



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95(00762)

※ 申請日期： 95.1.15 ※IPC 分類： C04B 35/46

一、發明名稱：(中文/英文)

介電陶瓷組合物及積層陶瓷電容器，

DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND MULTI-LAYER CERAMIC CAPACITOR

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

TDK 股份有限公司/TDK CORPORATION

代表人：(中文/英文)

澤部肇/HAJIME SAWABE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 堀江優作/YUUSAKU HORIE

2. 中野幸惠/YUKIE NAKANO

3. 增宮薰里/KAORI MASUMIYA

國籍：(中文/英文)

1.~3. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2002/01/15、2002-006065

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於作為例如積層陶瓷電容器之介電層等的介電陶瓷組合物，以及以該介電陶瓷組合物為介電層之電子元件。

【先前技術】

電子元件之一範例之積層陶瓷電容器，係將既定之介電陶瓷組合物組成之陶瓷粉末薄片（green sheet）與既定圖案之內部電極層交互重疊，之後將一體化而得之新晶片（green chip）同時燒成而製造。積層陶瓷電容器之內部電極層，因為係以燒成與陶瓷介電體一體化，因此必須選擇不與陶瓷介電體反應之材料。因此，構成內部電極層之材料，習知不得不使用白金和鉑等的高價貴金屬。

然而，近年已開發有使用鎳和銅等的便宜金屬的介電陶瓷組合物，而實現大幅度降低成本。

近年來，隨著電子電路的高密度化之電子元件小型化之需求增加，積層陶瓷電容器的小型化、大電容化正急速的進展中。因此進行積層陶瓷電容器之每1層的介電體層的薄層化，即使薄層化亦需要能維持電容器之信賴性的介電體陶瓷組合物。特別是在高定格電壓使用之中耐壓用電容器的小型化，大電容皆需要對介電陶瓷組合物非常高的信賴性。

本發明人已揭露有能使用卑金屬為構成內部電及之材

料，且靜電電容的溫度變化滿足 EIA 規格的 X7R 特性（ $-55 \sim 125^{\circ}\text{C}$ ， $C=\Delta 15\%$ 以內）之技術於專利文獻 1~2 等的介電陶瓷組合物。該等技術任一者均為添加 Y_2O_3 改善絕緣電阻（IR）的加速壽命。然而，急速進行小型化、大電容化需要信賴性的再提升。

另一方面，滿足 X7R 特性之其他技術，習知有例如專利文獻 3 所揭露之介電陶瓷組合物。

如上述之介電陶瓷組合物，是在鈦酸鋇中添加 Sc 以及 Y 至少一種的稀土族元素之氧化物，與 Gd、Tb 以及 Dy 之至少一種的稀土族元素之氧化物。即專利文獻 3 所揭露之技術，是藉由對鈦酸鋇添加至少一種擇自任意區分之 2 個元素群之 2 種稀土族元素的氧化物，而滿足 EIA 規格之 X7R 特性，且絕緣電阻的加速壽命提高。

然而，專利文獻 3 所揭露的技術，滿足 X7R 特性時，收成後的絕緣電阻的加速壽命減短，有平衡 X7R 特性與壽命的問題。此外，隨著小型化、大電容化的進展，會傾向增加介電損失（ $\tan \delta$ ），DC 偏壓等的信賴性惡化，因此需要改善上述的問題。

特別是，作為定格電壓高之中耐壓用的積層陶瓷電容器的材料，因為上述信賴性問題介電體厚度必須充分厚達 $15 \mu\text{m}$ 以上。

再者，專利文獻 4 係揭露以滿足 EIA 規格之 X7R 特性之範圍為目的之溫度特性的優良介電材料。添加稀土族元素是以保持良好溫度特性為目的，因此並不是著眼在添加

之稀土族元素的種類不同，或稀土族元素之離子半徑。

專利文獻 1：特開平 6-84692 號公報

專利文獻 2：特開平 6-342735 號公報

專利文獻 3：特開平 10-223471 號公報

專利文獻 4：特開 2000-154057 號公報

【發明內容】

本發明之目的為提供燒成時的耐還原性優良，燒成後具有優良之電容溫度特性，同時絕緣電阻之加速壽命提高之介電陶瓷組合物。本發明之目的為提供以上述介電陶瓷組合物製造之信賴性高之積層陶瓷電容器等的電子元件。特別是以提供定格電壓高的中耐壓用等的積層陶瓷電容器等的電子元件。

為了達成上述目的，本發明之第 1 觀點之介電陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物（R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群）之第 1 副成分；以及

包含 R2 之氧化物（R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群）之第 2 副成分。

構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑較佳超過 106pm。

前述構成第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述構成第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_1 與 r_2 的比 (r_2/r_1) 較佳係以滿足 $1.007 < r_2/r_1 < 1.06$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群以及前述第 2 元素群。

本發明之第 2 觀點之介電陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物 (R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群。至少亦含有 Y) 之第 1 副成分；以及

包含 R2 之氧化物 (R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群) 之第 2 副成分。

前述第 1 元素群中所含之 Y 的有效離子半徑為 r_y ，前述構成第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_y 與 r_2 的比 (r_2/r_y) 較佳係以滿足 $1.007 < r_2/r_y < 1.05$ 的關係式，而構成前述第 2 元素群。

前述第 1 元素群中所含之 Y 的有效離子半徑為 r_y ，前述構成第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_y 與 r_2 的比 (r_2/r_y) 較佳係以滿足 $1.007 < r_2/r_y < 1.03$ 的關係式，而構成前述第 2 元素群。

本發明之第 3 觀點之介電陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物 (R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有

效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群) 之第 1 副成分；以及

包含 R2 之氧化物 (R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群。至少含有 Tb) 之第 2 副成分。

前述構成第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述第 2 元素群所含之 Tb 的有效離子半徑為 r_{tb} 的場合， r_1 與 r_{tb} 的比 (r_{tb}/r_1) 較佳係以滿足 $1.018 < r_{tb}/r_1 < 1.062$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群。

前述構成第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述第 2 元素所含之 r_{tb} 的有效離子半徑為 r_{tb} 的場合， r_1 與 r_{tb} 的比 (r_{tb}/r_1) 較佳係以滿足 $1.018 < r_2/r_1 < 1.022$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群。

對前述主要成分 100 莫耳之第 2 副成分的比率較佳為 Y 的比率以上。

對前述主要成分 100 莫耳之第 1 副成分以及第 2 副成分之合計的比率較佳為 10 莫耳以下 (第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比率)。

對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的較佳比率，第 1 副成分：0.1~10 莫耳 (第 1 副成分的莫耳數為 R1 單獨的比率；) 第 2 副成分：0.1~10 莫耳 (第 2 副成分的莫耳數為 R2 單獨的比率)。

還包括至少一種擇自 MgO、CaO、SrO 以及 BaO 之第 3 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 3 副成分的較

佳比率，第 3 副成分：0.1~5 莫耳。

還包括含有 SiO_2 系之燒結助劑之第 4 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 4 副成分的較佳比率，第 4 副成分：2~10 莫耳。在該場合，前述燒結助劑較佳為 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

還包括含有至少一種擇自 V_2O_5 、 MoO_3 以及 WO_2 之第 5 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 5 副成分的較佳比率，第 5 副成分：0.5 莫耳以下。

還包括含有至少一種擇自 MnO 以及 Cr_2O_2 之第 6 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 6 副成分的較佳比率，第 6 副成分：0.5 莫耳以下。

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子各內部較佳存在有包含至少前述 R1 以及 R2 之擴散部分。

前述介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，較佳同時滿足 $(\text{MBF1}/\text{MBR2}) > 1$ ，以及 $(\text{MAR1}/\text{MAR2}) < (\text{MBR1}/\text{MBR2})$ 之關係。

前述擴散部分內的 $(\text{MAR1}/\text{MAR2})$ 之值較佳從前述粒界偏析部分側往前述強介電部分連續逐漸減小。

上述第 1~3 觀點的介電陶瓷組合物，較佳為以下所示之第 4 觀點的發明。

本發明之第 4 觀點之介電陶瓷組合物包括

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO₂ 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V₂O₅ 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物 (R1 為 Y) 之第 1 副成分；

含有 R2 之氧化物 (R2 為至少一種擇自 Dy、Tb 以及 Gd) 之第 2 副成分；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳。

在第 4 觀點，對前述主要成分 100 莫耳，第 1 副成分以及第 2 副成分合計的比率較佳：10 莫耳以下 (第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比例)。

在第 4 觀點，對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的較佳比率，第 1 副成分：0.1~10 莫耳 (第 1 副成分的莫耳數為 R1 單獨的比例)；第 2 副成分：0.1~10 莫耳以下 (第 2 副成分的莫耳數為 R2 單獨的比例)；

在第 4 觀點，構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子各

內部較佳存在有包含至少前述 R1 以及 R2 之擴散部分。

在第 4 觀點，前述介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，較佳同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

在第 4 觀點，前述燒結助劑較佳為 $(Ba, Ca)_x SiO_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

本發明之電子元件，若為具有介電層之電子元件，則沒有特別限制，為例如具有介電層同時與內部電極層相互積層之電容器元件本體之積層陶瓷電容器元件。在本發明，前述介電層，是以上述任一種介電陶瓷組合物所構成。內部電極層所含有之導電材料沒有特別限制，為例如 Ni 或 Ni 合金。

特佳之電子元件，是以具有介電陶瓷組合物構成之介電層之電子元件；

前述介電陶瓷組合物包括含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO₂ 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V_2O_5 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物 (R1 為 Y) 之第 1 副成分；

含有 R2 之氧化物 (R2 為至少一種擇自 Dy、Tb 以及 Gd) 之第 2 副成分；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 1 副成分以及第 2 副成分合計：10 莫耳以下 (第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比例)；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳。

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO_2 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V_2O_5 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物 (R1 為 Y) 之第 1 副成分；

含有 R2 之氧化物 (R2 為至少一種擇自 Dy、Tb 以及 Gd) 之第 2 副成分；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 1 副成分以及第 2 副成分合計：10 莫耳以下（第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比例）；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳。

該較佳電子元件，前述燒結助劑較佳為 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。該較佳電子元件，較佳具有與前述介電層，同時與 Ni 或 Ni 合金組成之導電材料為主要成分之內部電極層相互積層之電容器元件本體。

特別適用於定格電壓 100V 以上之中耐壓用的積層陶瓷電容器。

再者，本說明書記載之離子半徑是根據文獻「R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976)」的值。

本發明之作用以及效果

本發明人等積極研究關於對稀土族元素之鈦酸鋇之添加效果，發現對鈦酸鋇添加複數的稀土族元素，對提高高溫負荷壽命是有效的。於是藉由稀土族元素的離子半徑的大小，除了稀土族元素之外，同時改變添加之添加物元素的分佈狀態，藉此積層陶瓷電容器顯現之電子特性不同。之後，以上述為前提積極研究之結果，添加之稀土族元素的離子半徑大，鈦酸鋇粒子的固溶性增大，該稀土族元素分佈到前述鈦酸鋇粒子之內部的較深部分。稀土族元素和添加物元素，特別是鹼土族元素的偏析則減少。其結果，

絕緣電阻增加，高溫負荷壽命等的信賴性提高，但電容率降低，靜電電容的溫度變化增大，因而確認不滿足 X7R 特性。相反地，確認了添加之稀土族元素的離子半徑小的場合，靜電電容的溫度變化小，但稀土族元素和鹼土族元素，添加作為燒結助劑之 Si 等容易偏析，電容的信賴性降低。

本發明人等著眼於對鈦酸鋇之稀土族元素的離子半徑，積極研究添加離子半徑相異之複數個稀土族元素的結果，因而達成本發明。

本發明之第 1 觀點，是將各種具有有效離子半徑之稀土族元素群以 108pm 分成 2 個元素群，對鈦酸鋇添加該等元素。第 2 觀點，是將含有稀土族元素、Y 之元素群，與具有 108pm 以上之有效離子半徑之稀土族元素分成 2 個元素群，對鈦酸鋇添加該等元素。第 3 觀點，是對鈦酸鋇分別添加具有未滿 108pm 之有效離子半徑之稀土族元素，與含有 Tb 之元素群的 2 個元素群。

本發明之第 1~第 3 觀點之介電陶瓷組合物，任一者皆具有燒成時之耐還原性優異，燒成後電容率、介電損失、絕緣電阻、偏壓特性、破壞電壓、電容溫度特性等優異，同時絕緣電阻的加速壽命被提高。

本發明之電子元件，由於具有以本發明之介電陶瓷組合物構成之介電體層。絕緣電阻的加速壽命提高的結果，而提升其信賴性。電子元件並無特別限制，例如有積層陶瓷電容、壓電元件、晶片誘導器(inductor)、晶片壓敏電阻(varistor)、晶片電熱調節器(thermistor)，晶片電

阻、其他表面鑲嵌 (SMD) 晶片型電子元件。特別是根據第 4 觀點，可提供適用於定格電壓高 (例如 100V 以上) 中耐壓用等的積層陶瓷電容等的電子元件。

再者，在習知技術欄所示之專利文獻 3，揭露有對鈦酸鋇添加從任意區分之 2 個元素群中各自選擇之複數的稀土族元素的介電陶瓷組合物。然而，在上述公報，並未揭露如本發明，以 9 配位時的有效離子直徑的大小將稀土族元素分成 2 個元素群之發明概念。其結果，在上述公報，Y 與 Sc 係屬於 1 個元素群。上述與習知技術欄所示之專利文獻 4 相同。

相對於此，本發明則是除 Sc 之外。因為，Sc 與其他的稀土族元素比較離子半徑大不相同，因此無法定義 9 配位時的有效離子半徑。因此在本發明，Y 與 Sc 不屬於同一個元素群。

相反地，使用 Sc 為有效離子半徑 108pm 以下的元素的場合，能滿足 X7R 特性，但確認有無法改善絕緣電阻的加速壽命的傾向 (參照表 3 的試料 24)。顯示上述傾向的理由，是因為 Sc 的離子半徑與 Y 其他的稀土族元素比較起來相當小，與其他的稀土族元素比較對鈦酸鋇粒子的固溶性增大而變的不同，而沒有抑制鹼土族元素的偏析的效果。

【實施方式】

如第 1 圖所示，本發明之一實施型態的積層陶瓷電容器 1，具有介電體層 2 與內部電極層相互積層之構造的电

容器元件本體 10。上述電容器元件本體 10 的兩端部上形成有與在元件本體 10 之內部相互配置之內部電極層 3 各自導通之一對外部電極 4。電容器元件本體 10 之形狀並無特別限制，但通常為長方體狀。其尺寸亦沒有特別限制，可根據用途選擇適當尺寸，但通常為(0.6~5.6 mm)x(0.3~5.0 mm) (0.3~1.9 mm) 左右。

內部電極層 3，各端面是在電容器元件本體 10 之相對的 2 端部的表面互相露出而積層。一對外部電極 4 是形成於電容器元件本體 10 之兩端部，連接於相互配置之內部電極層 3 的露出端面，而構成電容器電路。

介電體層 2 含有本發明之介電陶瓷組合物。

第 1 觀點之介電陶瓷組合物，含有鈦酸鋇為主要成分（較佳係以組成式 Ba_mTiO_{2+m} 表示， m 為 $0.995 \leq m \leq 1.010$ ，Ba 與 Ti 的比例為 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$ ），與含有 R1 之氧化物（R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群）的第 1 副成分，與含有 R2 之氧化物（R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群）的第 2 副成分。

在第 1 觀點，前述第 1 元素群中含有 Y (107.5 pm)、Ho (107.2 pm)、Er (106.2 pm)、Tm (105.2 pm)、Yb (104.2 pm) 以及 Lu (103.2 pm)。又在第 1 觀點，前述第 2 元素群中包含 Dy (108.3 pm)、Tb (109.5 pm)、Gd (110.7 pm) 以及 Eu (112 pm)。在本發明是除了 Sm (113.2

pm)、Pm (114.4 pm)、Nd (116.3 pm)、Pr (117.9 pm)、Ce (119.6 pm) 以及 La (121.6 pm) 之外。該等 Sm、Pm、Nd、Pr、Ce 以及 La 是擇自 9 配位時之有效離子半徑超過 113pm 之稀土族元素。括弧內的數字表示 9 配位時的有效離子半徑。以下相同。再者，本發明是除了 Sc 之外。Sc 在 9 配位時的有效離子半徑並未定義。

在第 1 觀點，構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑較佳為超過 106pm。如此第 1 元素群含有 Y、Ho、Er。使用在第 1 元素群之中有效離子半徑小的稀土族元素時，會發生異相（偏析）。發生異相時，鈦酸鋇粒子的固溶性降低，最後電容器的信賴性亦降低。

即使在構成前述第 1 元素群之稀土族元素之中，較佳係使用有效離子半徑大者，特佳是使用有效離子半徑超過 107pm 之構成前述第 1 元素群之稀土族元素。如此第 1 元素群中包含 Y、Ho。更佳為 Y。

在第 1 觀點，構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述構成第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_1 與 r_2 的比 (r_2/r_1) 係以滿足 $1.007 < r_2/r_1 < 1.06$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群以及前述第 2 元素群。

第 2 觀點之陶瓷介電組合物，具有含有鈦酸鋇（較佳係以組成式 Ba_mTiO_{2+m} 表示， m 為 $0.995 \leq m \leq 1.010$ ，Ba 與 Ti 的比例為 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$ ），與含有 R1 之氧化物（R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm

之稀土族元素構成之第 1 元素群) 的第 1 副成分，與含有 R2 之氧化物 (R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群) 的第 2 副成分。

第 2 觀點，前述第 1 元素群較佳係僅以 Y 構成。又第 2 觀點，前述第 2 元素群係包含 Dy、Tb、Gd 以及 Eu。更佳為 Tb。也就是最佳為 Y 與 Tb 的組合。

第 2 觀點，構成前述第 1 元素群中所含之 Y 的有效離子半徑為 r_y ，前述構成第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_y 與 r_2 的比 (r_2/r_y) 係以滿足 $1.007 < r_2/r_y < 1.05$ 的關係式，而構成前述第 2 元素群。如此第 2 元素群係包含 Dy、Tb、Gd 以及 Eu。

第 2 觀點，構成前述第 1 元素群中所含之 Y 的有效離子半徑為 r_y ，前述構成第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_y 與 r_2 的比 (r_2/r_y) 係以滿足 $1.007 < r_2/r_y < 1.03$ 的關係式，而構成前述第 2 元素群。如此第 2 元素群係包含 Dy、Tb 以及 Gd。

第 3 觀點之介電陶瓷組合物，具有含有鈦酸鋇 (較佳係以組成式 Ba_mTiO_{2+m} 表示， m 為 $0.995 \leq m \leq 1.010$ ，Ba 與 Ti 的比例為 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$)，與含有 R1 之氧化物 (R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群) 的第 1 副成分，與含有 R2 之氧化物 (R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群) 的第 2 副成

分。

第 3 觀點，前述第 1 元素群係包含 Y、Ho、Er、Tm、Yb 以及 Lu。又第 3 觀點，第 2 元素群較佳係僅以 Tb 構成。

第 3 觀點，構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述第 2 元素所含之 rtb 的有效離子半徑為 rtb 的場合， r_1 與 rtb 的比 (rtb/r_1) 係以滿足 $1.018 < r_2/r_1 < 1.022$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群。上述第 1 元素群包含 Y、Ho、Er、Tm、Tb、Lu。

第 3 觀點，構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述第 2 元素所含之 rtb 的有效離子半徑為 rtb 的場合， r_1 與 rtb 的比 (rtb/r_1) 係以滿足 $1.018 < r_2/r_1 < 1.022$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群。上述第 1 元素群包含 Y、Ho。

本發明之介電陶瓷組合物，對前述主要成分 100 莫耳之第 2 副成分的比率較佳為 Y 的比率以上。但是第 2 副成分的比率過多時，會有靜電電容的溫度特性惡化的疑慮。因此第 2 副成分與 Y 的比率，較佳第 2 副成分：Y=50~90%：10~50%，更佳為第 2 副成分：Y=50~70%：30~50%。

本發明之介電陶瓷組合物，對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比率較佳為第 1 副成分：0.1~10 莫耳，以及第 2 副成分：0.1~10 莫耳，更佳第 1 副成分：0.2~5 莫耳，以及第 2 副成分：0.2~5 莫耳。

第 1 副成分的比率不是 R1 氧化物的莫耳數，係為 R1

單獨的莫耳比。即，例如使用 Y 氧化物為第 1 副成分の場合，第 1 副成分的比率為 1 莫耳，不是指 Y_2O_3 的比率為 1 莫耳，而是 Y 的比率為 1 莫耳。第 2 副成分的比率不是 R2 氧化物的莫耳數，係為 R2 單獨的莫耳比。即，例如使用 Tb 的氧化物為第 2 副成分の場合，第 2 副成分的比率為 1 莫耳，不是指 Tb_4O_7 的比率為 1 莫耳，而是 Tb 的比率為 1 莫耳。

本發明之介電陶瓷組合物，第 1 副成分 (R1 的氧化物) 顯示有平坦化電容溫度特性的效果。第 1 副成分的含有量過少時，上述效果不充分，電容溫度特性變的惡化。另一方面，含有量過多時，燒結性有惡化的傾向。第 1 副成分之中，由於特性改善效果高，且價格便宜，因此較佳為 Y 氧化物、Ho 氧化物，更佳為 Y 氧化物。

本發明之介電陶瓷組合物中，第 2 副成分 (R2 的氧化物)，顯示有改善絕緣電阻 (IR)、壽命以及 DC 偏壓的效果。但是 R2 氧化物的含有量過多時，電容溫度特性有惡化的傾向。第 2 副成分之中，由於特性改善效果高，較佳為 Dy 氧化物、Tb 氧化物、Gd 氧化物，更佳為 Tb 氧化物。

本發明之介電陶瓷組合物，對前述主成分 100 莫耳之第 1 副成分以及第 2 副成分之合計比率，較佳為 10 莫耳以下，更佳為 5 莫耳以下。但是第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比率。因為保持良好的燒結性。

本發明之介電陶瓷組合物，視需要較佳還添加含有至

少 1 種選自 MgO 、 CaO 、 SrO 以及 BaO 之第 3 副成分。對前述主成分 100 莫耳之第 3 副成分的比率，較佳為 0.1~5 莫耳。第 3 副成分的含有量過少時，電容溫度變化率增大。另一方面，含有量過多時，燒結性惡化。再者，第 3 副成分中之各氧化物的構成比率可為任意比率。

本發明之介電陶瓷組合物，較佳還添加含有 SiO_2 系之燒結助劑之第 4 副成分。該場合，前述燒結助劑更佳為 $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$ (但 $x=0.8\sim 1.2$)。

對前述主成分 100 莫耳之第 4 副成分的比率，較佳為 2~10 莫耳，更佳為 2~5 莫耳。第 4 副成分中含有 $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$ 的場合，第 3 副成分亦包含第 4 副成分的 BaO 以及 CaO ，但複合氧化物 $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$ 融點低，因此對主成分有良好反應性，因此本實施例較佳添加 BaO 以及 / 或 CaO 為上述複合氧化物。

第 4 副成分的含有量過少時，電容溫度特性惡化，又 IR (絕緣電阻) 降低。另一方面，含有量過多時，會發生 IR 壽命不充足，電容率大幅降低。 $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$ 中的 x ，較佳為 0.8~1.2，更佳為 0.9~1.1。 x 過小時，即 SiO_2 過多時，會與主成分含有之鈦酸鋇反應而惡化介電特性。另一方面， x 過大時，融點增高使燒結性惡化，不是較佳的。第 4 副成分中 Ba 與 Ca 的比率為任意比率，僅含其中之一者亦可。

本發明之介電陶瓷組合物，較佳還添加含有至少 1 種選自 V_2O_5 、 MoO_3 之第 5 副成分。對前述主成分 100 莫耳之

第 5 副成分的比率，較佳為 0.5 莫耳以下，更佳為 0.01~0.1 莫耳。第 5 副成分顯示有平坦化居里 (curie) 溫度以上之電容溫度特性的效果，與提高 IR 壽命的效果。第 5 副成分的含有量過少時，上述效果不充分。另一方面，含有量過多時，IR 顯著降低。再者，第 5 副成分中之各氧化物的構成比率可為任意比率。

本發明之介電陶瓷組合物，較佳還添加含有至少 1 種選自 MnO 以及 Cr_2O_3 之第 6 副成分。該第 6 副成分顯示有促進燒結的效果，與增高 IR 的效果，與提高 IR 壽命的效果。為了充分得到上述效果，對前述主成分 100 莫耳之第 6 副成分的比率，較佳為 0.01 莫耳以上。第 6 副成分的含有量過多時，會給予電容溫度特性不良影響，因此較佳為 0.5 莫耳以下。為了使 CR 積提高，更佳為未滿 0.25 莫耳。

本發明之介電陶瓷組合物，上述各氧化物之中亦可含有 Al_2O_3 。 Al_2O_3 不會對電容溫度特性有影響，顯示有改善燒結性、IR 以及 IR 壽命的效果。但是， Al_2O_3 含有量過多時燒結性惡化因而降低 IR，因此對前述主成分 100 莫耳之 Al_2O_3 之比率較佳為 1 莫耳以下，更佳為介電陶瓷組合物全體的 1 莫耳以下。

再者，本說明書係以化學計量組成表示構成主成分以及各副成分之各氧化物，但各氧化物的以化狀態亦可為化學計量組成以外者。然而各副成分的上述比率，是從構成各副成分之氧化物所含之金屬量換算成上述化學計量組成的氧化物。

再者，Sr、Zr 以及 Sn 之至少 1 種置換成構成鈣鈦礦 (perovskite) 構造之主成分中的 Ba 或 Ti 的場合，居里溫度在低溫側偏移 (shift)，因此 125°C 以上的電容溫度特性惡化。因此，較佳為不使用含有該等元素之 BaTiO₃ [例如 (Ba, Sr)TiO₃] 為主成分。然而含有之程度 (介電陶瓷組合物全體的 0.1 莫耳 % 以下) 為雜質的話，特別沒有問題。

介電層 2 的厚度，每一層通常為 40 μm 以下，特別為 30 μm 以下。厚度的下限通常為 0.5 μm。再者，介電層 2 的積層數通常為 2~1000。

介電層 2，例如如第 7 (A) 圖所示，係以介電體粒子 22、存在該介電體粒子 22 之周圍的粒界偏析部分 24 所構成。同圖係以符號 25 表示粒界。介電體粒子 22 具有強介電體部分 222、與存在於該介電體部分 222 之周圍的擴散部分 224。強介電體部分 222 較佳不實質含有前述 R1 以及 R2。不實質含有前述 R1 以及 R2，是指完全以強介電體部分構成者之外，可達到本發明之作用效果之程度而含有 R1 以及 R2。

在擴散部分 224 以及粒界偏析部分 24，較佳固溶至少前述 R1 以及 R2。

粒界偏析部分 24，更佳 R1 固溶比 R2 多。也就是在粒界偏析部分 24 之 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2 時，較佳為滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ 的關係。

在擴散部分 224 的 R1 以及 R2 的存在量的比 $(MAR1/MAR2)$ 的值較佳是比在粒界偏析部分 24 的 R1 以及

R2 的存在量的比 ($MBR1/MBR2$) 小。也就是更佳為滿足 ($MAR1/MAR2$) < ($MBR1/MBR2$) 的關係。

如此構造之介電粒子 22，介電陶瓷組合物之在 $-55\sim 125$ °C 之溫度範圍的電容溫度依存性變小，絕緣電阻的加速壽命（高溫負荷壽命）被提高。

介電粒子 22 的平均結晶粒徑，並無特別限制，可依據介電層 2 之厚度從例如 $0.1\sim 5\mu m$ 的範圍決定適當的值。電容溫度特性，每一層的介電層之介電層 2 薄時會惡化，又，平均結晶粒徑變小亦傾向於惡化。所以，本發明之介電陶瓷組合物，平均結晶粒徑必須縮小的場合，具體言之，平均結晶粒徑為 $0.1\sim 0.5\mu m$ 的場合特別有效。又，若平均結晶粒徑縮小，IR 壽命增加，且在直流電場下之電容的經過時間之變化變少，因此平均結晶粒徑亦較佳如上述般縮小。

上述第 1~第 3 觀點之介電陶瓷組合物，較佳為如以所示之第 4 觀點。

本發明之第 4 觀點的介電陶瓷組合物，包括

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO_2 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V_2O_5 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物 (R1 為 Y) 之第 1 副成分；

含有 R2 之氧化物 (R2 為至少一種擇自 Dy、Tb 以及 Gd)

之第 2 副成分；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳；

第 4 觀點，對前述主成分 100 莫耳，第 1 副成分以及第 2 副成分之合計的比率，較佳為 10 莫耳以下（第 1 副成分以及第 2 副成分之莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比率）。

第 4 觀點，對前述主成分 100 莫耳，較佳為第 1 副成分：0.1~10 莫耳（第 1 副成分的莫耳數為 R1 單獨的比率），第 2 副成分：0.1~10 莫耳（第 2 副成分之莫耳數為 R2 單獨的比率）。

第 4 觀點，構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子 22 之各內部，較佳存在包含至少前述 R1 以及 R2 之擴散部分 224。

第 4 觀點，前述介電粒子 22 具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分 222，與存在於該強介電部分 222 之周圍的擴散部分 224；

在該擴散部分 224 的周圍存在有粒界偏析部分 24；

前述擴散部分 224 以及粒界偏析部分 24 至少含有前述 R1 以及 R2；

前述擴散部分 224 之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBF1/MBR2) > 1$ ，以及

(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2) 之關係。

第 4 觀點，前述擴散部分 224 內的 (MAR1/MAR2) 之值從前述粒界偏析部分 24 側往前述強介電部分 222 連續逐漸減小。

第 4 觀點，前述燒結助劑較佳為 $(Ba, Ca)_x SiO_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

內部電極層 3 所含之導電材並沒有特別限制，介電層 2 之構成材料具有耐還原性，因此可使用卑金屬。作為導電材之卑金屬，較佳為 Ni 或 Ni 合金，較佳為擇自 Mn、Cr、Co 以及 Al 之 1 種以上的元素與 Ni 的合金，合金中的 Ni 含量較佳為 95 重量% 以上。再者，Ni 或 Ni 合金中，P 等的各種微量成分亦可含有 0.1 重量% 以下。內部電極層 3 的厚度可依據用途等決定適當的值，通常較佳為 $0.5\sim 5\mu m$ ，特佳為 $0.5\sim 2.5\mu m$ 。

外部電極 4 所含之導電材並無特別限制，在本發明可使用 Ni、Cu 合該等的合金。外部電極 4 的厚度可依據用途決定適當的值，但通常較佳為 $10\sim 50\mu m$ 。

本發明之介電陶瓷組合物使用之積層陶瓷電容，與習知的積層陶瓷電容同樣地，使用膏材 (paste) 之一般的印刷法和薄層法 (sheet) 製作新晶片，將其燒成後，藉由印刷或轉寫到外部電極而燒成。以下具體說明上述製造方法。

首先，準備介電層用膏材所含之介電陶瓷組合物粉末，將其塗料化調整為介電層用膏材。

介電層用膏材，亦可為介電陶瓷組合物粉末與有機漆

料(vehicle)混練之有機系的塗料，亦可為水系的塗料。

介電陶瓷組合物粉末可使用上述之氧化物和其混合物、複合氧化物，但其他藉由燒成之上述氧化物和複合氧化物而成之各種化合物，亦可由例如碳酸鹽、硝酸鹽、硝酸鹽、清氧化物、有機金屬化合物等選擇適當者混合使用。介電陶瓷組合物粉末中的各化合物之含有量，可由燒成後之上述介電陶瓷組合物之組成決定。

塗料化前之狀態，介電陶瓷組合物粉末之粒徑，通常為平均粒徑 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 左右。

有機漆料，是在有機溶劑中溶解黏結劑(binder)者。有機漆料所用之黏結劑並無特別限制，可由乙基纖維質、聚乙炔丁縮醛(butyral)等之各種黏結劑中選擇適當者。又，使用之有機溶劑亦沒有特別限制，依照印刷法、和薄層法等利用的方法，由帖品醇(terpinenol)、丁基卡必醇(butylcarbitol)、丙酮、甲苯等的各種有機溶劑中選擇適當者。

又，介電層用膏材為水系之塗料的場合，可為水溶性的黏結劑和分散劑等溶解於水的水系漆料，與介電原料混練者。水系漆料所用之水溶性黏結劑沒有特別限制，可使用例如聚乙炔醇、纖維質、水溶性丙烯樹脂等。

內部電極用膏材，是將上述各種導電性金屬和合金組成之導電材，或燒成後成為上述之導電材之各種氧化物、有機金屬化合物、樹酯酸鹽等，與上述有機漆料混練而調製。

外部電極用膏材亦可與上述之內便電極用膏材同樣調製而成。

上述之各膏材中的有機漆料含有量沒有特別限制，通常的含有量，例如黏結劑為 1~5 重量%，溶劑為 10~50 重量%。又，各膏材中，亦可是需要添加擇自各種分散劑、可塑劑、介電體、絕緣體等的添加物。該等的總含量，較佳為 10 重量%以下。

使用印刷法的場合，是將介電層用膏材以及內部電極層用膏材積層印刷於 PET 等的基板上，切斷成既定形狀後，從基板剝離而成為新晶片。

又，使用薄片法的場合，使用介電層用膏材而形成陶瓷粉末薄片 (green sheet)，在其上印刷內部電極層用膏材後，將該等積層而成為新晶片。

燒成前，對新晶片施予脫黏結劑處理。脫黏結劑處理，是依照內部電極層膏材中的導電材種類而選擇適當者，使用 Ni 和 Ni 合金等卑金屬為導電材的場合，脫黏結劑雰囲気中的氧素分壓較佳為 $10^{-45} \sim 10^5$ Pa。氧素分壓未滿前述範圍時，脫黏結劑效果降低。又氧素分壓超過前述範圍時，內部電極層有氧化傾向。

其他的脫黏結劑條件，昇溫速度較佳為 5~300°C/時間，更佳為 10~100°C/時間，保持溫度較佳為 180~400°C，更佳為 200~350°C，溫度保持時間較佳為 0.5~24 小時，更佳為 2~20 小時。又，燒成雰囲気較佳為空氣或還原性雰囲気，還原性雰囲気中的雰囲気氣體較佳為例如 N₂

與 H_2 之混合氣體加濕使用。

新晶片燒成時的雰圍氣，可依據內部電極層用膏材中的導電材的種類決定適當者，使用 Ni 和 Ni 合金等卑金屬為導電材，燒成雰圍氣中的氧素分壓較佳為 $10^{-4.5} \sim 10^5 Pa$ 。氧素分壓未滿前述範圍時，內部引起電極層的導電材異常燒結，而被切斷。又氧素分壓超過前述範圍時，內部電極層有氧化傾向。

又，燒成時的保持溫度較佳為 $1100 \sim 1400^\circ C$ ，更佳為 $1200 \sim 1350^\circ C$ 。保持溫度未滿前述範圍時緻密化不充足，超過前述範圍時，容易因內部電極層的異常燒結之電極的切斷和內部電極層構成材料之擴散之電容溫度特性的惡化，產生介電陶瓷組合物的還原。

除此之外的燒成條件，昇溫速度較佳為 $50 \sim 500^\circ C / 小時$ ，更佳為 $200 \sim 300^\circ C / 小時$ ，溫度保持時間較佳為 $0.5 \sim 8$ 小時，更佳為 $1 \sim 3$ 小時，冷卻速度較佳為 $50 \sim 500^\circ C / 小時$ ，更佳為 $200 \sim 300^\circ C / 小時$ 。又燒成雰圍氣較佳為還原性雰圍氣，雰圍氣氣體較佳為使用 N_2 與 H_2 之混合氣體加濕而使用。

在還原性雰圍氣中燒成的場合，較佳對電容元件粉體施予退火。退火是用以再氧化介電層之處理，由於藉此顯著增加 IR 壽命，提高信賴性。

退火雰圍氣中的氧素分壓，為 $10^{-8} Pa$ 以上，特佳家為 $10^{-2} \sim 10 Pa$ 。氧素分壓未滿前述範圍時介電層的再氧化困難，超過前述範圍時內部電極層則傾向於氧化。

退火時的保持溫度，為 1100°C 以下，特佳為 $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 。保持溫度未滿前述範圍時介電層的氧化不充足，IR 降低，又 IR 壽命容易減短。另一方面，保持溫度超過前述範圍時，內部電極層氧化不僅電容降低，內部電極層與介電材料完全反應，容易發生電容溫度特性的惡化、IR 降低、IR 壽命的降低。即，溫度保持時間亦可為 0。該場合保持溫度與最高溫度相同意思。

除此之外的退火條件，溫度保持時間較佳為 $0\sim 20$ 小時，更佳為 $2\sim 10$ 小時，冷卻速度較佳為 $50\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，更佳為 $100\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 。又，退火的雰圍氣體較佳使用例如加濕之 N_2 氣體等。

上述脫黏結劑處理，燒成以及退火，加濕 N_2 氣體和混合氣體等，可使用例如潤濕器 (wetter)。該場合水溫較佳為 $5\sim 75^{\circ}\text{C}$ 。

脫黏結劑處理、燒成以及退火，可連續進行亦可單獨進行。

如上述製得之電容元件本體，例如藉由例如桶式 (barel) 研磨和砂紙 (sand blast) 等施予端面研磨，將外部電極用膏材印刷或轉寫而燒成，形成外部電極 4。外部電極用膏材的燒成條件，較佳為例如在加濕的 N_2 與 H_2 之混合氣體中於 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 燒成 10 分鐘 ~ 1 小時。視必要，在外部電極 4 表面以電鍍等形成披覆層。

上述製造知本發明之積層陶瓷電容，以焊錫等安裝於印刷基板等上，被用於各種電子機器等。

以上說明本發明之實施型態，但並不用以限定本發明，在不超過本發明之要旨的範圍內可以各種型態實施而得。

例如，在上述的實施型態，線 4 定積層陶瓷電容為本發明之電子零件，但本發明之電子零件不限於積層陶瓷電容，亦可為具有以上述組成之介電陶瓷組合物構成之介電層者。

以下，再根據詳細的實施例說明本發明，但不用以限定本發明。

實施例 1

使用個別粒徑 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 之主成分原料以及副成分原料。MgO 以及 MnO 之原料使用碳酸鹽，其他的原料則使用氧化物。第 4 副成分的原料中則使用對主成分原料 100 莫耳之 3 莫耳的 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ 。 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ 是將 1.8 莫耳的 BaCO_3 、1.2 莫耳的 CaCO_3 以及 3 莫耳的 SiO_2 以球狀磨碎機 (ball miller) 濕式混合 16 小時，乾燥後以 1150°C 在空氣中燒成，在以球狀磨碎機濕式粉碎 100 小時而製造。將該等原料，以燒成後的組成如表 1 所示而配合，以球狀磨碎機濕式混合 16 小時，乾燥而得介電原料。

即，本實施例之試料 (試料 8、9、16、17) 是含有 R1 (第 1 副成分) 與 R2 (第 2 副成分)，但比較例的試料 (試料 1~5、10、11、18) 則不含 R1 (第 1 副成分) 或 R2 (第 2 副成分) 任一者。

試料 1 還包含有 Sc。試料 18 則含有 Sm。本實施例的試料，是固定 R1（第 1 副成分）為 Y，變化 R2（第 2 副成分）的種類。

將製得之介電原料 100 重量部、丙烯樹脂 4.8 重量部、氯化甲烯 40 重量部、醋酸乙基 20 重量部、石油溶劑（mineral spirit）6 重量部、丙酮 4 重量部以球狀磨碎機混合，膏材（paste）化而製得介電層用膏材。

將平均粒徑 0.2~0.8 μ m 之 Ni 粒子 100 重量部、有機漆料（乙基纖維質 8 重量部溶解於丁基卡必醇 92 重量部）40 重量部、丁基卡必醇 10 重量部以 3 滾軸（roller）混練而得膏材化之內部電極層用膏材。

使用製得之介電層用膏材於 PET 薄膜上形成陶瓷粉末薄片。其上印刷內部電極用膏材後，從 PET 薄膜將薄片剝離。接著，積層該等陶瓷粉末薄片與保護用陶瓷粉末薄片（無印刷內部電極層用膏材者）、壓著而得新晶片。

接著，將新晶片切斷成既定尺寸，以下述條件進行脫黏結劑處理、燒成以及回火，得到積層陶瓷燒成體。脫黏結劑處理條件為昇溫速度：30°C/小時、保持溫度：260°C、溫度保持時間：8 小時、雰圍氣體：空氣中。燒成條件為昇溫速度：200°C/小時、保持溫度：1280°C、溫度保持時間：2 小時、冷卻速度：200°C/小時、雰圍氣體：加溫的 N₂+H₂ 混合氣體（氧素分壓：10⁻⁶Pa）。回火條件為保持溫度：900°C、溫度保持時間：9 小時、冷卻速度：300°C/小時、雰圍氣體：加濕之 N₂ 氣體（氧素分壓：10⁻²Pa）。燒

成以及回火時的霧圍氣體的加濕是使用水溫為 35°C 的潤濕器 (wetter)。

接著，將製得之積層陶瓷燒成體的端面砂噴 (sand blast) 而研磨後，塗佈 In-Ga 做為外部電極，得到第 1 圖所示之積層陶瓷電容器的樣品。

製得之電容器樣品的尺寸為 3.2mm x 1.6mm x 0.6mm，夾住內部電極層之介電層的數目為 4.1 層之介電層的厚度 (層間厚度) 為約 11.5 μm 或 9.5 μm ，內部電極層的厚度為 1.5 μm 。對各樣品進行下述特性的評價。

電容率 (ϵ)、介電損失 ($\tan \delta$)、絕緣電阻 (IR)、CR 積

對電容器的樣品，在基準溫度 25°C，以數位 LCR 儀 (YHP 公司製造 4274A)，以頻率數 1kHz、輸入信號大小 (測定電壓) 1Vrms 的條件下，測定靜電電容。於是，從所得之靜電電容算出電容率 (無單位)。之後，使用絕緣電阻計 (アドバンテスト公司製造 R8340A)，檢測在 25°C 施加 60 秒 DC100V 於電容器後之絕緣電阻 IR。

CR 積是表示靜電電容 (C, μF) 與絕緣電阻 (IR, $\text{M}\Omega$) 的積。

介電損失 ($\tan \delta$) 是在基準溫度 25°C，以數位 LCR 儀 (YHP 公司製造 4274A)，在頻率數 1kHz、輸入信號大小 (測定電壓) 1Vrms 的條件下檢測。

電容率 ϵ 是做成小型高介電率之電容器之必要特性。本實施例，電容率 ϵ 的值是使用電容器之樣品數 $n=10$ 而檢測之值的平均值，較佳為 1800 以上。

本實施例，介電損失 ($\tan \delta$) 的值，是使用電容器之樣品數 $n=10$ 而檢測之值的平均值，較佳為未滿 1.1%，更佳為未滿 1.0%。結果示於表 1。

靜電電容的溫度特性 1

對電容器的樣品，以數位 LCR 儀 (YHP 公司製造 4274A)，在頻率數 1kHz、輸入信號大小 (測定電壓) 1Vrms 的條件下檢測定靜電電容，基準溫度為 25°C 時，在 -55~125°C 的溫度範圍內，調查對溫度之靜電電容變化率 ($\Delta C/C$) 滿足 EIA 規格之 X7R 特性，滿足的場合標示為 ○，不滿足場合標示為 X，結果示於表 1。

DC 偏壓特性 (電容率之施加直流電壓依存性)

對電容器的樣品，算出在一定溫度 (25°C)，緩緩施加直流電壓時之電容率的變化 (單位為%) (測定條件為 4V/ μm)。在本實施例，DC 偏壓特性，是使用 10 個電容器樣品測試。算出值的平均值較佳為 \pm (正負) 30% 以內。結果示於表 1。本實施例之代表試料 9，確認了即使施加高電壓電容率難以減少，具有穩定的 DC 偏壓特性。

高溫負荷壽命 (絕緣電阻的加速壽命)

對電容器樣品，藉由保持在 200 施加 10V/ μm 、17.4V/ μm 、21V/ μm 之直流電壓狀態，檢測高溫負荷壽命。該高溫負荷壽命，在介電層薄層化時特別重要。在本實施例定義從施加開始到電阻降低一倍的時間為壽命，對 10 個電容樣品進行測試，算出其平均壽命時間。結果示於表 1。

破壞電壓

對電容器樣品，以昇溫速度 $100\text{V}/\text{sec}$ 施加直流電壓，測知 100mA 的漏電流，或檢測元件破壞時的電壓（破壞電壓、單位為 $\text{V}/\mu\text{m}$ ）。在本實施例，破壞電壓是使用 10 個電容器樣本檢測的值的平均值，較佳為 $80\text{V}/\mu\text{m}$ 以上。結果示於表 1。

表 1

試料 編號	稀土族元素				電容率 ϵ	tan δ (%)	IR (Ω)	CR 積 (ΩF)	DC 偏壓 (%)	加速壽命			破壞電壓 (V/ μm)	溫度 特性
	R1 種類:(莫耳)	R2 種類:(莫耳)	其他							10V/ μm (h)	17.4V/ μm (h)	21.0V/ μm (h)		
			種類:(莫耳)	種類:(莫耳)										
8	Y:2.0	Dy:2.0	-	-	2060	1.01	1.2E+11	1900	-24.3	570	150	-	93	○
9	Y:2.0	Tb:2.0	-	-	1990	0.79	1.8E+11	2520	-22.5	-	240	-	102	○
16	Y:2.0	Gd:2.0	-	-	2020	0.91	1.5E+11	2390	-26.8	-	100	-	111	○
17	Y:2.0	Eu:2.0	-	-	2080	0.91	4.9E+10	840	-27.0	-	210	-	88	○
※18	Y:2.0	-	-	Sm:2.0	1980	0.84	1.7E+11	2690	-26.1	-	25	-	110	X
※1	Y:2.0	-	-	Sc:2.0	1930	1.04	5.4E+10	1060	-20.9	70	-	-	123	○
※2	Y:2.0, Lu:2.0	-	-	-	1990	1.08	5.6E+10	900	-19.3	40	-	-	113	○
※3	Y:2.0, Yb:2.0	-	-	-	1920	1.17	5.9E+10	910	-22.8	50	-	-	117	○
※4	Y:2.0, Tm:2.0	-	-	-	2110	1.16	5.6E+11	1040	-24.8	80	-	-	115	○
※5	Y:2.0, Er:2.0	-	-	-	2210	1.22	7.1E+10	1230	-28.9	110	-	-	114	○
※11	-	Tb:2.0	-	-	2810	1.76	1.9E+11	3990	-42.3	-	40	-	91	X

附註:

BaTiO₃=100 莫耳

MgCO₃=2 莫耳

MnCO₃=0.4 莫耳

BaO=1.8 莫耳

CaO=1.2 莫耳

SiO₂=3 莫耳

試料編號的「※」=比較例

介電層每一層的厚度(層間厚度)=11.5 μm

介電層的積層數=4

表 1 中，絕緣電阻 (IR) 的數值，「 $mE+n$ 」是指「 $m \times 10^{+n}$ 」。

如表 1 所示，使用含有 R1 (第 1 副成分) 與 R2 (第 2 副成分) 之本實施例的試料之樣品，滿足 X7R 特性，且電容率以及絕緣電阻非常高，沒有介電損失問題，CR 積良好。DC 偏壓特性、高溫負荷壽命、破壞電壓亦良好。本實施例的樣品，X7R 之特性中，亦確認滿足 EIA 規格之 B 特性。

相對於此，使用僅含有 Sc 和 R1 (第 1 副成分) 之比較例的試料 (試料 1~5) 的樣品，雖滿足 X7R 特性，高溫負荷壽命或介電損失卻惡化。又，使用僅含有 R2 (第 2 副成分) 之比較例的試料 (試料 11) 之樣品，不滿足 X7R 特性，且介電損失和 DC 偏壓、破壞電壓等特性亦惡化。

實施例 2

與實施例 1 同樣地製作具有下述表 2 之組成的樣品 (每 1 層的介電層厚度 (層間厚度) = $9.5 \mu\text{m}$)。本實施例的試料 (試料 21~23、23-1) 是含有 R1 (第 1 副成分) 與 R2 (第 2 副成分)，但比較例的試料 (試料 24、19、20)，是含有 R1 (第 1 副成分) 與 R2 (第 2 副成分) 任一者。試料 24 則還含有 Sc。本實施例的試料，R2 (第 2 副成分) 固定為 Tb，而變化 R1 (第 1 副成分) 的種類。將該等樣品，進行與實施例 1 同樣的檢測。結果示於表 2。

表 2

試料 編號	稀土族元素			電容率 ϵ	tan δ (%)	IR (Ω)	CR 積 (ΩF)	DC 偏壓 (%)	加速壽命			破壞電壓 (V/ μm)	溫度 特性
	R1	R2	其他						10V/ μm (h)	17.4V/ μm (h)	21.0V/ μm (h)		
	種類:(莫耳) Y:2.0 Ho:2.0 Er:2.0 Tm:2.0 - Y:4.0 -	種類:(莫耳) Tb:2.0 Tb:2.0 Tb:2.0 Tb:2.0 Tb:2.0 - Dy:2.0, Tb:2.0	種類:(莫耳) -										
21				2000	0.96	9.3E+10	2000	-23.2	-	-	65	112	○
22				1970	0.95	1.1E+11	1990	-22.8	-	-	55	100	○
23				2050	1.02	6.9E+10	1310	-23.2	-	-	30	100	○
23-1				2000	1.02	6.9E+10	1300	-24.0	-	-	25	100	○
※24				1950	1.20	6.8E+10	1260	-27.0	-	-	15	90	○
※19				2250	1.38	5.6E+10	1250	-31.0	-	-	10	167	○
※20				2580	1.38	1.7E+11	3970	-36.2	-	-	35	72	X

附註:

BaTiO₃=100 莫耳

MgCO₃=2 莫耳

MnCO₃=0.4 莫耳

BaO=1.8 莫耳

CaO=1.2 莫耳

SiO₂=3 莫耳

試料編號的「※」=比較例

介電層每一層的厚度(層間厚度)=9.5 μm

介電層的積層數=4

如表 2 所示，使用含有 R1（第 1 副成分）與 R2（第 2 副成分）之本實施例的試料，滿足 X7R 特性，且電容率以及絕緣電阻十分高，介電損失沒有問題，CR 積良好，偏壓特性、高溫負荷壽命、破壞電壓亦良好。本實施例之樣本，亦確認滿足 X7R 特性、EIAE 規格的 B 特性。

相對於此，使用僅含有 R1（第 1 副成分）之比較例的試料（試料 19）的樣本，滿足 X7R 特性，但高溫負荷壽命或介電損失均惡化。使用含有 Sc 之比較例的試料（試料 24）的樣本，介電損失和高溫負荷壽命亦惡化。使用僅含有 R2（第 2 副成分）之比較例的試料（試料 20）的樣本，介電損失和 DC 偏壓、破壞電壓、電容溫度特性等均惡化。

介電陶瓷組合物之細微構造 1

以 EPMA 分析使用本實施例之試料 9（Y：2 莫耳、Tb：2 莫耳）與比較例之試料 19（Y：2 莫耳、Tb：2 莫耳）、試料 24（Tb：2 莫耳、Sc：2 莫耳）、試料 18（Y：2 莫耳、Sm：2 莫耳）之各介電陶瓷組合物之細微構造，第 2（A）圖、第 3（A）圖、第 4（A）圖、以及第 5（A）圖係顯示各照片表示 Mg 的偏析狀態，第 2（B）圖、第 3（B）圖、第 4（B）圖、以及第 5（B）圖係顯示各照片表示稀土族元素的偏析狀態。

如第 3（A）以及 3（B）圖所示，比較例之試料 19 僅添加 Y 作為稀土族元素，多觀察到稀土族元素與鹼土族元素（Mg）的偏析。如第 4（A）以及第 4（B）圖所示，添加 Tb 與 Sc 為稀土族元素之比較例之試料 24，稀土族元素的

偏析少，多發現鹼土族元素的偏析。如第 5 (A) 以及第 5 (B) 圖所示，添加 Y 與 Sm 為稀土族元素之比較例之試料 18，鹼土族元素的偏析少，多發現稀土族元素的偏析。

相對於此，如第 2 (A) 以及第 2 (B) 圖所示，添加 Y 與 Tb 為稀土族元素之實施例之試料 9，確認了同時抑制稀土族元素與鹼土族元素的偏析。

介電陶瓷組合物之細微構造 2

與本實施例之試料 21 相同組成，第 6 圖是顯示以 TEM 觀察使用 BaTiO_2 之粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 之試料 21-1 之介電陶瓷組合物之細微構造的照片。第 7 (A) 圖係顯示該第 6 圖之介電陶瓷組合物所含之介電粒子的細微構造，第 7 (B) 圖係顯示分析該第 7 (A) 圖之介電粒子之各區域的稀土族元素 R1 以及 R2 的分佈濃度 (存在量)，的模式圖。

藉由第 6 圖、第 7 (A) 圖以及第 7 (B) 圖，前述介電陶瓷組合物之細微構造，確認是以介電粒子 22、存在於介電粒子 22 之周圍之粒界偏析部分 24 所構成，且具有介電粒子 22、強介電部分 222、與存在該強介電部分 222 之周圍的擴散部分 224。

如第 7 (B) 圖所示，強介電部分 222 確認沒有添加之 R1 以及 R2 之稀土族元素實質被固溶。

又，確認 R1 以及 R2 之稀土族元素同時被固溶於擴散部分 224 以及粒界偏析部分 24。

亦確認了粒界偏析部分 24 上多固溶有比 R2 多的 R1。即在粒界偏析部分 24 之 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以

及 MBR2 時，確認滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ 的關係。

又在擴散部分 224 之 R1 以及 R2 之存在量的比 $(MAR1/MAR2)$ 的值，確認比在粒界偏析部分 24 之 R1 以及 R2 的存在量的比 $(MBR1/MBR2)$ 的值小。即，確認滿足 $(MAR1/MAR2 < MBR1/MBR2)$ 的關係。

靜電電容的溫度特性 2

選擇含有 Y+Tb 之樣本（試料 21）、含有 Ho+Tb 之樣本（試料 22）以及含有 Er+Tb 之樣本（試料 20）作為本發明實時例，以及含有 Dy+Tb 之樣本（試料 20）為比較例，第 8 圖顯示該等樣本在 $-55 \sim 125$ 之電容溫度特性。在第 8 圖併計滿足 X7R 特性之矩形範圍。從圖中可看出，本實施例之試料 21~23 顯示有良好的電容溫度特性。

比較例之試料 20，在邊上描繪基準溫度 25°C 凸曲線，描繪上述曲線的場合，在上述介電粒子 22 內之強介電部分 222Dy 與 Tb 固溶相當量。

實施例 3

與實施例 2 同樣地製作下述表 3 所示之組成。該等樣本第 1 副成分之 R1 的種類以及添加量，還有第 2 副成分之 R2 之種類以及添加量與實施例 2 之試料 21 相同，但 V_2O_5 之添加量不同。該等樣本，進行與實施例 2 相同之測試，結果示於表 3。

表 3

試料 編號	V ₂ O ₅ (莫耳)	電容率 ε	tan δ (%)	IR (Ω)	CR積 (ΩF)	DC 偏壓 (%)	加速壽命			破壞電壓 (V/μm)	溫度 特性
							10V/μm (h)	17.4V/μm (h)	21.0V/μm (h)		
25	0.02	1990	0.91	92E+10	1690	-20.1	-	-	70	97	○
26	0.04	1860	0.85	9.7E+10	1660	-20.5	-	-	75	107	○
27	0.06	1850	0.81	7.7E+10	1290	-19.9	-	-	120	110	○
28	0.08	1870	0.78	5.6E+10	1010	-19.0	-	-	130	90	○

附註：

BaTiO₃=100 莫耳

MgCO₃=2 莫耳

MnCO₃=0.4 莫耳

BaO=1.8 莫耳

CaO=1.2 莫耳

SiO₂=3 莫耳

Y₂O₃=1.0 莫耳、即 Y(R1)=2.0 莫耳

Tb₂O₃=1.0 莫耳、即 Tb(R1)=2.0 莫耳

介電層每一層的厚度(層間厚度)=9.5 μm

介電層的積層數=4

如表 3 所示，增加 V205 至既定量，可確認有高溫負荷壽命改善的傾向。

實施例 4

與實施例 1 同樣地製作下述表 4 所示之組成。該等樣本第 1 副成分之 R1 的種類以及第 2 副成分之 R2 之種類與實施例 1 之試料 9 相同，但 R1 以及 R2 之添加量不同。將該等樣本，進行與實施例 1 相同之測試，結果示於表 4。表 2 之試料 21 亦一併記載。

表 4

試料 編號	稀土族元素			電容率 ϵ	tan δ (%)	IR (Ω)	CR 積 (ΩF)	DC 偏壓 (%)	加速壽命			破壞電壓 (V/ μm)	溫度 特性
	R1	R2	其他						10V/ μm	17.4V/ μm	21.0V/ μm		
	種類:(莫耳)	種類:(莫耳)	種類:(莫耳)						(h)	(h)	(h)		
30	Y:3.0	Tb:1.0	-	2080	1.05	1.1E+11	1730	-23.9	-	-	11	135	○
21	Y:2.0	Tb:2.0	-	2000	0.96	9.3E+10	2000	-23.2	-	-	65	112	○
32	Y:1.8	Tb:2.2	-	2000	0.90	1.2E+11	2260	-24.2	-	-	60	105	○

附註：

BaTiO₃=100 莫耳

MgCO₃=2 莫耳

MnCO₃=0.4 莫耳

BaO=1.8 莫耳

CaO=1.2 莫耳

SiO₂=3 莫耳

介電層每一層的厚度(層間厚度)=9.5 μm
介電層的積層數=4

如表 4 所示，Y (R1) 多時 (試料 30)，滿足 X7R 特性，但發現有高溫負荷壽命惡化的傾向。另一方面，Tb(R2) 增加 (試料 21、32)，發現高溫負荷壽命改善的傾向。而 Tb 過多時，電容溫度特性和高溫負荷壽命有惡化傾向。

實施例 5

與實施例 1 同樣地製作下述表 5 所示之組成。該等樣本，顯示複數使用第 1 副成分之 R1 的場合 (試料 33~34)。將該等樣本，進行與實施例 1 相同之測試，結果示於表 5。

表 5

試料 編號	稀土族元素			電容率 ϵ	tan δ (%)	IR (Ω)	CR 積 (ΩF)	DC 偏壓 (%)	加速壽命			破壞電壓 (V/ μm)	溫度 特性
	RI	R2	其他						10V/ μm (h)	17.4V/ μm (h)	21.0V/ μm (h)		
	種類:(莫耳) Y:1.0, Er:1.0	種類:(莫耳) Tb:2.0	種類:(莫耳) -						-	-	-		
33	Y:1.0, Er:1.0	Tb:2.0	-	2030	0.98	7.0E+10	1330	-23.3	-	-	55	84	X7R
34	Y:1.0, Er:1.0	Gb:2.0	-	1900	0.88	1.0E+11	1950	-29.7	-	-	60	96	○

附註：

BaTiO₃=100 莫耳

MgCO₃=2 莫耳

MnCO₃=0.4 莫耳

BaO=1.8 莫耳

CaO=1.2 莫耳

SiO₂=3 莫耳

介電層每一層的厚度(層間厚度)=9.5 μm

介電層的積層數=4

如表 5 所示，不僅在添加 2 種稀土族元素的場合，添加 3 種以上稀土族元素的場合，（關於 9 配位時的有效離子半徑）若依滿足本發明規定之範圍而選擇稀土族元素的種類，可得到本發明之效果。

實施例 6

與實施例 1 同樣地製作下述表 6 所示之組成。該等樣本，顯示複數改變第 6 副成分之 Mn 量的場合（試料 35～37）。將該等樣本，進行與實施例 1 相同之測試，結果示於表 6。

表 6

資料編號	MnO (莫耳)	電容率 ϵ	$\tan \delta$ (%)	IR (Ω)	CR (ΩF)	加速壽命 21.0V/ μm (h)	破壞電壓 (V/ μm)	溫度特性 X7R
35	0.2	1960	0.98	1.3E+11	2120	70	104	○
36	0.25	1850	0.94	1.0E+11	1600	60	95	○
37	0.4	1840	0.94	9.4E+10	1530	23	108	○

附註：

- BaTiO₃ 100 莫耳
- MgCO₃ 2 莫耳
- BaO 1.8 莫耳
- CaO 1.2 莫耳
- SiO₂ 3 莫耳
- V₂O₅ 0.01 莫耳
- Y₂O₃ 1.0 莫耳
- Tb₂O₃ 1.0 莫耳

介電層每一層的厚度 9.5 μm
介電層積層數 4

如表 6 所示，Mn 量為 0.2 莫耳，也就是未滿 0.25 莫耳，可增加 CR 積。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明之一實施例型態的積層陶瓷電容器的剖面圖。

第 2 圖 (A) 係顯示以 EPMA 分析使用本實施例之試料 9 之介電陶瓷組合物的微細構造的 Mg 偏析狀態的照片；(B) 係顯示以 EPMA 分析使用本實施例之試料 9 之介電陶瓷組合物的微細構造的稀土族元素偏析狀態的照片。

第 3 (A) 圖係顯示以 EPMA 分析使用比較例之試料 19 之介電陶瓷組合物的微細構造的 Mg 偏析狀態的照片；(B) 係顯示係以 EPMA 分析使用相同試料之介電陶瓷組合物的微細構造的稀土族元素偏析狀態的照片。

第 4 (A) 圖係顯示以 EPMA 分析使用比較例之試料 24 之介電陶瓷組合物的微細構造的 Mg 偏析狀態的照片；(B) 係顯示係以 EPMA 分析使用相同試料之介電陶瓷組合物的微細構造的稀土族元素偏析狀態的照片。

第 5 (A) 圖係顯示以 EPMA 分析使用比較例之試料 18 之介電陶瓷組合物的微細構造的 Mg 偏析狀態的照片；(B) 係顯示係以 EPMA 分析使用相同試料之介電陶瓷組合物的微細構造的稀土族元素偏析狀態的照片。

第 6 圖係以 TEM 觀察與本實施例之試料 21 相同組成，但使用 BaTiO_3 之粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 之試料 21-1 的介電陶瓷組合物

的細微構造之照片。

第 7 (A) 圖係表示第 6 圖之介電陶瓷組合物所含之介電體粒子之細微構造的模式圖；(B) 圖係表示分析同圖 (A) 之介電體粒子之各區域的稀土族元素 R1 以及 R2 的分佈濃度 (存在量) 的圖。

第 8 圖係顯示使用本發明之實施例與比較例之各試料之電容的電容溫度特性。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-------------|-------------|
| 1～積層陶瓷電容器； | 2～介電體層； |
| 3～內部電極層； | 10～電容器元件本體； |
| 4～外部電極； | 22～介電體粒子； |
| 24～粒界偏析部分； | 25～粒界； |
| 222～強介電體部分； | 224～擴散部分。 |

五、中文發明摘要：

具有含有鈦酸鋇之主要成分；包含 R1 之氧化物（R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群）之第 1 副成分；以及包含 R2 之氧化物（R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108 ~ 113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群）之第 2 副成分之介電陶瓷組合物。根據該組合物，可提供燒成時的耐還原性優良、燒成後具有優良電容溫度特性，同時絕緣電阻之加速壽命高的介電陶瓷組合物。

六、英文發明摘要：

A dielectric ceramic composition, comprising a main component including barium titanate, a first subcomponent including an oxide of R1 (note that R1 is at least one kind selected from a first element group composed of rare-earth elements having a effective ionic radius of less than 108pm when having a coordination number of nine), and a second subcomponent including an oxide of R2 (note that R2 is at least one kind selected from a second element group composed of rare-earth elements having a effective ionic radius of 108pm to 113pm when having a coordination number of nine). According to the composition, a dielectric ceramic composition having excellent reducing resisting property at firing, excellent temperature dependence of capacitance after firing, and improved accelerated lifetime of insulation resistance can be provided.

十、申請專利範圍：

1. 一種介電陶瓷組合物，其包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群；以及

包含 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群；

含有至少一種擇自 V_2O_5 、 MoO_3 以及 WO_3 之第 5 副成分；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，其中構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為超過 106pm。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，其中構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述構成第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_1 與 r_2 的比 (r_2/r_1) 係以滿足 $1.007 < r_2/r_1 < 1.06$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群以及前述第 2 元素群。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之第 1 副成分以及第 2 副成分之合計的比率為 10 莫耳以下，其中第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R_1 以及 R_2 單獨的比率。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比率，第 1 副成分：0.1~10 莫耳，其中第 1 副成分的莫耳數為 R_1 單獨的比率；第 2 副成分：0.1~10 莫耳，其中第 2 副成分的莫耳數為 R_2 單獨的比率。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，還包括至少一種擇自 MgO 、 CaO 、 SrO 以及 BaO 之第 3 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 3 副成分的比率，第 3 副成分：0.1~5 莫耳。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，還包括含有 SiO_2 系之燒結助劑之第 4 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 4 副成分的比率，第 4 副成分：2~10 莫耳。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之介電陶瓷組合物，其

中前述燒結助劑為 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之第 5 副成分的比率，第 5 副成分：0.5 莫耳以下。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，還包括含有至少一種擇自 MnO 以及 Cr_2O_3 之第 6 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 6 副成分的比率，第 6 副成分：0.5 莫耳以下。

11. 如請專利範圍第 1 項所述之介電陶瓷組合物，其中前述擴散部分內的 $(\text{MAR}1/\text{MAR}2)$ 之值從前述粒界偏析部分側往前述強介電部分連續逐漸減小。

12. 一種介電陶瓷組合物，其包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群、且至少亦含有 Y；以及

包含 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群；

含有至少一種擇自 V_2O_5 、 MoO_3 以及 WO_3 之第 5 副成分；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBF1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，其中構成前述第 1 元素群中所含之 Y 的有效離子半徑為 r_y ，構成前述第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_y 與 r_2 的比 (r_2/r_y) 係以滿足 $1.007 < r_2/r_y < 1.05$ 的關係式，而構成前述第 2 元素群。

14. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，其中構成前述第 1 元素群中所含之 Y 的有效離子半徑為 r_y ，前述構成第 2 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_2 的場合， r_y 與 r_2 的比 (r_2/r_y) 係以滿足 $1.007 < r_2/r_y < 1.03$ 的關係式，而構成前述第 2 元素群。

15. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之第 5 副成分的比率為 Y 的比率以上。

16. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之第 1 副成分以及第 2 副成分之合計的比率為 10 莫耳以下，其中第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比率。

17. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比率，第 1 副成分：0.1~10 莫耳，其中第 1 副成分的莫耳數為 R1 單獨的比率；第 2 副成分：0.1~10 莫耳，其中第 2 副成分的莫耳數為 R2 單獨的比率。

18. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，還包括至少一種擇自 MgO、CaO、SrO 以及 BaO 之第 3 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 3 副成分的比率，第 3 副成分：0.1~5 莫耳。

19. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，還包括含有 SiO₂ 系之燒結助劑之第 4 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 4 副成分的比率，第 4 副成分：2~10 莫耳。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之介電陶瓷組合物，其中前述燒結助劑為 (Ba, Ca)_x SiO_{z+x} (x=0.8~1.2)。

21. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之第 5 副成分的比率，第 5 副成分：0.5 莫耳以下。

22. 如申請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，還包括含有至少一種擇自 MnO 以及 Cr₂O₃ 之第 6 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 6 副成分的比率，第 6 副成分：0.5 莫耳以下。

23. 如請專利範圍第 12 項所述之介電陶瓷組合物，其中前述擴散部分內的 (MAR1/MAR2) 之值從前述粒界偏析部

分側往前述強介電部分連續逐漸減小。

24. 一種介電陶瓷組合物，其包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群；以及

包含 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群、且至少含有 Tb；

含有至少一種擇自 V_2O_5 、 MoO_3 以及 WO_3 之第 5 副成分；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

25. 如申請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，其中構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述第 2 元素群所含之 Tb 的有效離子半徑為 rtb 的場

合， r_1 與 rtb 的比 (rtb/r_1) 係以滿足 $1.018 < rtb/r_1 < 1.062$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群。

26. 如申請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，其中構成前述第 1 元素群之稀土族元素的有效離子半徑為 r_1 ，前述第 2 元素所含之 rtb 的有效離子半徑為 rtb 的場合， r_1 與 rtb 的比 (rtb/r_1) 係以滿足 $1.018 < r_2/r_1 < 1.022$ 的關係式，而構成前述第 1 元素群。

27. 如申請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之第 1 副成分以及第 2 副成分之合計的比率為 10 莫耳以下，其中第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R_1 以及 R_2 單獨的比率。

28. 如申請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比率，第 1 副成分：0.1~10 莫耳，其中第 1 副成分的莫耳數為 R_1 單獨的比率；第 2 副成分：0.1~10 莫耳，其中第 2 副成分的莫耳數為 R_2 單獨的比率。

29. 如申請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，還包括至少一種擇自 MgO 、 CaO 、 SrO 以及 BaO 之第 3 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 3 副成分的比率，第 3 副成分：0.1~5 莫耳。

30. 如申請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，還包括含有 SiO_2 系之燒結助劑之第 4 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 4 副成分的比率，第 4 副成分：2~10 莫耳。

31. 如申請專利範圍第 30 項所述之介電陶瓷組合物，其中前述燒結助劑為 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

32. 如申請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，其中對前述主要成分 100 莫耳之第 5 副成分的比率，第 5 副成分：0.5 莫耳以下。

33. 如申請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，還包括含有至少一種擇自 MnO 以及 Cr_2O_3 之第 6 副成分；其中對前述主要成分 100 莫耳之第 6 副成分的比率，第 6 副成分：0.5 莫耳以下。

34. 如請專利範圍第 24 項所述之介電陶瓷組合物，其中前述擴散部分內的 $(\text{MAR}1/\text{MAR}2)$ 之值從前述粒界偏析部分側往前述強介電部分連續逐漸減小。

35. 一種積層陶瓷電容器，具有以介電陶瓷組合物構成之介電層與內部電極層交互積層之電容器元件本體，其中前述介電陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群；以及

包含 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群；

含有至少一種擇自 V_2O_5 、 MoO_3 以及 WO_3 之第 5 副成分；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBF1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

36. 如申請專利範圍第 35 項所述之積層陶瓷電容器，其中前述內部電極層所含之導電材料為 Ni 或 Ni 合金。

37. 一種積層陶瓷電容器，具有以介電陶瓷組合物構成之介電層與內部電極層交互積層之電容器元件本體，其中前述介電陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群、且至少亦含有 Y；以及

包含 R2 之氧化物) 之第 2 副成分，其中 R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群；

含有至少一種擇自 V_2O_5 、 MoO_3 以及 WO_3 之第 5 副成分；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

38. 如申請專利範圍第 37 項所述之積層陶瓷電容器，其中前述內部電極層所含之導電材料為 Ni 或 Ni 合金。

39. 一種積層陶瓷電容器，具有以介電陶瓷組合物構成之介電層與內部電極層交互積層之電容器元件本體，其中前述介電陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

包含 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑未滿 108pm 之稀土族元素構成之第 1 元素群；以及

包含 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少 1 種擇自 9 配位時的有效離子半徑 108~113pm 之稀土族元素構成之第 2 元素群、且至少含有 Tb；

含有至少一種擇自 V_2O_5 、 MoO_3 以及 WO_3 之第 5 副成分；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBF1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

40. 如申請專利範圍第 39 項所述之積層陶瓷電容器，其中前述內部電極層所含之導電材料為 Ni 或 Ni 合金。

41. 一種介電陶瓷組合物，其包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO₂ 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V₂O₅ 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為 Y；

含有 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少一種擇自 Dy、Tb 以及 Gd；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 1 副成分以及第 2 副成分合計：10 莫耳以下，其中第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比例；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

42. 如申請專利範圍第 41 項所述之介電陶瓷組合物，其中前述燒結助劑為 $(Ba, Ca)_x SiO_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

43. 一種介電陶瓷組合物，其包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO₂ 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V₂O₅ 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為 Y；

含有 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少一種

擇自 Dy、Tb 以及 Gd；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 1 副成分：0.1~10 莫耳，其中第 1 副成分的莫耳數為 R1 單獨的比例；

第 2 副成分：0.1~10 莫耳以下，其中第 2 副成分的莫耳數為 R2 單獨的比例；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

44. 如申請專利範圍第 43 項所述之介電陶瓷組合物，其中前述燒結助劑為 $(Ba, Ca)_x SiO_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

45. 一種介電陶瓷組合物，其包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO₂ 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V₂O₅ 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為 Y；

含有 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少一種
擇自 Dy、Tb 以及 Gd；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有
R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍
的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以
及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及
MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1
以及 MBR2，同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

46. 如請專利範圍第 45 項所述之介電陶瓷組合物，其

中前述擴散部分內的 (MAR1/MAR2) 之值從前述粒界偏析部分側往前述強介電部分連續逐漸減小。

47. 如申請專利範圍第 45 項所述之介電陶瓷組合物，其中前述燒結助劑為 $(Ba, Ca)_x SiO_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

48. 一種積層陶瓷電容器，具有以介電陶瓷組合物構成之介電層，與以 Ni 或 Ni 合金組成之導電材料為主要成分之內部電極層交互積層之電容器元件本體，其中前述介電陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO_2 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V_2O_5 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為 Y；

含有 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少一種擇自 Dy、Tb 以及 Gd；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 1 副成分以及第 2 副成分合計：10 莫耳以下，其中第 1 副成分以及第 2 副成分的莫耳數為 R1 以及 R2 單獨的比例；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含
有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周
圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以
及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及
MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1
以及 MBR2，同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

49. 如申請專利範圍第 48 項所述之積層陶瓷電容器，
其中前述燒結助劑為 $(Ba, Ca)_x SiO_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

50. 如申請專利範圍第 48 項所述之積層陶瓷電容器，
其定格電壓為 100V 以上。

51. 一種積層陶瓷電容器，具有以介電陶瓷組合物構成
之介電層，與以 Ni 或 Ni 合金組成之導電材料為主要成分
之內部電極層交互積層之電容器元件本體，其中前述介電
陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO₂ 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V₂O₅ 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為 Y；

含有 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少一種

擇自 Dy、Tb 以及 Gd；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 1 副成分：0.1~10 莫耳，其中第 1 副成分的莫耳數為 R1 單獨的比例；

第 2 副成分：0.1~10 莫耳以下，其中第 2 副成分的莫耳數為 R2 單獨的比例；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBR1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

52. 如申請專利範圍第 51 項所述之積層陶瓷電容器，其中前述燒結助劑為 $(Ba, Ca)_x SiO_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

53. 如申請專利範圍第 51 項所述之積層陶瓷電容器，

其定格電壓為 100V 以上。

54. 一種積層陶瓷電容器，具有以介電陶瓷組合物構成之介電層，與以 Ni 或 Ni 合金組成之導電材料為主要成分之內部電極層交互積層之電容器元件本體，其中前述介電陶瓷組合物包括：

含有鈦酸鋇之主要成分；

含有 MgO 之第 3 副成分；

含有 SiO₂ 系之燒結助劑的第 4 副成分；

含有 V₂O₅ 之第 5 副成分；

含有 R1 之氧化物之第 1 副成分，其中 R1 為 Y；

含有 R2 之氧化物之第 2 副成分，其中 R2 為至少一種擇自 Dy、Tb 以及 Gd；與

含有 MnO 之第 6 副成分；

其中對前述主要成分 100 莫耳之各副成分的比例為：

第 3 副成分：0.1~5 莫耳；

第 4 副成分：2~10 莫耳；

第 5 副成分：0.5 莫耳以下；

第 6 副成分：未滿 0.25 莫耳；其中

構成前述介電陶瓷組合物之介電粒子具有實質不含有 R1 以及 R2 的強介電部分，與存在於該強介電部分之周圍的擴散部分；

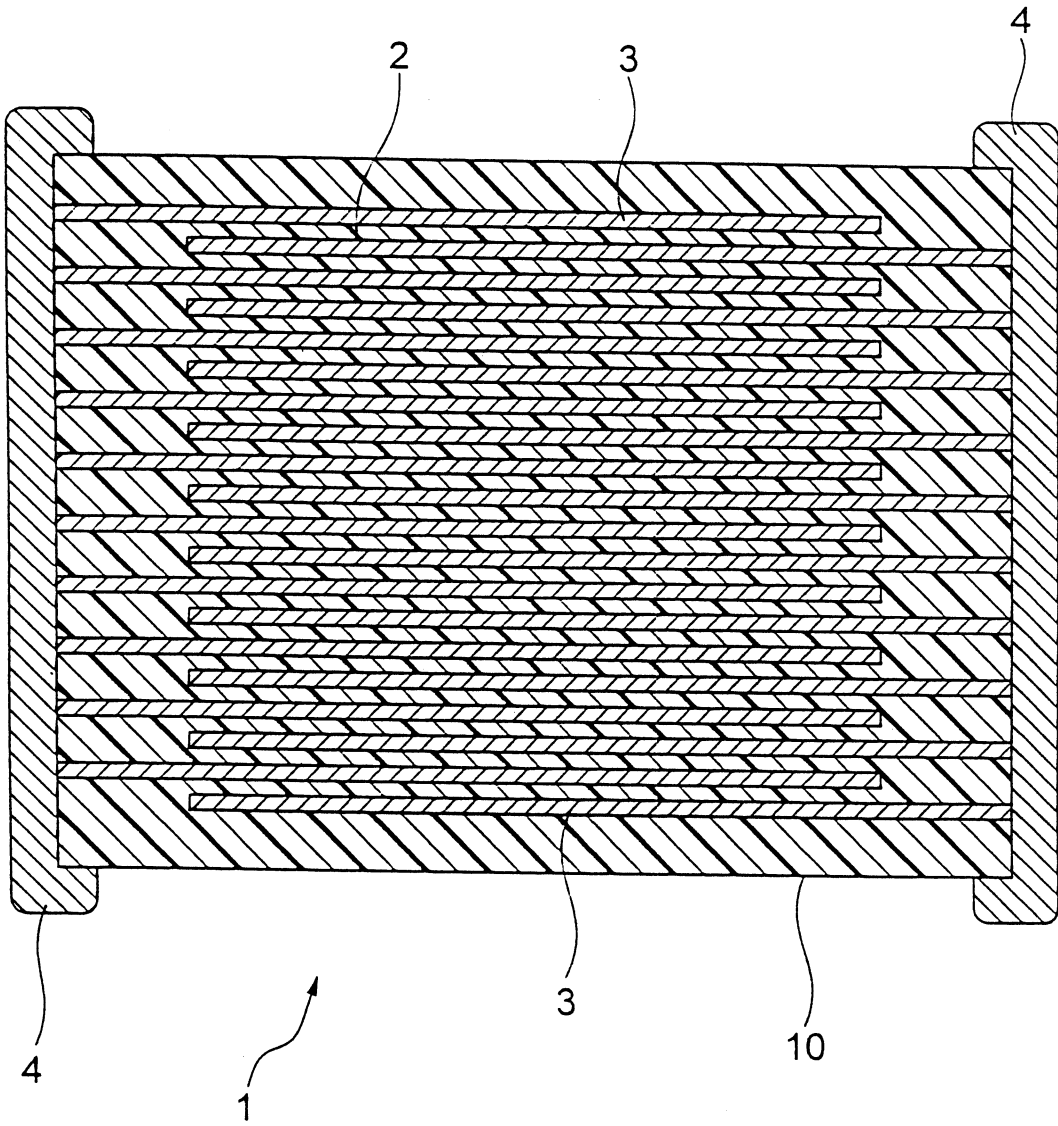
在該擴散部分的周圍存在有粒界偏析部分；

前述擴散部分以及粒界偏析部分至少含有前述 R1 以及 R2；以及

前述擴散部分之 R1 以及 R2 之各存在量為 MAR1 以及 MAR2，前述粒界偏析部分的 R1 以及 R2 之各存在量為 MBR1 以及 MBR2，同時滿足 $(MBF1/MBR2) > 1$ ，以及 $(MAR1/MAR2) < (MBR1/MBR2)$ 之關係。

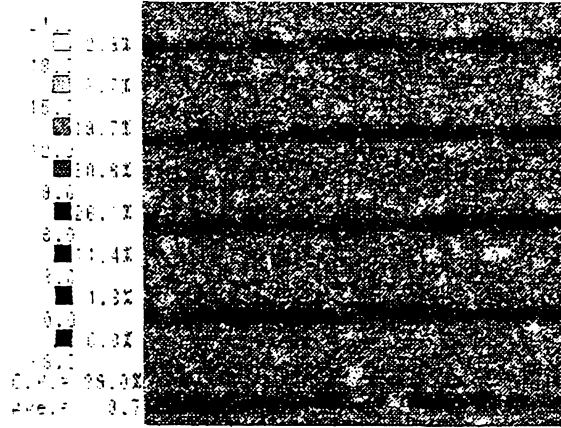
55. 如申請專利範圍第 54 項所述之積層陶瓷電容器，其中前述燒結助劑為 $(Ba, Ca)_x SiO_{z+x}$ ($x=0.8\sim 1.2$)。

56. 如申請專利範圍第 54 項所述之積層陶瓷電容器，其定格電壓為 100V 以上。



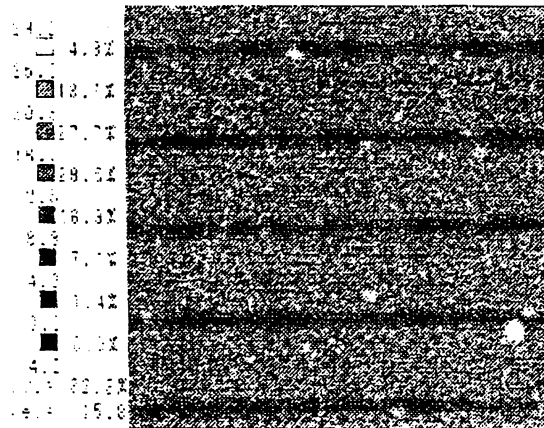
第 1 圖

樣品 9



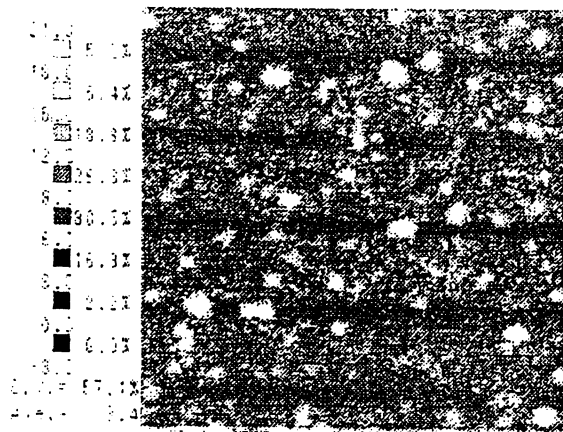
第 2A 圖

樣品 9



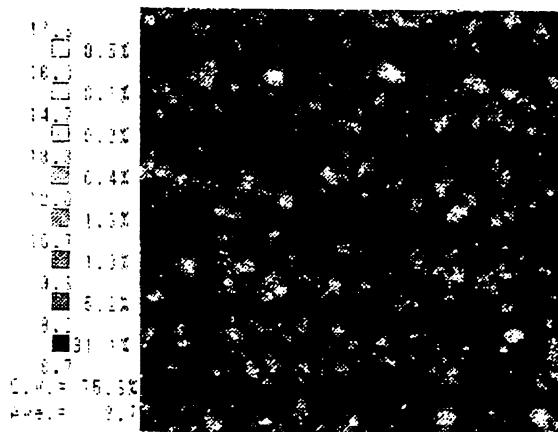
第 2B 圖

樣品 19



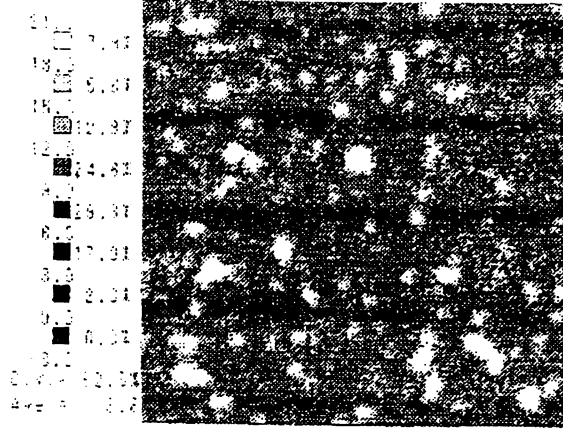
第 3A 圖

樣品 19



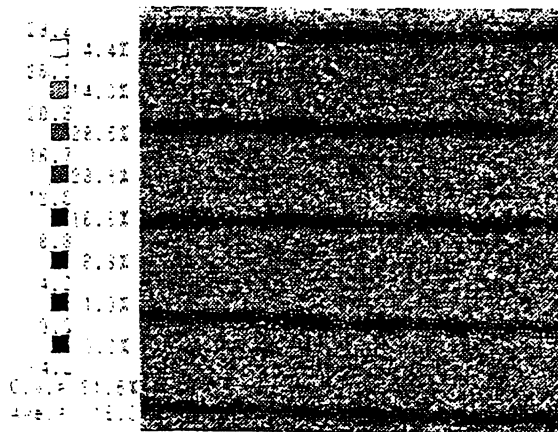
第 3B 圖

樣品 24



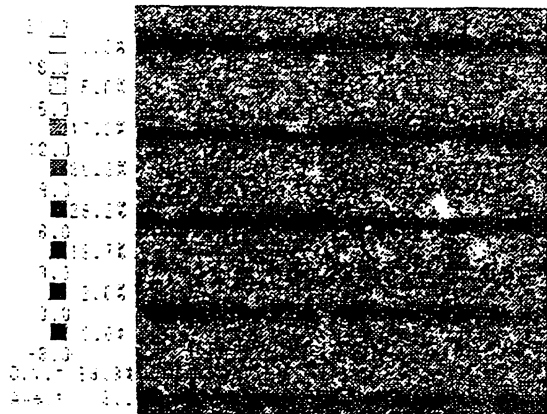
第 4A 圖

樣品 24



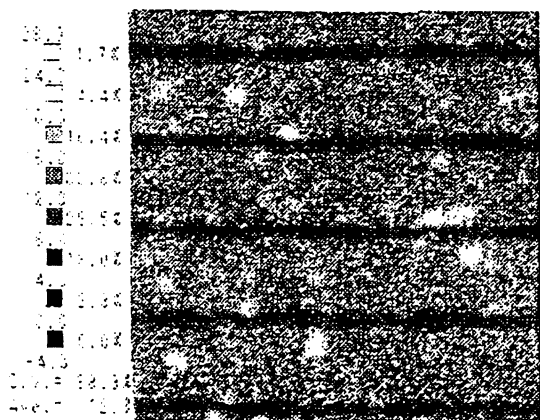
第 4B 圖

樣品 18



第 5A 圖

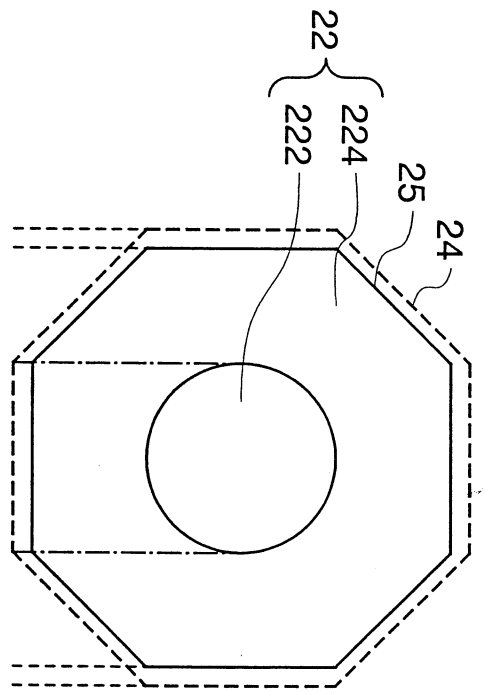
樣品 18



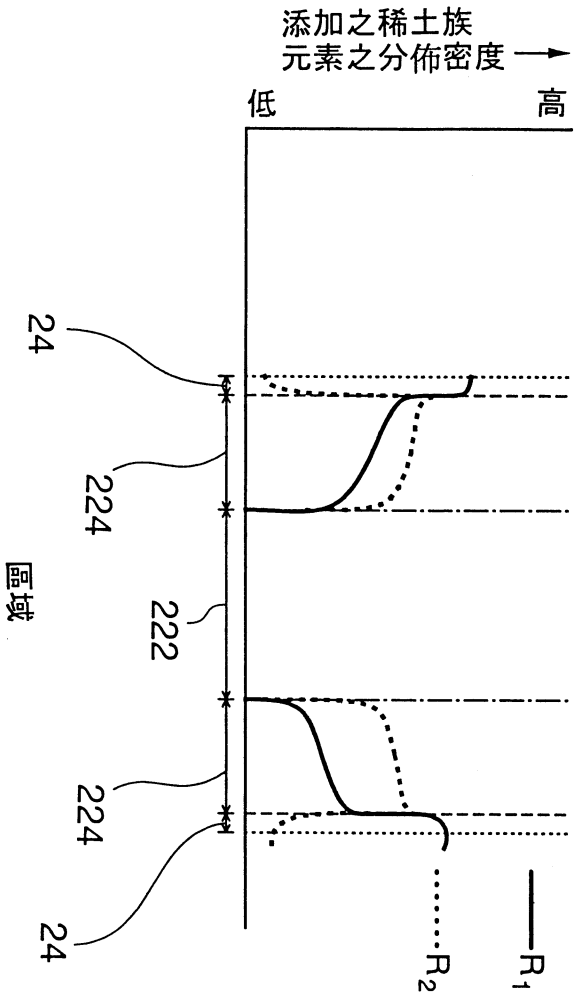
第 5B 圖



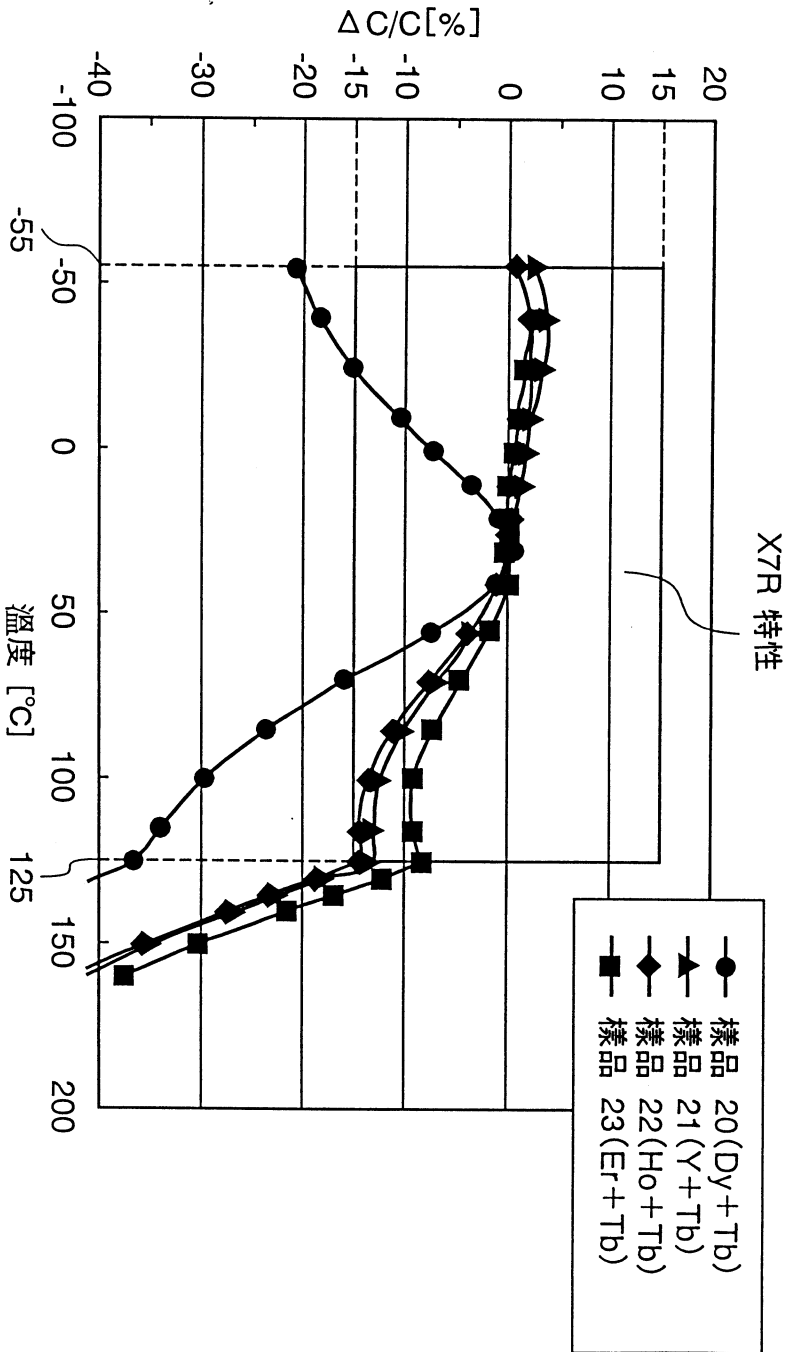
第 6 圖



第 7A 圖



第 7B 圖



第 8 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|------------|-------------|
| 1～積層陶瓷電容器； | 2～介電體層； |
| 3～內部電極層； | 10～電容器元件本體； |
| 4～外部電極。 | |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。