

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-254211

(P2007-254211A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 35/46 (2006.01)</b>	CO4B 35/46 D	4G031
<b>HO1B 3/12 (2006.01)</b>	HO1B 3/12 303	5E001
<b>HO1G 4/12 (2006.01)</b>	HO1G 4/12 358	5G303

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2006-81424 (P2006-81424)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成18年3月23日 (2006.3.23)	(74) 代理人	100097180 弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100099900 弁理士 西出 眞吾
		(74) 代理人	100111419 弁理士 大倉 宏一郎
		(74) 代理人	100117927 弁理士 佐藤 美樹
		(72) 発明者	柳田 みゆき 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子部品、誘電体磁器組成物およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 誘電体層を薄層化しても、比誘電率と容量温度特性とを両立できる誘電体磁器組成物およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 BaTiO<sub>3</sub> を含む主成分と、R1の酸化物（R1は、9配位時のイオン半径が108 pm未満の希土類元素から選ばれる少なくとも1種）を含む第4副成分と、R2の酸化物（R2は、9配位時のイオン半径が108～113 pmの希土類元素から選ばれる少なくとも1種）を含む第5副成分とを含有する誘電体磁器組成物の製造方法であって、主成分原料と、第4および/または第5副成分の原料の一部とを予め反応させ、反応済原料を得る工程と、反応済原料に、残りの第4および第5副成分の原料を添加する工程とを有し、最終的に得られる誘電体磁器組成物中におけるR1のモル数M1とR2のモル数M2の比M1/M2が、 $4 < M1/M2 \leq 100$ である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

チタン酸バリウムを含む主成分と、

R 1 の酸化物（ただし、R 1 は、9 配位時の有効イオン半径が 1 0 8 p m 未満の希土類元素で構成される第 1 元素群から選ばれる少なくとも 1 種）を含む第 4 副成分と、

R 2 の酸化物（ただし、R 2 は、9 配位時の有効イオン半径が 1 0 8 p m ~ 1 1 3 p m の希土類元素で構成される第 2 元素群から選ばれる少なくとも 1 種）を含む第 5 副成分と、を含有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記主成分の原料と、前記誘電体磁器組成物に含有されることとなる前記第 4 副成分の原料の一部および / または前記第 5 副成分の原料の一部と、を予め反応させ、反応済み原料を得る工程と、

前記反応済み原料に、前記誘電体磁器組成物に含有されることとなる残りの前記第 4 副成分および前記第 5 副成分の原料を添加する工程と、を有し、

最終的に得られる前記誘電体磁器組成物中における前記第 5 副成分の R 2 のモル数 M 2 に対する前記第 4 副成分の R 1 のモル数 M 1 の比 ( M 1 / M 2 ) が、 $4 < M 1 / M 2 < 100$  である誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 2】

前記反応済み原料を得る工程が、前記主成分の原料と、前記誘電体磁器組成物に含有されることとなる前記第 4 副成分の原料の一部および / または前記第 5 副成分の原料の一部と、を予め固溶させ、反応済み原料を得る工程である請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 3】

最終的に得られる前記誘電体磁器組成物中における前記第 4 副成分の含有量を、前記主成分 1 0 0 モルに対して、R 1 換算で、0 ~ 1 0 モル（ただし、0 は含まない）とし、

最終的に得られる前記誘電体磁器組成物中における前記第 5 副成分の含有量を、前記主成分 1 0 0 モルに対して、R 2 換算で、0 ~ 2 モル（ただし、0 は含まない）とする請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 4】

前記主成分の原料と予め反応させておく前記第 4 副成分および / または前記第 5 副成分を、前記主成分 1 0 0 モルに対して、R 1 および / または R 2 換算で、0 ~ 0 . 5 モル（ただし、0 および 0 . 5 は含まない）とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 5】

前記第 1 元素群を構成する希土類元素の 9 配位時の有効イオン半径を r 1 とし、前記第 2 元素群を構成する希土類元素の 9 配位時の有効イオン半径を r 2 とした場合に、r 1 と r 2 との比 ( r 2 / r 1 ) が、 $1 . 0 0 7 < r 2 / r 1 < 1 . 0 6$  の関係を満足するように、前記第 1 元素群および前記第 2 元素群が構成されている請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 6】

前記 R 1 が、Y、H o、E r、T m、Y b および L u から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 7】

前記 R 2 が、D y、T b、G d および E u から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

## 【請求項 8】

前記誘電体磁器組成物は、

M g O、C a O、B a O および S r O から選ばれる少なくとも 1 種を含む第 1 副成分と、

S i O<sub>2</sub> を主として含有し、M O（ただし、M は、M g、C a、B a および S r から選ばれる少なくとも 1 種）、L i<sub>2</sub> O および B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> から選ばれる少なくとも 1 種

10

20

30

40

50

を含む第 2 副成分と、

$V_2O_5$ 、 $MoO_3$  および  $WO_3$  から選ばれる少なくとも 1 種を含む第 3 副成分と、をさらに含有し、

前記主成分 100 モルに対する各副成分の比率を、

第 1 副成分：0.1 ~ 5 モル、

第 2 副成分：0.1 ~ 12 モル、

第 3 副成分：0 ~ 0.3 モル（ただし、0 は含まない）、

とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記誘電体磁器組成物は、 $MnO$  および / または  $Cr_2O_3$  を含む第 6 副成分を、  
さらに含有し、

前記主成分 100 モルに対する第 6 副成分の比率を、0.05 ~ 1.0 モルとする請求項 8 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 10】

前記主成分の原料として、平均粒径が 0.05 ~ 0.5  $\mu m$  である原料を使用する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法により製造される誘電体磁器組成物。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有する電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、たとえば積層セラミックコンデンサなどの電子部品の誘電体層などとして用いられる誘電体磁器組成物およびその製造方法と、この誘電体磁器組成物を誘電体層として有する電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品の一例である積層セラミックコンデンサは、たとえば、所定の誘電体磁器組成物からなるセラミックグリーンシートに、所定パターンの内部電極を印刷し、それらを複数枚交互に重ね、その後一体化して得られるグリーンチップを、同時焼成して製造される。積層セラミックコンデンサの内部電極層は、焼成によりセラミック誘電体と一体化されるために、セラミック誘電体と反応しないような材料を選択する必要がある。このため、内部電極層を構成する材料として、従来では白金やパラジウムなどの高価な貴金属を用いることを余儀なくされていた。

【0003】

しかしながら、近年ではニッケルや銅などの安価な卑金属を用いることができる誘電体磁器組成物が開発され、大幅なコストダウンが実現した。

【0004】

また、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化、大容量化が急速に進んでいる。積層セラミックコンデンサを小型、大容量化するためには、一般に誘電体層を薄層化する方法や、誘電体層に含有される誘電体磁器組成物の比誘電率を増加させる方法などがとられている。しかしながら、誘電体層を薄くすると、直流電圧を印加したときに誘電体層にかかる電界が強くなるため、比誘電率の経時変化、すなわち容量の経時変化が著しく大きくなってしまいう問題があった。

【0005】

直流電界下での容量の経時変化を改良するために、誘電体層に含有される誘電体粒子として、小さな平均結晶粒径を有する誘電体粒子を使用する方法が提案されている（たとえば、特許文献 1）。この特許文献 1 には、特定組成を有し、誘電体粒子の平均結晶粒径が

0.45 μm以下である誘電体磁器組成物が開示されている。しかしながら、この文献記載の誘電体磁器組成物では、比誘電率が低すぎるため、小型化、大容量化に対応することは困難であった。

【0006】

また、本出願人は、特許文献2において、希土類元素を9配位時の有効イオン半径の値により、2つのグループに分け、2つのグループのうち、一方のグループに属する元素の添加量と、他方のグループに属する元素の添加量とを、特定の範囲内とし、さらにこれらの添加量の比を特定の範囲内とすることで、比誘電率と、絶縁抵抗(IR)の加速寿命とを、向上させた積層セラミックコンデンサ等の電子部品を開示している。

【0007】

しかしながら、電子部品の小型化が急速に進むにつれ、積層セラミックコンデンサについても、さらなる小型化、大容量化に対応する必要性が生じている。上述したように、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化に対応する方法として、誘電体層を薄層化する方法や比誘電率を向上させる方法が用いられる。誘電体層を薄層化する場合には、比誘電率の経時変化やその他の特性(静電容量の温度特性、IR加速寿命等)を、薄層化前と同等もしくはそれ以上とすることが求められる。したがって、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化に対応するには、諸特性(比誘電率の経時変化、静電容量の温度特性、IR加速寿命等)を維持しつつ誘電体層をさらに薄層化し、かつ、比誘電率を向上させることが要求される。しかしながら、特許文献2の具体的な実施例においては、1層あたりの誘電体層の厚みは3.5 μmであるが、さらに薄層化した場合(たとえば、1.5 μm)には、比誘電率が低下したり、静電容量の温度特性が悪化する場合があった。そのため、誘電体層をさらに薄層化した場合であっても、静電容量の温度特性、IR加速寿命等の特性を良好に保ちつつ、比誘電率を向上させることが求められていた。

【特許文献1】特開平8-124785号公報

【特許文献2】特開2005-29423号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、誘電体層を薄層化した場合であっても、高い比誘電率と良好な静電容量の温度特性とが得られ、信頼性を向上させることができる誘電体磁器組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、このような誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有する積層セラミックコンデンサ等の電子部品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】

【0009】

本発明者等は、希土類元素を9配位時の有効イオン半径により2つのグループに分け、2つのグループのうちいずれか一方または両方から選ばれる元素の酸化物の添加方法を所定のものとするすることで、誘電体層を薄層化した場合であっても、高い比誘電率と、良好な静電容量の温度特性とを実現でき、さらにIR加速寿命等その他の特性も良好にすることができることを見出した。また、本発明者等は、最終的に得られる誘電体磁器組成物中において、上記の2つのグループのうち、一方のグループに属する元素のモル数と、他方のグループに属する元素のモル数との比を特定の範囲内とすることで、上記の効果をさらに大きくできることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法は、

チタン酸バリウムを含む主成分と、

R1の酸化物(ただし、R1は、9配位時の有効イオン半径が108 pm未満の希土類元素で構成される第1元素群から選ばれる少なくとも1種)を含む第4副成分と、

R2の酸化物(ただし、R2は、9配位時の有効イオン半径が108 pm~113 pmの希土類元素で構成される第2元素群から選ばれる少なくとも1種)を含む第5副成分と

10

20

30

40

50

、を含有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記主成分の原料と、前記誘電体磁器組成物に含有されることとなる前記第4副成分の原料の一部および/または前記第5副成分の原料の一部と、を予め反応させ、反応済み原料を得る工程と、

前記反応済み原料に、前記誘電体磁器組成物に含有されることとなる残りの前記第4副成分および前記第5副成分の原料を添加する工程と、を有し、

最終的に得られる前記誘電体磁器組成物中における前記第5副成分のR2のモル数M2に対する前記第4副成分のR1のモル数M1の比(M1/M2)が、 $4 < M1/M2 < 100$ である。

#### 【0011】

本発明においては、9配位時の有効イオン半径の値により希土類元素をR1とR2とに分け、R1の酸化物を含む副成分を第4副成分とし、R2の酸化物を含む副成分を第5副成分とする。そして、前記主成分の原料と、前記第4副成分の原料の一部および/または前記第5副成分の原料の一部とを、予め反応させることにより、少なくとも、前記主成分の粒子の内部に前記第4副成分および/または前記第5副成分を存在させた反応済み原料を得ることができる。

なお、本発明では、得られた前記反応済み原料において、少なくとも、第4副成分および/または第5副成分が主成分の粒子の内部に存在していれば良い。つまり、たとえば、主成分の粒子の内部において、第4副成分および/または第5副成分が偏在していても良いし、均一に存在していても良いし、また、その含有割合が徐々に変化する態様であっても良い。

その後、得られた前記反応済み原料に誘電体磁器組成物に含まれることとなる残りの前記第4副成分および第5副成分を添加し、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における前記第5副成分のR2のモル数M2に対する前記第4副成分のR1のモル数M1の比(M1/M2)を上記の範囲内とする。

上記のようにすることで、比誘電率を向上させ、静電容量の温度特性を良好とすることができ、その結果、誘電体層を薄層化した場合であっても、信頼性を向上させることができる。

#### 【0012】

本発明において、好ましくは、前記主成分の原料と、前記第4副成分の原料の一部および/または前記第5副成分の原料の一部とを、予め固溶させる。このようにすることにより、前記主成分に前記第4副成分および/または前記第5副成分を均一に固溶させることも可能となり、上記の特性をさらに向上させることができる。

#### 【0013】

本発明において、反応とは、固溶、コーティングなどを含めた概念で用い、主成分の内部に第4副成分および/または第5副成分が存在するような状態を作り出すための方法を含む。

#### 【0014】

本発明においては、最終的に得られる前記誘電体磁器組成物中における前記第4副成分の含有量を、前記主成分100モルに対して、R1換算で、好ましくは0~10モル(ただし、0は含まない)とする。前記第4副成分の含有量の下限値として、R1換算で、より好ましくは、0.1モル以上、さらに好ましくは0.2モル以上とする。また、前記第4副成分の含有量の上限値として、R1換算で、より好ましくは、6モル以下、さらに好ましくは5モル以下とする。

また、最終的に得られる前記誘電体磁器組成物中における前記第5副成分の含有量を、前記主成分100モルに対して、R2換算で、好ましくは0~2モル(ただし、0は含まない)、より好ましくは0~1モル(ただし、0は含まない)とする。

#### 【0015】

本発明においては、最終的に得られる誘電体磁器組成物に含有される第4副成分および第5副成分の含有量を上記範囲内とすることにより、比誘電率と、静電容量の温度特性と

10

20

30

40

50

を両立でき、さらにIR加速寿命を良好にすることができる。第4副成分の含有量が少なすぎると、静電容量の温度特性を改善する効果が得られなくなり、一方、第4副成分の含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。また、第5副成分の含有量が少なすぎると、IRおよびIR加速寿命の改善効果が得られなくなり、一方、第5副成分の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。

## 【0016】

本発明において、前記主成分の原料と予め反応させておく前記第4副成分および/または前記第5副成分を、前記主成分100モルに対して、R1および/またはR2換算で、0~0.5モル(ただし、0および0.5は含まない)とすることが好ましく、より好ましくは、0~0.4モル(ただし、0は含まない)とする。

10

## 【0017】

前記主成分の原料と予め反応させる前記第4副成分および/または前記第5副成分の原料の量が多すぎると、焼成後に得られる焼結体の結晶粒径が大きくなり過ぎてしまい、静電容量の温度特性が悪化したり、IR加速寿命が低下してしまう傾向にある。

## 【0018】

本発明において、好ましくは、前記第1元素群を構成する希土類元素の9配位時の有効イオン半径を $r_1$ とし、前記第2元素群を構成する希土類元素の9配位時の有効イオン半径を $r_2$ とした場合に、 $r_1$ と $r_2$ との比( $r_2/r_1$ )が、 $1.007 < r_2/r_1 < 1.06$ の関係を満足するように、前記第1元素群および前記第2元素群が構成されている。

20

## 【0019】

本発明において、好ましくは、前記R1が、Y、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種である。

## 【0020】

本発明において、好ましくは、前記R2が、Dy、Tb、GdおよびEuから選ばれる少なくとも1種である。

## 【0021】

R1およびR2の9配位時の有効イオン半径の比を上記の範囲内とし、R1およびR2を上記の構成とすることで、本発明の効果をより大きくすることができる。

## 【0022】

なお、本明細書に記載の有効イオン半径は、文献「R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976)」に基づく値である。

30

## 【0023】

本発明において、好ましくは、前記誘電体磁器組成物は、MgO、CaO、BaOおよびSrOから選ばれる少なくとも1種を含む第1副成分と

、 $SiO_2$  を主として含有し、MO(ただし、MはMg、Ca、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1種)、 $Li_2O$  および $B_2O_3$  から選ばれる少なくとも1種を含む第2副成分と、

$V_2O_5$ 、 $MoO_3$  および $WO_3$  から選ばれる少なくとも1種を含む第3副成分と、をさらに含有し、

40

前記主成分100モルに対する各副成分の比率を、

第1副成分：0.1~5モル、

第2副成分：0.1~12モル、

第3副成分：0~0.3モル(ただし、0は含まない)、

とする。

## 【0024】

本発明において、好ましくは、前記誘電体磁器組成物は、MnOおよび/または $Cr_2O_3$  を含む第6副成分を、さらに含有し、前記主成分100モルに対する第6副成分の比率を、0.05~1.0モルとする。

50

## 【0025】

本発明においては、前記第4副成分および前記第5副成分とともに、前記第1～第3副成分（より好ましくは、さらに第6副成分）を含有させることにより、静電容量の温度特性を向上させることができ、特に、EIA規格のX7R特性（-55～125、 $C = \pm 15\%$ 以内）を満足させることができる。なお、前記第1～第3、第6副成分の添加時期については、特に限定されないが、前記第1～第3、第6副成分は、前記主成分の原料と前記第4副成分の原料の一部および/または前記第5副成分の原料の一部とを、予め反応させた後の反応済み原料に添加することが好ましい。

## 【0026】

本発明においては、前記主成分の原料として、平均粒径が好ましくは0.05～0.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.1～0.4  $\mu\text{m}$ である原料を使用する。平均粒径が上記範囲内である主成分の原料を使用することにより、焼結後の誘電体粒子の平均結晶粒径を、好ましくは0.1～0.3  $\mu\text{m}$ と微細化することができるため、比誘電率の経時変化を低減することができる。

10

## 【0027】

本発明に係る誘電体磁器組成物は、上記のいずれかに記載の方法で製造される誘電体磁器組成物である。

## 【0028】

本発明に係る電子部品は、上記記載の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有する。電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装（SMD）チップ型電子部品が例示される。

20

## 【発明の効果】

## 【0029】

本発明によると、9配位時の有効イオン半径により希土類元素をR1とR2とに分け、R1の酸化物を含む副成分を第4副成分とし、R2の酸化物を含む副成分を第5副成分とする。そして、前記主成分の原料と、前記第4副成分の原料の一部および/または前記第5副成分の原料の一部とを予め反応させる。その後、反応済み原料に残りの第4副成分および第5副成分を添加し、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における前記第5副成分のR2のモル数M2に対する前記第4副成分のR1のモル数M1の比（ $M1/M2$ ）を上記の範囲内とする。こうすることにより、高い比誘電率と良好な静電容量の温度特性とを両立でき、その他の特性（誘電損失、CR積、IRおよびIR加速寿命）も良好である誘電体磁器組成物およびその製造方法を提供することができる。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0030】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

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。

## 【0031】

積層セラミックコンデンサ1

図1に示すように、本発明の一実施形態に係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と各々導通する一对の外部電極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。

40

## 【0032】

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。一对の外部電極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。

50

## 【0033】

## 誘電体層2

誘電体層2は、以下に示す誘電体磁器組成物を含有する。

本実施形態においては、上記誘電体磁器組成物は、組成式  $Ba_m TiO_{2+m}$  で表され、前記組成式中の  $m$  が、 $0.990 < m < 1.010$  であり、 $Ba$  と  $Ti$  との比が  $0.990 < Ba / Ti < 1.010$  であるチタン酸バリウムを含む主成分と、 $R1$  の酸化物（ただし、 $R1$  は、9配位時の有効イオン半径が  $108 pm$  未満の希土類元素で構成される第1元素群から選ばれる少なくとも1種）を含む第4副成分と、 $R2$  の酸化物（ただし、 $R2$  は、9配位時の有効イオン半径が  $108 pm \sim 113 pm$  の希土類元素で構成される第2元素群から選ばれる少なくとも1種）を含む第5副成分と、その他の副成分とを含有する。

10

## 【0034】

第4副成分は、 $R1$  の酸化物を含有する副成分である。 $R1$  は、第1元素群から選ばれる少なくとも1種であり、第1元素群には、 $Y$  ( $107.5 pm$ )、 $Ho$  ( $107.2 pm$ )、 $Er$  ( $106.2 pm$ )、 $Tm$  ( $105.2 pm$ )、 $Yb$  ( $104.2 pm$ ) および  $Lu$  ( $103.2 pm$ ) が含まれる。これらの中でも、 $Y$ 、 $Yb$ 、 $Er$  が好ましく、 $Y$ 、 $Yb$  がより好ましい。

## 【0035】

第4副成分は、静電容量の温度特性を平坦化させる効果がある。第4副成分の含有量は、 $R1$  換算で、 $0 \sim 10$  モル（ただし、 $0$  は含まない）であることが好ましい。含有量の下限値として、 $R1$  換算で、より好ましくは、 $0.1$  モル以上、さらに好ましくは  $0.2$  モル以上とする。また、含有量の上限値として、 $R1$  換算で、より好ましくは、 $6$  モル以下、さらに好ましくは  $5$  モル以下とする。含有量が少なすぎると、第4副成分の添加効果が得られなくなり、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、焼結性が悪化する傾向にある。

20

## 【0036】

第5副成分は、 $R2$  の酸化物を含有する副成分である。 $R2$  は、第2元素群から選ばれる少なくとも1種であり、第2元素群には、 $Dy$  ( $108.3 pm$ )、 $Tb$  ( $109.5 pm$ )、 $Gd$  ( $110.7 pm$ ) および  $Eu$  ( $112 pm$ ) が含まれる。これらの中でも、 $Tb$ 、 $Gd$ 、 $Eu$  が好ましく、 $Tb$ 、 $Gd$  がより好ましい。

30

## 【0037】

第5副成分は、 $IR$ 、 $IR$  加速寿命を改善する効果がある。第5副成分の含有量は、 $R2$  換算で、 $0 \sim 2$  モル（ただし、 $0$  は含まない）であることが好ましく、より好ましくは  $0 \sim 1$  モル（ただし、 $0$  は含まない）、さらに好ましくは、 $0 \sim 0.5$  モル（ただし、 $0$  は含まない）である。含有量が少なすぎると、 $IR$  および  $IR$  寿命の改善効果が得られなくなり、一方、含有量が多すぎると、容量温度特性が悪化する傾向にある。なお、後に詳述するように、本実施形態の製造方法においては、上記第4副成分の原料の一部および/または上記第5副成分の原料の一部を、主成分の原料と予め反応させる工程を採用している。

## 【0038】

本実施形態では、第4副成分における  $R1$  のモル数  $M1$  と、第5副成分における  $R2$  のモル数  $M2$  との比 ( $M1 / M2$ ) が、 $4 < M1 / M2 < 100$ 、より好ましくは  $4 < M1 / M2 < 80$ 、さらに好ましくは  $4 < M1 / M2 < 40$  である。

40

## 【0039】

本実施形態においては、上記第1元素群を構成する希土類元素の9配位時の有効イオン半径を  $r1$  とし、上記第2元素群を構成する希土類元素の9配位時の有効イオン半径を  $r2$  とした場合に、 $r1$  と  $r2$  との比 ( $r2 / r1$ ) が、 $1.007 < r2 / r1 < 1.06$  の関係を満足するように、前記第1元素群および前記第2元素群が構成されていることが好ましい。たとえば、好ましい組み合わせとして、 $Y$  ( $R1$ ) および  $Gd$  ( $R2$ ) の組み合わせが挙げられる。

50



## 【0040】

本実施形態においては、上記R1の酸化物を含む第4副成分および上記R2の酸化物を含む第5副成分以外の副成分として、以下の第1～第3、第6副成分を、さらに含有することが好ましい。

## 【0041】

すなわち、MgO、CaO、BaOおよびSrOから選ばれる少なくとも1種を含む第1副成分と、SiO<sub>2</sub>を主として含有し、MO（ただし、MはMg、Ca、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1種）、Li<sub>2</sub>OおよびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれる少なくとも1種を含む第2副成分と、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>およびWO<sub>3</sub>から選ばれる少なくとも1種を含む第3副成分と、MnOおよび/またはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む第6副成分と、をさらに含有することが好ましい。

10

## 【0042】

前記主成分に対する上記各副成分の比率は、各酸化物換算で、前記主成分100モルに対し、

第1副成分：0.1～5モル、

第2副成分：0.1～12モル、

第3副成分：0～0.3モル（ただし、0は含まない）、

第6副成分：0.05～1.0モル

であり、好ましくは、

第1副成分：0.2～4モル、

第2副成分：0.5～6モル、

第3副成分：0～0.25モル（ただし、0は含まない）、

第6副成分：0.05～0.4モル

である。

20

## 【0043】

本実施形態においては、誘電体磁器組成物に、R1の酸化物を含有する第4副成分およびR2の酸化物を含有する第5副成分以外に、上記第1～第3、第6副成分を含有させることにより、静電容量の温度特性を向上させることができ、好ましくはEIA規格のX7R特性（-55～125℃、C=±15%以内）を満足させることができる。

## 【0044】

なお、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。

30

## 【0045】

上記各副成分の含有量の限定理由は以下のとおりである。

第1副成分（MgO、CaO、BaOおよびSrO）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ふ。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化すると共に、IR加速寿命が悪化する傾向にある。なお、第1副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

40

## 【0046】

第2副成分は、主成分としてSiO<sub>2</sub>を含み、かつ、MO（ただし、MはMg、Ca、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1種）、Li<sub>2</sub>OおよびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれる少なくとも1種を含む。この第2副成分は、主として焼結助剤として作用する。MO（ただし、MはMg、Ca、BaおよびSrから選ばれる少なくとも1種）は、第1副成分にも含まれるが、SiO<sub>2</sub>との複合酸化物とし、組成式M<sub>x</sub>SiO<sub>2+x</sub>で表される化合物とすることにより、融点を低くすることができる。そして、融点を低くすることができるため、主成分に対する反応性を向上させることができる。なお、上記MOとして、たとえば、BaOおよびCaOを使用した場合には、上記複合酸化物は、組成式（Ba, Ca）<sub>x</sub>SiO<sub>2+x</sub>で表される化合物とすることが好ましい。組成式（Ba

50

, Ca)  $x$  SiO<sub>2</sub> +  $x$  における  $x$  は、好ましくは 0.8 ~ 1.2 であり、より好ましくは 0.9 ~ 1.1 である。 $x$  が小さすぎると、すなわち SiO<sub>2</sub> が多すぎると、主成分の Ba<sub>m</sub> TiO<sub>2</sub> +  $m$  と反応して誘電体特性を悪化させてしまう。一方、 $x$  が大きすぎると、融点が高くなって焼結性を悪化させるため、好ましくない。

#### 【0047】

第3副成分 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub> および WO<sub>3</sub>) 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 加速寿命を向上させる効果とを示す。第3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。なお、第3副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

10

#### 【0048】

第6副成分 (MnO および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は、キュリー温度を高温側にシフトさせるほか、静電容量の温度特性の平坦化、絶縁抵抗 (IR) の向上、破壊電圧の向上、焼成温度を低下させる、などの効果を有する。

#### 【0049】

誘電体磁器組成物に含まれる誘電体粒子の平均結晶粒径は、特に限定されないが、好ましくは 0.1 ~ 0.3 μm である。平均結晶粒径が、小さすぎると、比誘電率が低くなってしまいう傾向にあり、大きすぎると、比誘電率の経時変化が大きくなってしまいう傾向にある。誘電体粒子の平均結晶粒径は、たとえば、誘電体粒子の SEM 像より、誘電体粒子の形状を球と仮定して平均粒子径を測定するコード法により測定することができる。

20

#### 【0050】

誘電体層2の厚みは、特に限定されないが、一層あたり 10 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは 6 μm 以下、さらに好ましくは 4.5 μm 以下である。厚さの下限は、特に限定されないが、たとえば 0.5 μm 程度である。

#### 【0051】

誘電体層2の積層数は、特に限定されないが、20 以上であることが好ましく、より好ましくは 50 以上、特に好ましくは、100 以上である。積層数の上限は、特に限定されないが、たとえば 2000 程度である。

#### 【0052】

##### 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、比較的安価な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 から選ばれる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3の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.1 ~ 3 μm、特に 0.2 ~ 2.0 μm 程度であることが好ましい。

30

#### 【0053】

##### 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4の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、10 ~ 50 μm 程度であることが好ましい。

40

#### 【0054】

##### 積層セラミックコンデンサの製造方法

本実施形態の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塗布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。

#### 【0055】

50

まず、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体磁器組成物粉末を調製する。

本実施形態においては、上記誘電体磁器組成物粉末の調製は、次のように行う。まず、上記主成分の原料と、上記第4副成分の原料の一部および/または上記第5副成分の原料の一部(誘電体磁器組成物に含有されることとなる第4副成分および第5副成分のうち、一部に相当する原料)とを、予め反応、好ましくは固溶させ、反応済み原料を得る(副成分の前添加工程)。次いで、この反応済み原料に、残りの第4副成分の原料および第5副成分の原料(誘電体磁器組成物を構成することとなる第4副成分および第5副成分のうち、残りの原料)と、上記第1~第3、第6副成分の原料とを添加する(副成分の後添加工程)。その後、必要に応じて仮焼きすることにより、誘電体磁器組成物粉末は調製される。

10

#### 【0056】

上記主成分の原料としては、上述の  $Ba_m TiO_{2+m}$  の粉末あるいは、焼成により  $Ba_m TiO_{2+m}$  となる化合物の粉末が使用でき、主成分の原料の平均粒径は、好ましくは  $0.05 \sim 0.5 \mu m$ 、より好ましくは  $0.1 \sim 0.4 \mu m$  である。主成分の原料の平均粒径が大きすぎると、焼結後の誘電体粒子の平均結晶粒径が大きくなりすぎてしまい、温度特性が悪化したり、絶縁抵抗(IR)が低下してしまう傾向にある。一方、平均粒径が小さすぎると、主成分原料へのR1および/またはR2の酸化物の固溶が不均一となる傾向にある。なお、本実施形態において、平均粒径は、体積基準累積50%径(D50径)を意味し、レーザー回折法などの光散乱を利用した方法により測定することができる。

20

#### 【0057】

上記主成分の原料と、予め反応させる副成分の原料としては、上述のR1またはR2の酸化物や、焼成によりR1またはR2の酸化物となる種々の化合物を使用することができる。たとえば、R1の酸化物の一部を予め反応させても良いし、R2の酸化物の一部を予め反応させても良いし、また、R1の酸化物の一部およびR2の酸化物の一部を予め反応させても良い。R1またはR2の酸化物や、焼成によりR1またはR2の酸化物となる化合物としては、平均粒径が  $0.01 \sim 0.1 \mu m$  程度の粉末状の原料あるいは、以下に例示するゾル状の原料などが使用できる。

#### 【0058】

ゾル状の原料としては、特に限定されず、たとえば、水酸化物ゾルや酸化物ゾルなどが挙げられる。また、ゾル状の原料のゾル粒径は、通常  $1 \sim 100 nm$  程度であり、溶媒としては、水、あるいは、メタノールやエタノールなどのアルコール類、キシレンやトルエンなどの芳香族溶媒、メチルエチルケトンなどのケトン類などの有機系溶媒が例示される。

30

#### 【0059】

上記焼成によりR1またはR2の酸化物となる化合物としては特に限定されないが、R1またはR2のアルコキシド、R1またはR2の無機酸塩などが例示される。R1またはR2のアルコキシドとしては、特に限定されないが、たとえば、 $CH_3OM$ 、 $C_2H_5OM$ 、 $n-C_3H_7OM$ 、 $i-C_3H_7OM$  (Mは、R1またはR2)などが挙げられる。また、R1またはR2の無機酸塩としては、特に限定されないが、たとえば、塩化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩などが挙げられる。

40

#### 【0060】

主成分の原料と予め反応させる第4副成分および/または第5副成分の原料は、前記主成分100モルに対して、R1および/またはR2換算で、 $0 \sim 0.5$ モル(ただし、 $0$ および $0.5$ は含まない)とすることが好ましく、より好ましくは $0 \sim 0.4$ モル、さらに好ましくは、 $0 \sim 0.25$ モルとする。

#### 【0061】

主成分の原料と予め反応させる第4副成分および/または第5副成分の原料の量が多すぎると、焼成後に得られる焼結体の結晶粒径が大きくなり過ぎてしまい、静電容量の温度特性が悪化したり、IRが低下してしまう傾向にある。

50

## 【0062】

上記主成分の原料と、上記第4副成分の原料の一部および/または上記第5副成分の原料の一部とを、予め反応させて反応済み原料を得る方法としては、主成分の原料と上記副成分の原料とを、溶媒などを使用して混合し、溶媒を蒸発させて、仮焼きする方法や、混合溶液に沈殿剤などを加え、上記副成分を主成分上に析出させ、仮焼きする方法などが挙げられる。なお、仮焼きする際の温度は、好ましくは500～700程度である。

## 【0063】

次いで、得られた反応済み原料に、残りの第4副成分および第5副成分の原料(誘電体磁器組成物を構成することとなる第4副成分および第5副成分のうち、残りの原料)と、上記第1～第3、第6副成分の原料とを添加して、その後、混合して、必要に応じて仮焼きすることにより、誘電体磁器組成物粉末を得る。残りの第4副成分および第5副成分の原料、第1～第3、第6副成分の原料としては、上記した酸化物やその混合物、複合酸化物や、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が使用できる。

10

## 【0064】

次いで、得られた誘電体磁器組成物粉末を用いて誘電体層用ペーストを製造する。誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物粉末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。

## 【0065】

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。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

20

## 【0066】

また、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

## 【0067】

内部電極層用ペーストは、上記した各種導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。

30

## 【0068】

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。

## 【0069】

上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、たとえば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選ばれる添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

40

## 【0070】

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。

## 【0071】

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積層体とし、所定のサイズに切断して、グリーンチップとする。

## 【0072】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは5～300/時間、より好ましくは10～100/時間、保持温度を

50

好ましくは180～400、より好ましくは200～300、温度保持時間を好ましくは0.5～24時間、より好ましくは5～20時間とする。また、脱バインダ雰囲気は、空气中とすることが好ましい。

【0073】

次いで、脱バインダ処理を施したグリーンチップを焼成する。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、 $10^{-14}$ ～ $10^{-9}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が上記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

10

【0074】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは1000～1400、より好ましくは1100～1350である。保持温度が上記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量温度特性の悪化、誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなる。

【0075】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは100～900/時間、より好ましくは200～900/時間、温度保持時間を好ましくは0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を好ましくは50～500/時間、より好ましくは200～300/時間とする。また、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば、 $N_2$ と $H_2$ との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

20

【0076】

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。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0077】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-8}$ 気圧以上、特に $10^{-7}$ ～ $10^{-4}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

30

【0078】

アニールの際の保持温度は、1200以下、特に500～1200とすることが好ましい。保持温度が上記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となるので、IRが低く、また、IR加速寿命が短くなりやすい。一方、保持温度が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化して容量が低下するだけでなく、内部電極層が誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性の悪化、IRの低下、IR加速寿命の低下が生じやすくなる。

【0079】

これ以外のアニール条件としては、昇温速度を好ましくは100～900/時間、より好ましくは200～900/時間、温度保持時間を好ましくは0.5～12時間、より好ましくは1～10時間、冷却速度を好ましくは50～600/時間、より好ましくは100～300/時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、加湿した $N_2$ ガス等を用いることが好ましい。

40

【0080】

上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、 $N_2$ ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5～75程度が好ましい。

【0081】

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。

【0082】

50

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塗布して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿した $N_2$ と $H_2$ との混合ガス中で600～800にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。

【0083】

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。

【0084】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明は、上述した実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。

【0085】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

【実施例】

【0086】

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。

【0087】

実施例1

まず、主成分の原料として、平均粒径 $0.30\mu m$ の $BaTiO_3$ 粉末を準備し、予め反応させる原料(前添加原料)として、第4副成分である $Y_2O_3$ 粉末を準備した。次いで、準備した $BaTiO_3$ 粉末と、 $Y_2O_3$ 粉末の一部とをボールミルにより湿式混合粉碎してスラリー化し、このスラリーを乾燥後、仮焼・粉碎して、反応済み原料を得た。なお、仮焼き条件は、昇温速度： $200$  / 時間、保持温度： $500$ 、温度保持時間： $2$ 時間、雰囲気：空気中とした。また、予め反応させた $Y_2O_3$ 量は、主成分 $100$ モルに対して、 $Y$ 原子換算(本願明細書の実施例、比較例および参考例において、以下同じ)で、 $0.02$ モルとした。すなわち、 $Y_2O_3$ 換算では、 $0.01$ モルとした。

【0088】

次いで、得られた反応済み原料に添加する原料(後添加原料)として、 $Y_2O_3$ (第4副成分)および $Gd_2O_3$ (第5副成分)を使用し、 $Y_2O_3$ の添加量を、 $Y$ 原子換算で $0.58$ モル( $Y_2O_3$ 換算の添加量は $0.29$ モル)、 $Gd_2O_3$ の添加量を、 $Gd$ 原子換算で $0.06$ モル( $Gd_2O_3$ 換算の添加量は $0.03$ モル)とした。また、得られた反応済み原料に添加する第1～3、6副成分の原料および各副成分の添加量は、以下の通りとした。すなわち、 $MgO$ (第1副成分)を $1.0$ モル、 $(Ba, Ca)SiO_3$ (第2副成分)を $0.875$ モル、 $V_2O_5$ (第3副成分)を $0.044$ モル、 $MnO$ (第6副成分)を $0.1$ モルとした。上記の副成分の原料を添加した反応済み原料をボールミルにより湿式混合粉碎してスラリー化し、このスラリーを乾燥後、仮焼・粉碎することにより誘電体磁器組成物粉末を得た。なお、各副成分の添加量は、主成分 $100$ モルに対する、各酸化物換算での添加量である(ただし、 $Y_2O_3$ は、 $Y$ 原子換算の添加量とし、 $Gd_2O_3$ は、 $Gd$ 原子換算の添加量とした)。

【0089】

なお、実施例1において、予め反応させた(前添加) $Y_2O_3$ 量および反応済み原料に添加した(後添加) $Y_2O_3$ 量の合計量は、最終的に得られる誘電体磁器組成物に含有される $Y_2O_3$ 量となり、反応済み原料に添加した $Gd_2O_3$ 量は、最終的に得られる誘電体磁器組成物に含有される $Gd_2O_3$ 量となる。すなわち、実施例

1において、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における第4副成分のR1のモル数M1（前添加0.02モル+後添加0.58モル=0.6モル）と、第5副成分のR2のモル数M2（0.06モル）との比M1/M2は、10である。

【0090】

上記にて得られた誘電体磁器組成物粉末100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、酢酸エチル100重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、トルエン4重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

【0091】

次に、Ni粒子44.6重量部と、テルピネオール52重量部と、エチルセルロース3重量部と、ベンゾトリアゾール0.4重量部とを、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極層用ペーストを得た。 10

【0092】

これらのペーストを用い、以下のようにして、図1に示される積層セラミックチップコンデンサ1を製造した。

【0093】

まず、得られた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、グリーン積層体を得た。次いで、グリーン積層体を所定サイズに切断してグリーンチップとし、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て、積層セラミック焼成体を得た。 20

【0094】

脱バインダ処理条件は、昇温速度：32.5 / 時間、保持温度：260、温度保持時間：8時間、雰囲気：空気中とした。

焼成条件は、昇温速度：200 / 時間、保持温度：1260~1280、温度保持時間：2時間、冷却速度：200 / 時間、雰囲気ガス：加湿したN<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 混合ガス（酸素分圧：10<sup>-1.2</sup>気圧）とした。

アニール条件は、昇温速度：200 / 時間、保持温度：1050、温度保持時間：2時間、冷却速度：200 / 時間、雰囲気ガス：加湿したN<sub>2</sub> ガス（酸素分圧：10<sup>-5</sup>気圧）とした。 30

なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を20としたウェッターを用いた。

【0095】

次いで、得られた積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨した後、外部電極としてIn-Ga合金を塗布し、図1に示す実施例1の積層セラミックコンデンサの試料を得た。

【0096】

得られたコンデンサ試料のサイズは、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とし、1層あたりの誘電体層の厚み（層間厚み）は3.5μm、内部電極層の厚みは1.2μmとした。次いで、得られたコンデンサ試料について、以下に示す方法により、誘電体粒子の平均結晶粒径、比誘電率、誘電損失tanδ、絶縁抵抗IR、CR積、静電容量の温度特性およびIR加速寿命の評価を行った。また、BaTiO<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを反応させた上記反応済み原料について、XPS測定を行った結果、Ba、Ti、Yの各元素が、粒子内部に均一に分布していることが確認できた。 40

【0097】

誘電体粒子の平均結晶粒径

誘電体粒子の平均結晶粒径の測定方法としては、まず、得られたコンデンサ試料を内部電極に垂直な面で切断し、その切断面を研磨した。そして、その研磨面にケミカルエッチングもしくはサーマルエッチングを施し、その後、走査型電子顕微鏡（SEM）により観 50

察を行い、コード法により誘電体粒子の形状を球と仮定して算出した。結果を表1に示す。

【0098】

比誘電率

コンデンサ試料に対し、基準温度20において、デジタルLCRメータ（横河電機（株）製 YHP4274A）にて、周波数120Hz，入力信号レベル（測定電圧）0.5Vrms/μmの条件下で、静電容量Cを測定した。そして、得られた静電容量、積層セラミックコンデンサの誘電体厚みおよび内部電極同士の重なり面積から、比誘電率（単位なし）を算出した。比誘電率は、高いほど好ましい。結果を表1に示す。

【0099】

誘電損失tan

コンデンサ試料に対し、基準温度20において、デジタルLCRメータ（横河電機（株）製 YHP4274A）にて、周波数120Hz，入力信号レベル（測定電圧）0.5Vrms/μmの条件下で、誘電損失tanを測定した。誘電損失は、小さいほど好ましい。結果を表1に示す。

【0100】

絶縁抵抗IR

コンデンサ試料に対し、絶縁抵抗計（アドバンテスト社製R8340A）を用いて、20において4V/μmの直流電圧を、コンデンサ試料に1分間印加した後の絶縁抵抗IRを測定した。絶縁抵抗IRは、大きいほど好ましい。結果を表1に示す。

【0101】

CR積

CR積は、上記にて測定した静電容量C（単位はμF）と、絶縁抵抗IR（単位はM）との積を求めることにより測定した。CR積は、大きいほど好ましい。結果を表1に示す。

【0102】

静電容量の温度特性

コンデンサ試料に対し、-55～125における静電容量を測定し、静電容量の変化率Cを算出し、EIA規格のX7R特性を満足するか否かについて評価した。すなわち、-55～125において、変化率Cが、±15%以内であるか否かを評価した。結果を表1に示す。なお、表1中、X7R特性を満足した試料は「○」とし、満足しなかった試料は「×」とした。

【0103】

IR加速寿命

コンデンサ試料に対し、180にて12V/μmの電界下で加速試験を行い、絶縁抵抗IRが $10^8$ 以下になるまでの時間（単位は時間）を算出した。IR加速寿命は、長いほうが好ましい。結果を表1に示す。

【0104】

実施例2～4、比較例1および2、参考例1

主成分原料と予め反応させる $Y_2O_3$ （第4副成分）の量および反応済み原料に添加する $Y_2O_3$ （第4副成分）の量を、Y原子換算で、表1に示す量とした以外は、実施例1と同様にして、実施例2～4、比較例1および2、参考例1のコンデンサ試料を得た。すなわち、比較例1では、主成分原料と、 $Y_2O_3$ とを予め反応させず、直接、主成分原料と第1～第6副成分の原料とを混合した。また、比較例2では、主成分原料と、予め反応させる $Y_2O_3$ の量を、Y原子換算で、0.60モル（ $Y_2O_3$ 換算では0.30モル）として反応済み原料を得て、得られた反応済み原料に対して、第4副成分（ $Y_2O_3$ ）を添加することなく、第1～3、5、6副成分のみを添加した。すなわち、比較例2では、予め反応させる原料を、第4副成分の一部ではなく全部とした。得られた実施例2～4、比較例1および2、参考例1のコンデンサ試料について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50



【 0 1 0 5 】

【 表 1 】

表1

	副成分						焼結体 結晶粒径 [μm]	比誘電率 ε	tan δ [%]	IR [Ω・m]	CR積 [μF・MΩ]	X7R 特性	IR 寿命 [h]
	前添加		後添加		R1とR2との モル比								
	第4(R1)	第4(R1)	第4(R1)	第5(R2)	M1/M2								
	Y [mol]	Y [mol]	Gd [mol]										
比較例1	0	0.60	0.06		10	0.39	2650	3.9	1.0E+11	2340	x	6	
実施例1	0.02	0.58	0.06		10	0.37	3400	7.3	1.2E+11	3610	○	12	
実施例2	0.05	0.55	0.06		10	0.35	4100	9.6	1.3E+11	4790	○	17	
実施例3	0.10	0.50	0.06		10	0.35	4300	9.7	1.5E+11	5710	○	25	
実施例4	0.25	0.35	0.06		10	0.34	4320	10.0	1.4E+11	5350	○	20	
参考例1	0.50	0.10	0.06		10	0.37	3630	11.5	8.5E+10	2730	x	16	
比較例2	0.60	0	0.06		10	0.48	5200	15.2	8.8E+09	405	x	6	

主成分(BaTiO<sub>3</sub>)100molに対し、

第1副成分:MgO 1.0mol

第2副成分:(Ba, Ca)SiO<sub>3</sub> 0.875mol

第3副成分:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.044mol

第6副成分:MnO 0.1mol

主成分の原料の平均粒径:0.30μm

誘電体層の1層あたりの厚み(層間厚み) = 3.5μm

表中、「mE+n」は「m × 10<sup>+n</sup>」を意味する

10

20

30

40

【 0 1 0 6 】

評価 1

表1より、主成分と予め反応させる第4副成分(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の量を、Y原子換算での本発明の好ましい範囲内とし、その後、得られた反応済み原料に残りの第4副成分(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および第5副成分(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加した実施例1~4のコンデンサ試料においては、いずれも比誘電率が高く、静電容量の温度特性が良好で、かつ、その他の電気

50

特性（誘電損失  $\tan \delta$ 、絶縁抵抗  $I R$ 、 $C R$ 積および  $I R$ 加速寿命）も良好となることが確認できた。

一方、主成分と  $Y_2 O_3$  とを予め反応させなかった比較例 1 では、比誘電率が 2.650 と低くなってしまい、小型・大容量化への対応が困難であることが確認できた。なお、比較例 1 は、特許文献 2（特開 2005-29423 号公報）の実施例の試料に相当する。

また、主成分と予め反応させる  $Y_2 O_3$  の量を、 $Y$  原子換算で、0.60 モル（ $Y_2 O_3$  換算では 0.30 モル）とし、その後、得られた反応済み原料には、 $Y_2 O_3$  を添加しなかった比較例 2 では、焼結後の誘電体粒子の平均結晶粒径が  $0.48 \mu m$  と大きくなってしまい、誘電損失、 $I R$ 、 $C R$ 積、静電容量の温度特性および  $I R$ 加速寿命に劣ることが確認できた。 10

さらに、主成分と予め反応させる  $Y_2 O_3$  の量を、 $Y$  原子換算での本発明の好ましい範囲外である 0.50 モルとした参考例 1 では、 $I R$ 、 $C R$ 積および静電容量の温度特性に劣る結果となった。

#### 【0107】

以上の結果から、実施例 1～4 と比較例 1 および 2 とを比較すると、主成分と第 4 副成分（ $Y_2 O_3$ ）の一部とを予め反応させることにより、その他の電気特性（誘電損失  $\tan \delta$ 、絶縁抵抗  $I R$ 、 $C R$ 積および  $I R$ 加速寿命）を良好に保ちつつ、高い比誘電率および良好な静電容量の温度特性を実現できることが確認できた。また、実施例 1～4 と参考例 1 とを比較すると、主成分と第 4 副成分（ $Y_2 O_3$ ）の一部とを予め反応させ、反 20  
応済み原料を製造する際には、第 4 副成分（ $Y_2 O_3$ ）の量を、 $Y$  原子換算で、上述した本発明の好ましい範囲内とすることが好ましいことが確認できた。

#### 【0108】

##### 実施例 5～8、比較例 3、参考例 2

主成分原料と予め反応させる原料として、 $Y_2 O_3$ （第 4 副成分）の代わりに  $Y b_2 O_3$ （第 4 副成分）を使用し、主成分原料と予め反応させる  $Y b_2 O_3$ （第 4 副成分）の量および反応済み原料に添加する  $Y_2 O_3$ （第 4 副成分）の量を、 $R 1$ 換算で、表 2 に示す量とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5～8、比較例 3、参考例 2 のコンデンサ試料を得た。

また、表 2 において、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における第 4 副成分の  $R 1$  30  
のモル数  $M 1$  と、第 5 副成分の  $R 2$  のモル数  $M 2$  との比  $M 1 / M 2$  は、1.0 であった。得られた各コンデンサ試料について、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。なお、 $Y b_2 O_3$  の添加量は、 $Y_2 O_3$  と同様に、 $Y b$  原子換算で表した。

#### 【0109】

【表 2】

表2	副成分						焼結体 結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon$	tan $\delta$ [%]	IR [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]	CR積 [ $\mu\text{F} \cdot \text{M}\Omega$ ]	X7R 特性	IR 寿命 [h]
	前添加		後添加		R1とR2との モル比								
	第4(R1) Yb [mol]	第4(R1) Y [mol]	第5(R2) Gd [mol]	M1/M2									
実施例5	0.02	0.58	0.06	10		0.38	3620	7.3	1.2E+11	3850	○	7	
実施例6	0.05	0.55	0.06	10		0.36	4350	9.6	1.3E+11	5000	○	14	
実施例7	0.10	0.50	0.06	10		0.35	4210	9.7	1.5E+11	5590	○	14	
実施例8	0.25	0.35	0.06	10		0.35	4070	10.0	1.4E+11	5050	○	21	
参考例2	0.50	0.10	0.06	10		0.35	3760	11.5	8.5E+10	2830	×	10	
比較例3	0.60	0	0.06	10		0.52	4820	16.2	7.9E+09	340	×	3	

主成分(BaTiO<sub>3</sub>)100molに対して、

第1副成分: MgO 1.0mol

第2副成分: (Ba, Ca)SiO<sub>3</sub> 0.875mol

第3副成分: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.044mol

第6副成分: MnO 0.1mol

主成分の原料の平均粒径: 0.30 $\mu\text{m}$

誘電体層の1層あたりの厚み(層間厚み) = 3.5 $\mu\text{m}$

表中、「mE+n」は「 $m \times 10^{+n}$ 」を意味する

10

20

30

40

【0110】

評価2

表2より、主成分原料と予め反応させる副成分原料として、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (第4副成分)の代わりにYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (第4副成分)を使用した場合においても、同様の傾向であることが確認できた。

【0111】

実施例9、10、比較例4、5

50

主成分原料と予め反応させる副成分の原料として、 $Y_2 O_3$ （第4副成分）の代わりに $Tb_2 O_3$ （第5副成分）を使用し、主成分原料と予め反応させる $Tb_2 O_3$ （第5副成分）の量および反応済み原料に添加する $Y_2 O_3$ （第4副成分）の量を、R1およびR2換算で、表3に示す量とした以外は、実施例1と同様にして、実施例9および10、比較例4および5のコンデンサ試料を得た。

また、表3において、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における第4副成分のR1のモル数M1と、第5副成分のR2のモル数M2との比M1/M2は、実施例9および10が本発明の範囲内であり、比較例4および5においては、本発明の範囲外とした。得られた各コンデンサ試料について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表3に示す。なお、 $Tb_2 O_3$ の添加量は、 $Y_2 O_3$ と同様に、Tb原子換算で表した。

【0112】

【表 3】

表3	副成分					焼結体 結晶粒径 [μm]	比誘電率 ε	tan δ [%]	IR [Ω・m]	CR積 [μF・MΩ]	X7R 特性	IR 寿命 [h]
	前添加		後添加									
	第5(R2)	第4(R1)	第5(R2)	Y	Gd							
実施例9	Tb [mol]	0.02	0.58	0.06	0.06	0.35	4600	8.4	1.4E+11	5700	○	13
実施例10		0.05	0.55	0.06	0.06	0.36	4250	10.0	1.4E+11	5270	○	15
比較例4		0.50	0.10	0.06	0.06	0.34	4500	11.2	8.9E+10	3540	×	12
比較例5		0.60	0	0.06	0.06	0.57	5200	17.0	8.0E+10	3680	×	8

主成分(BaTiO<sub>3</sub>)100molに対し、

第1副成分:MgO 1.0mol

第2副成分:(Ba, Ca)SiO<sub>3</sub> 0.875mol

第3副成分:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.044mol

第6副成分:MnO 0.1mol

主成分の原料の平均粒径:0.30μm

誘電体層の1層あたりの厚み(層間厚み) = 3.5μm

表中、「mE+nJ」は「m × 10<sup>+n</sup>」を意味する

10

20

30

40

【0113】

評価3

表3より、次のことが確認できる。すなわち、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (第4副成分)の代わりにTb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (第5副成分)を使用した場合であっても、同様の傾向であることが確認できる。

【0114】

実施例13 ~ 15

50

反応済み原料に添加する第5副成分の原料として、 $Gd_2O_3$  の代わりに  $Dy_2O_3$  (実施例13)、 $Tb_2O_3$  (実施例14)、 $Eu_2O_3$  (実施例15) を使用し、これらの添加量を、R2換算で、表4に示す量とした以外は、実施例2と同様にして、実施例13～15のコンデンサ試料を得た。実施例13～15のすべての場合において、予め反応させる副成分として  $Y_2O_3$  (第4副成分) を使用した。

また、表4において、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における第4副成分のR1のモル数M1と、第5副成分のR2のモル数M2との比M1/M2は、1.0であった。得られた各コンデンサ試料について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表4に示す。なお、 $Gd_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Tb_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$  の添加量は、それぞれの原子換算で表した。

【0115】

【表 4】

	副成分					焼結体 結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon$	$\tan \delta$ [%]	IR [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]	CR積 [ $\mu\text{F} \cdot \text{M}\Omega$ ]	X7R 特性	IR 寿命 [h]
	前添加		後添加									
	第4(R1) Y [mol]	第4(R1) Y [mol]	第5(R2) R2 [mol]	R1とR2との モル比 M1/M2								
実施例2	0.05	0.55	Gd:0.06	10		0.35	4100	9.6	1.3E+11	4790	○	17
実施例13	0.05	0.55	Dy:0.06	10		0.36	4050	9.4	1.4E+11	5020	○	15
実施例14	0.05	0.55	Tb:0.06	10		0.34	4180	9.7	1.5E+11	5550	○	18
実施例15	0.05	0.55	Eu:0.06	10		0.35	4200	9.5	1.3E+11	4830	○	17

主成分(BaTiO<sub>3</sub>)100molに対し、

第1副成分: MgO 1.0mol

第2副成分: (Ba, Ca)SiO<sub>3</sub> 0.875mol

第3副成分: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.044mol

第6副成分: MnO 0.1mol

主成分の原料の平均粒径: 0.30  $\mu\text{m}$

誘電体層の1層あたりの厚み(層間厚み) = 3.5  $\mu\text{m}$

表中、「mE+n」は「 $\text{m} \times 10^{+n}$ 」を意味する

【0116】

評価 4

表 4 より、反応済み原料に添加する第 5 副成分の原料として、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の代わりに、上記の希土類酸化物を使用した場合においても、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合と同様の結果が得られた。

【0117】

実施例 16 ~ 19、比較例 6 ~ 9

10

20

30

40

50

本実施例においては、最終的に得られる誘電体磁器組成物中に第5副成分を含有させた場合の本発明の効果を検討した。また、主成分の原料の平均粒径および各副成分の添加量を変えた場合における本発明の効果も検討した。

すなわち、実施例16～19では、主成分の原料と予め反応させる原料として、 $Y_2O_3$ （第4副成分）を使用し、反応済み原料に添加する原料として、 $Y_2O_3$ （第4副成分）および $Eu_2O_3$ （第5副成分）を使用した。また、比較例6～9では、反応済み原料に添加する原料として、 $Y_2O_3$ （第4副成分）を使用した。第4副成分および第5副成分の添加量は、R1およびR2換算で、表5に示す量とした。

なお、主成分の原料としては、平均粒子径が $0.35\mu m$ である $BaTiO_3$ を使用し、第1～3、6副成分の添加量は、以下に示す通りとした。すなわち、 $MgO$ （第1副成分）を1.2モル、 $(Ba, Ca)SiO_3$ （第2副成分）を0.875モル、 $V_2O_5$ （第3副成分）を0.033モル、 $MnO$ （第6副成分）を0.1モルとした。

上記の主成分および第1～6副成分の原料を使用して、実施例1と同様の処理を行い、誘電体磁器組成物粉末を作製し、さらに実施例16～19、比較例6～9のコンデンサ試料を得た。

また、表5において、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における第4副成分のR1のモル数M1と、第5副成分のR2のモル数M2との比 $M1/M2$ は、13.3であった。得られた各コンデンサ試料について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表5に示す。

【0118】

10

20



【表 5】

表5	副成分						焼結体 結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon$	tan $\delta$ [%]	IR [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]	CR積 [ $\mu\text{F} \cdot \text{M}\Omega$ ]	X7R 特性	IR 寿命 [h]
	前添加		後添加		R1とR2との モル比								
	第4(R1)	第4(R1)	第5(R2)	第5(R2)	M1/M2								
	Y [mol]	Y [mol]	Eu [mol]	Eu [mol]									
実施例16	0.04	0.76	0.06	0.06	13.3	0.31	4050	6.7	1.1E+11	3940	○	2.5	
比較例6	0.04	0.76	0	0	-	0.30	4000	6.8	1.2E+11	4250	○	1.1	
実施例17	0.10	0.70	0.06	0.06	13.3	0.31	4900	8.0	1.3E+11	5640	○	3.8	
比較例7	0.10	0.70	0	0	-	0.31	4800	8.2	1.2E+11	5270	○	1.6	
実施例18	0.20	0.60	0.06	0.06	13.3	0.32	4950	11.7	1.3E+11	5700	○	1.8	
比較例8	0.20	0.60	0	0	-	0.31	4928	11.7	1.2E+11	5240	○	0.8	
実施例19	0.30	0.50	0.06	0.06	13.3	0.34	4710	10.1	1.0E+11	4710	○	1.0	
比較例9	0.30	0.50	0	0	-	0.35	4600	10.0	1.2E+11	4890	○	0.16	

主成分(BaTiO<sub>3</sub>)100molに對し、

第1副成分: MgO 1.2mol

第2副成分: (Ba, Ca)SiO<sub>3</sub> 0.875mol

第3副成分: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.033mol

第6副成分: MnO 0.1mol

主成分の原料の平均粒径: 0.35 $\mu\text{m}$

誘電体層の1層あたりの厚み(層間厚み) = 3.5 $\mu\text{m}$

表中、「mE+n」は「 $\text{m} \times 10^{+n}$ 」を意味する

10

20

30

40

【0119】

評価5

表5より、次の結果が確認できる。すなわち、実施例16~19と、比較例6~9とを、それぞれ比較することにより、最終的に得られる誘電体磁器組成物中に第5副成分を含有させない場合には、比誘電率およびIR加速寿命が悪化することが確認できる。また、実施例16~19より、主成分の原料の平均粒径を変え、副成分の組成を変えた場合であっても、良好な結果が得られることが確認できる。

50

## 【0120】

## 実施例20～24、比較例10、11

本実施例においては、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における第4副成分および第5副成分の含有量を変化させることにより、第4副成分のR1のモル数M1と、第5副成分のR2のモル数M2との比M1/M2を変化させた場合の本発明の効果を検討した。また、各副成分の添加量を変えた場合における本発明の効果も検討した。

すなわち、主成分の原料と予め反応させる原料として、 $Y_2O_3$ （第4副成分）を使用し、反応済み原料に添加する原料として、 $Y_2O_3$ （第4副成分）および $Gd_2O_3$ （第5副成分）を使用した。第4副成分および第5副成分の添加量は、R1およびR2換算で、表6に示す量とした。最終的に得られる誘電体磁器組成物中における第4副成分のR1のモル数M1と、第5副成分のR2のモル数M2との比M1/M2は、比較例10および11においては本発明の範囲外であり、実施例20～24においては本発明の範囲内であった。

10

なお、第1～3、6副成分の添加量は、以下に示す通りとした。すなわち、 $MgO$ （第1副成分）を0.75モル、 $(Ba, Ca)SiO_3$ （第2副成分）を0.875モル、 $V_2O_5$ （第3副成分）を0.074モル、 $MnO$ （第6副成分）を0.1モルとした。

上記の主成分および第1～6副成分の原料を使用して、実施例1と同様の処理を行い、誘電体磁器組成物粉末を作製し、さらに実施例20～24、比較例10、11のコンデンサ試料を得た。得られた各コンデンサ試料について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表6に示す。

20

## 【0121】

【表6】

表6	副成分						焼結体 結晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	比誘電率 $\epsilon$	$\tan \delta$ [%]	IR [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]	CR積 [ $\mu\text{F} \cdot \text{M}\Omega$ ]	X7R 特性	IR 寿命 [h]
	前添加		後添加		R1とR2との モル比								
	第4(R1) Y [mol]	第4(R1) Y [mol]	第5(R2) Gd [mol]	第5(R2) Gd [mol]	M1/M2	M1/M2							
比較例10	0.05	0.55	0	0	-	-	0.35	3350	6.5	6.2E+10	1840	○	52
比較例11	0.05	0.55	0.21	0.21	2.9	2.9	0.32	3370	6.2	6.1E+10	1820	○	74
実施例20	0.05	0.55	0.14	0.14	4.3	4.3	0.33	3560	7.0	6.4E+10	2020	○	129
実施例21	0.05	0.55	0.07	0.07	8.6	8.6	0.35	3600	6.9	6.3E+10	2000	○	110
実施例22	0.05	0.55	0.035	0.035	17.1	17.1	0.34	3490	6.6	6.3E+10	1950	○	85
実施例23	0.05	1.00	0.035	0.035	30	30	0.29	3350	5.1	6.1E+10	1810	○	153
実施例24	0.05	2.00	0.035	0.035	58.6	58.6	0.26	2920	3.8	6.0E+10	1550	○	242

主成分(BaTiO<sub>3</sub>)100molに対し、

第1副成分: MgO 0.75mol

第2副成分: (Ba, Ca)SiO<sub>3</sub> 0.875mol

第3副成分: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.074mol

第6副成分: MnO 0.1mol

主成分の原料の平均粒径: 0.30 $\mu\text{m}$

誘電体層の1層あたりの厚み(層間厚み) = 3.5 $\mu\text{m}$

表中、「mE+n」は「 $m \times 10^{+n}$ 」を意味する

10

20

30

40

【0122】

評価6

表6より、次のことが確認できる。すなわち、実施例20~24と、比較例10、11とを比較することにより、最終的に得られる誘電体磁器組成物中における第4副成分のR1のモル数M1と、第5副成分のR2のモル数M2との比M1/M2が、本発明の範囲を外れた場合には、高い比誘電率および良好なIR加速寿命を実現できないことが確認できる。また、実施例20~24より、副成分の組成を変えた場合であっても、良好な結果が

50

得られることが確認できる。

【図面の簡単な説明】

【0123】

【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。

【符号の説明】

【0124】

1 ... 積層セラミックコンデンサ

10 ... コンデンサ素子本体

2 ... 誘電体層

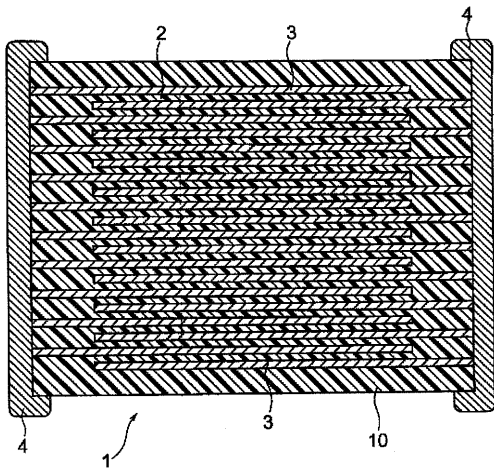
3 ... 内部電極層

4 ... 外部電極

10

【図1】

図1



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 陽

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AA11 AA13 AA16  
AA17 AA18 AA19 AA28 AA30 BA09 GA01 GA03  
5E001 AE00 AE01 AE02 AE04  
5G303 AA01 AB06 AB11 BA12 CA01 CB02 CB03 CB06 CB10 CB16  
CB17 CB18 CB30 CB32 CB35 CB36 CB37 CD01 CD04 CD06  
CD07 DA02