ｒ特性を満足することができ、高温度対応かつ高信頼性を要求される電子部品に有用である。

符号の説明

[0098] １　積層セラミックコンデンサ

２　誘電体層

３　内部電極層

４　外部電極

１０　コンデンサ素子本体

請求の範囲

［請求項1］ 主成分であるチタン酸バリウムと、

希土類元素を少なくとも３種含み、

第１の希土類元素Ｒ１は、Ｓｃ、Ｅｒ、Ｔｍ、ＹｂおよびＬｕから選択される少なくとも１種であり、

第２の希土類元素Ｒ２はＹ、Ｄｙ、Ｈｏ、ＴｂおよびＧｄから選択される少なくとも１種であり、

第３の希土類元素はＥｕであることを特徴とする誘電体磁器組成物。

［請求項2］ 前記チタン酸バリウム、１００モルに対する、前記希土類元素の比率が、

Ｒ１：０．５～７．０モル、

Ｒ２：０．５～９．０モル、

Ｅｕ：０．０５～２．００モル、

であることを特徴とする請求項１に記載の誘電体磁器組成物。

［請求項3］ 前記チタン酸バリウムと、

ＭｇＯ，ＣａＯ，ＢａＯ，ＳｒＯおよびCr_2O_3から選択される少なくとも１種を含む第２副成分と、

SiO_2からなる第３副成分と、

V_2O_5，MoO_3 およびWO_3 から選択される少なくとも１種を含む第４副成分と、

さらに第５副成分としてＭｎＯを含有する誘電体磁器組成物であって、

前記チタン酸バリウム１００モルに対する各副成分の比率が、

第２副成分：０．１～５．０モル、

第３副成分：２～１０モル、

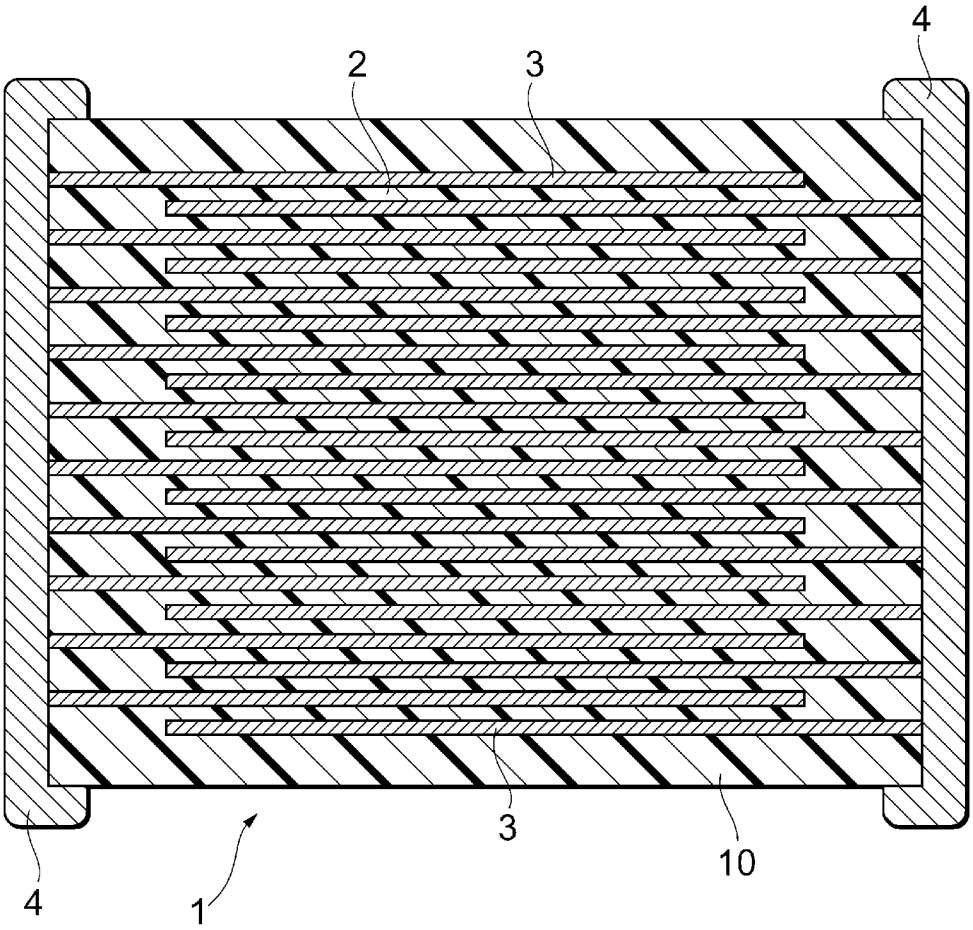
第４副成分：０．０１～０．５０モル、

第５副成分：０．０５～０．１９モルであることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の誘電体磁器組成物。

［請求項4］ 前記主成分粒子中における前記副成分の固溶領域が、断面積比で平均１０％～４５％であることを特徴とする請求項１～３のうちいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

［請求項5］ 誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、内部電極層との積層体から構成されていることを特徴とする請求項１～４のうちいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/066689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/468(2006.01)i, *H01B3/12*(2006.01)i, *H01G4/12*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B35/468, H01B3/12, H01G4/12

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-322416 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 November 1999 (24.11.1999), claims; table 2, sample no.19 (Family: none)	1,2,5 3-4
X Y	JP 11-322414 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 November 1999 (24.11.1999), claims & US 6245433 B1 & EP 977217 A1 & DE 69928873 D & KR 10-2001-0090883 A & KR 10-2001-0090884 A & CN 1238533 A	1,2,5 3-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 August, 2013 (26.08.13)	Date of mailing of the international search report 03 September, 2013 (03.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/066689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-277139 A (TDK Corp.), 02 October 2003 (02.10.2003), claims & US 2004/0038800 A1 & EP 1327616 A2 & DE 60335427 D & HK 1056714 A & CN 1432548 A	3
Y	JP 2004-189588 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims; paragraph [0034] & US 2004/0105214 A1 & TW 230954 B & KR 10-2004-0047650 A & CN 1505072 A	4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６６６８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/468(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））

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

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 11-322416 A (株式会社村田製作所) 1999.11.24, 特許請求の範囲, 表２試料番号１９（ファミリーなし）	1,2,5 3-4
X Y	JP 11-322414 A (株式会社村田製作所) 1999.11.24, 特許請求の範囲, & US 6245433 B1 & EP 977217 A1 & DE 69928873 D & KR 10-2001-0090883 A & KR 10-2001-0090884 A & CN 1238533 A	1,2,5 3-4
Y	JP 2003-277139 A (ＴＤＫ株式会社) 2003.10.02, 特許請求の範囲, & US 2004/0038800 A1 & EP 1327616 A2 & DE 60335427 D & HK 1056714 A & CN 1432548 A	3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０８．２０１３	０３．０９．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　９２７０
小川　武
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2004-189588 A (株式会社村田製作所) 2004.07.08, 特許請求の範囲, 【００３４】& US 2004/0105214 A1 & TW 230954 B & KR 10-2004-0047650 A & CN 1505072 A	4