

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6696266号
(P6696266)

(45) 発行日 令和2年5月20日(2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月27日(2020.4.27)

(51) Int.Cl.		F I	
CO4B 35/468	(2006.01)	CO4B 35/468	
HO1B 3/12	(2006.01)	HO1B 3/12	303
HO1G 4/30	(2006.01)	HO1G 4/30	201J
		HO1G 4/30	515

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-68768 (P2016-68768)	(73) 特許権者	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(22) 出願日	平成28年3月30日(2016.3.30)	(74) 代理人	110001494 前田・鈴木国際特許業務法人
(65) 公開番号	特開2017-178685 (P2017-178685A)	(72) 発明者	櫻井 弾 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
(43) 公開日	平成29年10月5日(2017.10.5)	(72) 発明者	森ヶ▲崎▼ 信人 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
審査請求日	平成31年1月10日(2019.1.10)	(72) 発明者	石井 辰也 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$ で表されるペロブスカイト型化合物(ただし、前記m、x、y、zは全てモル比を示し、 $0.94 < m < 1.1$ 、 $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < (x+y) < 1.0$ 、 $0 < z < 0.2$ をそれぞれ満たす)からなる主成分と、

希土類元素Rの酸化物(ただし、Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種)からなる第1副成分と、

焼結助剤としての第2副成分とを含む誘電体磁器組成物であって、

前記誘電体磁器組成物は誘電体粒子と粒界とを含み、前記誘電体粒子は希土類元素Rが誘電体粒子全体に固溶している全固溶粒子を含み、

全固溶粒子の割合が個数基準で90%以上であり、

前記全固溶粒子におけるTi原子の濃度を100原子%とした場合に、希土類元素Rの平均濃度Raが5~20原子%であり、

前記全固溶粒子の粒界から20nm以下の領域を除く部分において、希土類元素濃度(原子%)を測定した場合に、測定値の標準偏差と平均値とが

(標準偏差/平均値) < 0.25

を満足する誘電体磁器組成物。

【請求項2】

10

20

前記（標準偏差／平均値）が、
 （標準偏差／平均値） 0.10
 を満足する請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 3】

組成式 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$ で表されるペロブスカイト型化合物（ただし、前記 m 、 x 、 y 、 z は全てモル比を示し、 $0.94 < m < 1.1$ 、 $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < (x+y) < 1.0$ 、 $0 < z < 0.2$ をそれぞれ満たす）からなる主成分と、

希土類元素 R の酸化物（ただし、R は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu から選択される少なくとも 1 種）からなる第 1 副成分と、

焼結助剤としての第 2 副成分とを含む誘電体磁器組成物であって、

前記誘電体磁器組成物は誘電体粒子と粒界とを含み、前記誘電体粒子は前記主成分からなる主成分相と、第 1 副成分が主成分中に拡散した拡散相を含み、

拡散相の面積割合が 95% 以上 100% 未満の誘電体粒子の割合が、個数基準で 90% 以上であり、

前記主成分相と前記拡散相とを合計した面積に対して、拡散相が占める面積の割合が平均で 95% 以上 100% 未満であり、

前記拡散相における Ti 原子の濃度を 100 原子% とした場合に、希土類元素 R の平均濃度 R_a が 5 ~ 20 原子% であり、

前記誘電体粒子の粒界から 20 nm 以下の領域を除く部分であり、かつ主成分相と拡散相との境界から 20 nm 以下の領域を除く拡散相において、希土類元素濃度（原子%）を測定した場合に、測定値の標準偏差と平均値とが

（標準偏差／平均値） 0.25

を満足する誘電体磁器組成物。

【請求項 4】

前記（標準偏差／平均値）が、
 （標準偏差／平均値） 0.10
 を満足する請求項 3 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 5】

前記主成分相と前記拡散相とを合計した面積に対して、拡散相が占める面積の割合が平均で 98% 以上 100% 未満である請求項 3 または 4 に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の誘電体磁器組成物を含む電子部品。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の誘電体磁器組成物を含む誘電体層と、内部電極層とを有する積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体磁器組成物および該誘電体磁器組成物からなる誘電体層を含む積層セラミックコンデンサに関し、特に IR 特性および高温負荷寿命の良好な誘電体磁器組成物に関する。

【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。

【0003】

たとえば、高い定格電圧（たとえば 100 V 以上）で使用される中高圧用コンデンサは

10

20

30

40

50

、ECM（エンジンエレクトリックコンピュータモジュール）、燃料噴射装置、電子制御スロットル、インバータ、コンバータ、HIDヘッドランプユニット、ハイブリッドエンジンのバッテリーコントロールユニット、デジタルスチルカメラ等の機器に好適に用いられる。

【0004】

上記のような高い定格電圧で使用される場合、高い電界強度下において使用されるが、電界強度が高くなると、比誘電率や絶縁抵抗が低下してしまい、その結果、使用環境における実効容量あるいは信頼性が低下するという問題があった。

【0005】

たとえば、特許文献1には、コアシェル構造を有する誘電体粒子からなる誘電体層を備えた積層セラミックコンデンサが開示されている。この誘電体粒子は、シェル部において副成分の濃度勾配を有し、粒界近傍およびシェル部とコア部との境界近傍に副成分濃度の極大値を有する。この誘電体粒子を用いた積層セラミックコンデンサは容量温度特性、寿命特性が良好であることが記載されている。

10

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載された積層セラミックコンデンサでは、直流電圧印加等の高い電界強度下における特性が不十分になることがあり、さらなる特性の向上が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0007】

【特許文献1】特開2011-256091号公報

【発明の概要】

【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、高い電界強度下においても良好な特性、特にIR特性および高温負荷寿命の良好な誘電体磁器組成物を提供することを目的としている。また、本発明は該誘電体磁器組成物からなる誘電体層を有する積層セラミックコンデンサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0009】

上記目的を達成するために、本発明の第1の実施形態に係る誘電体磁器組成物は、組成式 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$ で表されるペロブスカイト型化合物（ただし、前記m、x、y、zは全てモル比を示し、 $0.94 < m < 1.1$ 、 $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < (x+y) < 1.0$ 、 $0 < z < 0.2$ をそれぞれ満たす）からなる主成分と、

希土類元素Rの酸化物（ただし、Rは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種）からなる第1副成分と、

焼結助剤としての第2副成分とを含み、

40

前記誘電体磁器組成物は誘電体粒子と粒界とを含み、前記誘電体粒子は希土類元素Rが誘電体粒子全体に固溶している全固溶粒子を含み、

前記全固溶粒子におけるTi原子の濃度を100原子%とした場合に、希土類元素Rの平均濃度Raが5～20原子%であり、

前記全固溶粒子の粒界から20nm以下の領域を除く部分において、希土類元素濃度（原子%）を測定した場合に、測定値の標準偏差と平均値とが、

$(\text{標準偏差} / \text{平均値}) < 0.25$

を満足することを特徴としている。

【0010】

第1の実施形態においては、

50

前記（標準偏差／平均値）が、
（標準偏差／平均値） 0.10 を満足することが好ましい。

【0011】

本発明の第2の実施形態に係る誘電体磁器組成物は、

組成式 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$ で表されるペロブスカイト型化合物（ただし、前記 m 、 x 、 y 、 z は全てモル比を示し、 $0.94 < m < 1.1$ 、 $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < (x+y) < 1.0$ 、 $0.06 < z < 0.2$ をそれぞれ満たす）からなる主成分と、

希土類元素 R の酸化物（ただし、 R は、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb および Lu から選択される少なくとも1種）からなる第1副成分と、

焼結助剤としての第2副成分とを含み、

前記誘電体磁器組成物は誘電体粒子と粒界とを含み、前記誘電体粒子は前記主成分からなる主成分相と、第1副成分が主成分中に拡散した拡散相とを含み、前記主成分相と前記拡散相とを合計した面積に対して、拡散相が占める面積の割合が平均で95%以上100%未満であり、

前記拡散相における Ti 原子の濃度を100原子%とした場合に、希土類元素 R の平均濃度 R_a が5~20原子%であり、

前記誘電体粒子の粒界から20nm以下の領域を除く部分であり、かつ主成分相と拡散相との境界から20nm以下の領域を除く拡散相において、希土類元素濃度（原子%）を測定した場合に、測定値の標準偏差と平均値とが、

（標準偏差／平均値） 0.25

を満足することを特徴としている。

【0012】

第2の実施形態においては、

前記（標準偏差／平均値）が、

（標準偏差／平均値） 0.10 を満足することが好ましい。

【0013】

また、第2の実施形態においては、前記主成分相と前記拡散相とを合計した面積に対して、拡散相が占める面積の割合が平均で98%以上100%未満であることが好ましい。

【0014】

本発明に係る電子部品としては、上記誘電体磁器組成物を含む限り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。積層セラミックコンデンサは、本発明の誘電体磁器組成物を含む誘電体層と、内部電極層とを有する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、各成分の含有量を上記の範囲内とし、また希土類元素の濃度および拡散状態を前記範囲することで、特にIR特性および高温負荷寿命が良好な誘電体磁器組成物を得ることができる。特に希土類元素が主成分中に均一に拡散した全固溶粒子や、拡散相の主成分中に希土類元素が均一に拡散したコアシェル粒子とすることで、比誘電率等の基本特性を良好に維持し、しかもIR特性および高温負荷寿命を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】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。

【図2】図1に示す誘電体層2の要部拡大断面図である。

【図3】全固溶粒子における希土類元素の濃度分布を評価するパラメータ（標準偏差／平均値）の測定点を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図4】コアシェル粒子の拡散相における希土類元素の濃度分布を評価するパラメータ（標準偏差／平均値）の測定点を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0018】

積層セラミックコンデンサ1

図1に示すように、セラミック電子部品の非制限の一例としての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。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。

10

【0019】

コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、図1に示すように、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。

【0020】

誘電体層2

誘電体層2の厚みは、特に制限されないが、一層あたり0.5～20μm程度であることが好ましい。

20

【0021】

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。

【0022】

誘電体層2は、本実施形態に係る誘電体磁器組成物から構成されている。誘電体磁器組成物は、主成分として、ペロブスカイト型（ ABO_3 型）のチタン酸バリウム系複合酸化物と、後記第1副成分および第2副成分を含み、必要に応じ他の副成分を含む。

以下、第1の実施形態および第2の実施形態について、それぞれ説明する。

30

【0023】

（第1の実施形態）

第1の実施形態に係る誘電体磁器組成物の主成分は、組成式 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$ で表されるペロブスカイト型化合物である。ここで、 m 、 x 、 y 、 z は全てモル比を示す。

【0024】

組成式における m は、 A/B 比を示し、 $0.94 < m < 1.1$ であり、好ましくは $0.95 < m < 0.99$ である。また、他の好ましい態様では、 m は $0.94 < m < 0.95$ であってもよく、 $0.99 < m < 1.1$ であっても良い。主成分の m 値が小さ過ぎると焼結過多（異常粒成長）によりIR特性が低くなり、 m 値が大き過ぎると高温負荷寿命が低下することがある。

40

【0025】

組成式における x は、AサイトにおけるSrの割合を示し、 $0 < x < 1.0$ であり、好ましくは $0 < x < 0.2$ であり、さらに好ましくは $0 < x < 0.1$ であり、より好ましくは $0 < x < 0.03$ であり、0であっても良い。

【0026】

組成式における y は、AサイトにおけるCaの割合を示し、 $0 < y < 1.0$ であり、好ましくは $0 < y < 0.2$ であり、さらに好ましくは $0 < y < 0.1$ であり、より好ましくは $0 < y < 0.01$ であり、0であっても良い。

【0027】

50

また、 $(x + y)$ は、 $0 < (x + y) < 1.0$ であり、好ましくは $0 < (x + y) < 0.4$ であり、より好ましくは $0 < (x + y) < 0.2$ であり、さらに好ましくは $0 < (x + y) < 0.03$ であり、 0 であっても良い。

【0028】

組成式における z は、B サイトにおける Zr に割合を示し、 $0 < z < 0.2$ であり、好ましくは $0 < z < 0.15$ である。また、他の好ましい態様では、 z は $0 < z < 0.1$ であってもよく、 $0 < z < 0.15$ であっても良い。B サイトを Zr で置換することにより、バンドギャップが高くなり、抵抗を高くできる。一方、 Zr が過剰であると、第1副成分である希土類元素の主成分への固溶が妨げられ、高温負荷寿命が低くなる傾向がある。

10

【0029】

誘電体磁器組成物は、第1副成分として希土類元素Rの酸化物を含有する。ここで、希土類元素は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種であり、好ましくはEu、GdおよびTbから選択される少なくとも1種である。なお、希土類元素の酸化物は2種以上を併用しても良い。

【0030】

希土類元素Rの酸化物は、前記主成分100モルに対し、好ましくは10～30モル、さらに好ましくは12～22モルの比率で用いられる。また、他の好ましい態様では10～12モルであってもよく、22～30モルであっても良い。なお、希土類元素の酸化物は、通常は R_2O_3 で示されるが、本実施態様における酸化物換算での比率は、 $RO_{3/2}$ に基づくモル数を示す。何ら理論的に拘束されるものではないが、希土類元素Rの一部は、Aサイトに置換し、電子を放出するドナーとして機能すると考えられる。放出された電子は、酸素欠陥を捕獲するため、高温負荷寿命試験中の酸素欠陥の移動を抑制し、高温負荷寿命の改善に寄与すると考えられる。第1副成分の含有量が過剰であると、酸素欠陥の移動を抑制することが出来なくなり、高温負荷寿命が低くなる可能性がある。第1副成分の含有量が過剰であると、IR特性が低下することがある。

20

【0031】

誘電体磁器組成物は、さらに焼結助剤を第2副成分として含む。焼結助剤は、上記主成分および第1副成分の焼結に寄与する限り特に限定はされないが、通常はSi、Li、Al、GeおよびBの酸化物が好ましく用いられる。焼結助剤の含有量は、主成分100モルに対して、 SiO_2 、 $LiO_{1/2}$ 、 $AlO_{3/2}$ 、 GeO_2 または $BO_{3/2}$ 換算で、好ましくは2.5モル以上あり、さらに好ましくは2.5～3.9モルであり、特に好ましくは3～3.3モルである。第2副成分の含有量がこの範囲内であることにより、絶縁抵抗および高温負荷寿命が向上する傾向となる。焼結助剤の含有量が多すぎると、高温負荷寿命が悪化する傾向にある。逆に、少なすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

30

【0032】

第2副成分としては、上記各酸化物のなかでも特性の改善効果が大きいという点より、Siの酸化物を用いることが好ましい。Siを含む酸化物としては、特に制限されず、 SiO_2 単独の形態であってもよいし、Siと、他の元素たとえばアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素との複合酸化物の形態であってもよい。本実施形態では、Siを含む酸化物としては、 SiO_2 が好ましい。

40

【0033】

本発明の誘電体磁器組成物は、必要に応じ、上記以外の副成分を含有していてもよい。好ましい副成分としては、Mgの酸化物である第3副成分、およびMn、Cr、CoおよびFeから選択される少なくとも1種の元素Mの酸化物である第4副成分があげられる。

【0034】

第3副成分は、前記主成分100モルに対し、酸化物換算(MgO)で好ましくは0～15モル、より好ましくは4～8モル、さらに好ましくは4.5～6モルの比率で用いられる。また、他の好ましい態様では4～4.5モルであってもよく、6～8モルであって

50

も良い。第3副成分の含有量を上記範囲とすることで、IR特性、高温負荷寿命がバランス良く改善できる傾向にある。

【0035】

誘電体磁器組成物は、第4副成分として、Mn、Cr、CoおよびFeから選択される少なくとも1種の元素Mの酸化物を含んでいても良い。好ましくはMnO、CrOを含み、特に好ましくはMnOを含む。なお、Mn、Cr、CoおよびFeの酸化物は2種以上を併用しても良い。第4副成分は、前記主成分100モルに対し、酸化物換算(MO)で好ましくは0~2.0モル、さらに好ましくは0.6~2.0モル、より好ましくは1.1~1.5モルの比率で用いられる。また、他の好ましい態様では0.6~1.1モルであっても良く、1.5~2.0モルであっても良い。第4副成分の含有量が上記範囲にあると、IR特性が改善される傾向にある。なお、第4副成分の酸化物換算での比率は、MnO、CrO、CoO、FeOに基づくモル数を示す。

10

【0036】

何ら理論的に拘束されるものではないが、第3副成分および第4副成分に含まれる金属元素の一部は、Bサイトに置換し電子を受け取るアクセプタとして機能し、IR特性の改善に寄与すると考えられる。

【0037】

主成分の組成および副成分の含有量を上記の好ましい範囲内とすることで、特にIR特性および高温負荷寿命が良好な誘電体磁器組成物を得ることが容易になる。特に主成分の組成および副成分の含有量を特定の範囲とすることで、比誘電率等の基本特性を良好に維持し、しかもIR特性および高温負荷寿命を向上させることが容易になる。

20

【0038】

本実施形態に係る誘電体磁器組成物は、さらに、所望の特性に応じて、その他の成分を含有してもよい。誘電体磁器組成物の組成は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法により確認することができる。

【0039】

(第1の実施形態における誘電体粒子の構造)

第1の実施形態では、上記の誘電体層2を構成する誘電体磁器組成物は、誘電体粒子と粒界とを含み、前記誘電体粒子は希土類元素Rが誘電体粒子全体に固溶している全固溶粒子を含む。誘電体粒子の粒子形状、粒径は特に限定はされない。

30

【0040】

全固溶粒子は、前記主成分に希土類元素Rが拡散、固溶した形態である。主成分のみからなる相(通常は「コア」と呼ばれる)を含まず、希土類元素Rが主成分中に拡散した相(拡散相)のみから形成される。したがって、いわゆるコアシェル粒子とは形態が異なる。なお、希土類元素R以外の副成分元素が主成分に固溶していてもよい。

【0041】

図2に模式的に示すように、コアシェル構造の誘電体粒子の断面において、実質的に主成分のみからなる相(主成分相)は、粒子の中心部にコア21aとして確認できる。また、主成分中に希土類元素Rが固溶(拡散)した相(拡散相)は、コアの周辺にシェル21bとして確認できる。言い換えると、主成分相が存在する場合、主成分相の周辺部に、主成分と希土類元素Rとを含む拡散相が形成される。つまり、誘電体層は、実質的に主成分からなるコア21aと、コア21aの周囲に存在し、希土類元素Rが主成分に拡散しているシェル21bとから構成されるコアシェル構造を有する結晶粒子(コアシェル構造粒子21)となる。コア21aは、実質的に主成分のみからなっており、シェル21bは、希土類元素Rが主成分中に拡散した固溶相からなる。希土類元素Rの主成分中への拡散が進むと、主成分のみからなるコア相(主成分相)は消え、すべてが拡散相(シェル)のみからなる誘電体粒子(全固溶粒子)となる。

40

【0042】

第1の実施形態における誘電体粒子は、主成分相(コア)が存在せず、拡散相(シェル)のみからなる全固溶粒子22である。なお、誘電体層2において、誘電体粒子のすべて

50

が、全固溶粒子である必要はなく、コアシェル粒子が含まれていても良い。

【0043】

第1の実施形態では、誘電体層2における全固溶粒子の割合は、全固溶粒子の個数とコアシェル粒子の個数の合計を100%とした時に、全固溶粒子の割合が好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上であり、誘電体層2は、実質的に全固溶粒子のみからなることが好ましい。

【0044】

全固溶粒子は、BaTiO₃系の主成分に、第1副成分である希土類元素Rが固溶している。全固溶粒子におけるTi原子の濃度を100原子%とした場合に、希土類元素Rの平均濃度Raは5~20原子%であり、さらに好ましくは6~8原子%であり、特に好ましくは6.5~7.5原子%である。また、他の態様では、全固溶粒子における希土類元素Rの平均濃度Raは5~6.5原子%であっても良く、7.5~20原子%であっても良い。

10

【0045】

さらに全固溶粒子22においては、希土類元素が比較的均一に分散している。すなわち、粒子の全域において、希土類元素濃度を測定した際に、そのバラツキが小さく、粒子の各部位において希土類元素濃度に大きな差が無いことを特徴としている。

【0046】

希土類元素濃度の均一性は、たとえば全固溶粒子の粒界近傍を除く領域において任意に選択した10点以上の測定点において、希土類元素濃度(原子%)を測定し、その平均値と標準偏差との比(標準偏差/平均値)により評価できる。比(標準偏差/平均値)が小さいほど、希土類元素の濃度分布が均一であることを意味する。

20

【0047】

ここで、希土類元素濃度(原子%)は、誘電体層2の断面において、透過型電子顕微鏡(TEM)に付属のエネルギー分散型X線分光装置(EDS)を用いて、希土類元素について面分析を行うことで測定できる。この面分析は、各測定粒子において10点以上を任意に選択して行われ、また150個以上の誘電体粒子について行うことが好ましい。本実施形態では、誘電体粒子が30個程度存在する領域(視野)を、5視野以上測定する。そして、分析により得られた特性X線を解析して、希土類元素Rの分布を示すマッピング画像を得る。

30

【0048】

図3に示すように、全固溶粒子22は拡散相のみによって形成され、その組成(希土類元素組成)はほぼ均一であるが、本実施形態では粒子の粒界近傍の20nm以下の領域を除く部分から測定点を選択する。

【0049】

全固溶粒子においては、(標準偏差/平均値) 0.25であり、さらに好ましくは(標準偏差/平均値) 0.10を満足する。なお、(標準偏差/平均値)の下限値は、当然のことながら0(ゼロ)である。また他の態様では、0.10 < (標準偏差/平均値) 0.25であっても良い。

【0050】

このように誘電体層2を、希土類元素の濃度分布の小さな全固溶粒子によって構成することで、高い電界強度下においても、絶縁抵抗の寿命特性に優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

40

【0051】

(第2の実施形態)

第2の実施形態に係る誘電体磁器組成物の主成分は、組成式(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_m(Ti_{1-z}Zr_z)O₃で表されるペロブスカイト型化合物である。ここで、m、x、y、zは全てモル比を示す。

【0052】

組成式におけるmは、A/B比を示し、0.94 < m < 1.1であり、好ましくは0.

50

95 $m < 0.99$ である。また、他の好ましい態様では、 m は0.94 $m < 0.95$ であってもよく、 $0.99 < m < 1.1$ であっても良い。主成分の m 値が小さ過ぎると焼結過多（異常粒成長）によりIR特性が低くなり、 m 値が大き過ぎると高温負荷寿命が低下することがある。

【0053】

組成式における x は、AサイトにおけるSrの割合を示し、 $0 < x < 1.0$ であり、好ましくは $0 < x < 0.2$ であり、さらに好ましくは $0 < x < 0.1$ であり、より好ましくは $0 < x < 0.01$ であり、0であっても良い。

【0054】

組成式における y は、AサイトにおけるCaの割合を示し、 $0 < y < 1.0$ であり、好ましくは $0 < y < 0.2$ であり、さらに好ましくは $0 < y < 0.1$ であり、より好ましくは $0 < y < 0.02$ であり、0であっても良い。

10

【0055】

また、 $(x + y)$ は、 $0 < (x + y) < 1.0$ であり、好ましくは $0 < (x + y) < 0.4$ であり、より好ましくは $0 < (x + y) < 0.2$ であり、さらに好ましくは $0 < (x + y) < 0.03$ であり、0であっても良い。

【0056】

組成式における z は、BサイトにおけるZrに割合を示し、 $0.06 < z < 0.2$ であり、好ましくは $0.1 < z < 0.15$ である。また、他の好ましい態様では、 z は $0.06 < z < 0.1$ であってもよく、 $0.15 < z < 0.2$ であっても良い。

20

【0057】

誘電体磁器組成物は、第1副成分として希土類元素Rの酸化物を含有する。ここで、希土類元素は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種であり、好ましくはY、Eu、Gd、HoおよびTbから選択される少なくとも1種である。なお、希土類元素の酸化物は2種以上を併用しても良い。

【0058】

希土類元素Rの酸化物は、前記主成分100モルに対し、好ましくは10～30モル、さらに好ましくは14～23モルの比率で用いられる。また、他の好ましい態様では10～14モルであってもよく、23～30モルであっても良い。なお、希土類元素の酸化物は、通常は R_2O_3 で示されるが、本実施態様における酸化物換算での比率は、 $RO_3/2$ に基づくモル数を示す。

30

【0059】

誘電体磁器組成物は、さらに焼結助剤を第2副成分として含む。焼結助剤は、上記主成分および第1副成分の焼結に寄与する限り特に限定はされないが、通常はSi、Li、Al、GeおよびBの酸化物が好ましく用いられる。第2副成分の好ましい例、その使用量等は前記第1の実施形態と同様である。

【0060】

本発明の誘電体磁器組成物は、必要に応じ、上記以外の副成分を含有していてもよい。好ましい副成分としては、Mgの酸化物である第3副成分、およびMn、Cr、CoおよびFeから選択される少なくとも1種の元素Mの酸化物である第4副成分があげられる。第3副成分、第4副成分の好ましい例、その使用量等は、前記第1の実施形態と同様である。

40

【0061】

本実施形態に係る誘電体磁器組成物も、さらに、所望の特性に応じて、その他の成分を含有してもよい。

【0062】

(第2の実施形態における誘電体粒子の構造)

第2の実施形態では、上記の誘電体層2を構成する誘電体磁器組成物は誘電体粒子と粒子間を含み、誘電体粒子は、主成分からなる主成分相と、第1副成分が主成分中に拡散し

50

た拡散相とを含む。

【 0 0 6 3 】

したがって、本実施形態における誘電体粒子は、図 2 に模式的に示したコアシェル粒子 2 1 を含む。すなわち、実質的に主成分のみからなり、副成分を含まない主成分相（コア 2 1 a）と、希土類元素 R が主成分中に拡散した相（拡散相、シェル 2 1 b）から形成される。なお、希土類元素 R 以外の副成分元素が拡散相に固溶していてもよい。

【 0 0 6 4 】

第 2 の実施形態における誘電体粒子は、断面において、拡散相の面積が大きく、主成分相の面積が比較的小さい。誘電体粒子の断面において、前記主成分相と前記拡散相とを合計した面積に対して、拡散相が占める面積の割合が平均で 9 5 % 以上であり、好ましくは 9 7 % 以上であり、さらに好ましくは 9 8 % 以上であり、特に好ましくは 9 9 % 以上である。また、コアシェル粒子であるため、拡散相の面積割合は、1 0 0 % 未満であり、主成分相（コア）が存在する。なお、誘電体層 2 において、誘電体粒子のすべてが、拡散相の面積割合が 9 5 % 以上のコアシェル粒子である必要はなく、全固溶粒子が含まれていても良く、また拡散相の面積割合が 9 5 % 未満のコアシェル粒子が含まれていても良い。

【 0 0 6 5 】

誘電体粒子における拡散相の面積割合は、誘電体層断面の顕微鏡写真を画像処理ソフト等により処理して算出できる。まず、コンデンサ素子本体 1 0 を誘電体層 2 および内部電極層 3 の積層方向に垂直な面で切断する。誘電体層断面のケミカルエッチングを行い、任意に選択した 2 0 0 個以上の誘電体粒子において、誘電体粒子の面積を算出する。この面積から粒子の円相当径を算出し、誘電体粒子径 L_1 を求める。また、イオンミリングを行い、電子顕微鏡の反射電子像から、希土類元素 R が存在していない領域（コア）も同様にしてコア粒子径 L_2 を求める。なお、コア部が観察されない粒子については、コア粒子径はゼロ（0）とする。さらに得られた誘電体粒子径 L_1 と、コア粒子径 L_2 とから、誘電体粒子の面積に占める拡散相（シェル）の面積割合（シェル率）を、下記の式により算出する。

$$\text{シェル率}(\%) = 100 \times (1 - (L_2^2 / L_1^2))$$

【 0 0 6 6 】

また、誘電体層を構成する 2 0 0 個以上の誘電体粒子から算出される誘電体粒子径 L_1 の平均値を平均誘電体粒子径 $L_{1\text{ave}}$ とし、コア粒子径 L_2 の平均値を平均コア粒子径 $L_{2\text{ave}}$ とした場合に、誘電体層の平均シェル率は下記により算出される。

$$\text{平均シェル率}(\%) = 100 \times (1 - (L_{2\text{ave}}^2 / L_{1\text{ave}}^2))$$

【 0 0 6 7 】

第 2 の実施形態の誘電体層においては、平均シェル率は、9 5 % 以上であり、好ましくは 9 7 % 以上であり、さらに好ましくは 9 8 % 以上であり、特に好ましくは 9 9 % 以上であり、また必ず拡散相が存在するため、平均シェル率は 1 0 0 % 未満である。

【 0 0 6 8 】

第 2 の実施形態では、誘電体層 2 における、拡散相の面積割合が 9 5 % 以上 1 0 0 % 未満のコアシェル粒子の割合は、全誘電体粒子の個数の合計を 1 0 0 % とした時に、好ましくは 9 0 % 以上、さらに好ましくは 9 5 % 以上であり、誘電体層 2 は、実質的に拡散相の面積割合が 9 5 % 以上 1 0 0 % 未満のコアシェル粒子のみからなることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

拡散相は、BaTiO₃系の主成分に、第 1 副成分である希土類元素 R が固溶している。拡散相における Ti 原子の濃度を 1 0 0 原子%とした場合に、希土類元素 R の平均濃度 Ra は 5 ~ 2 0 原子%であり、さらに好ましくは 5 . 5 ~ 9 原子%であり、特に好ましくは 6 . 6 ~ 8 . 9 原子%である。また、他の態様では、全固溶粒子における希土類元素 R の平均濃度 Ra は 5 ~ 6 . 6 原子%であっても良く、8 . 9 ~ 2 0 原子%であっても良い。

【 0 0 7 0 】

さらに拡散相においては、希土類元素が比較的均一に分散している。すなわち、拡散相

の全域において、希土類元素濃度を測定した際に、そのバラツキが小さく、拡散相の各部位で、希土類元素濃度に大きな差が無いことを特徴としている。

【0071】

希土類元素濃度の均一性は、たとえば誘電体粒子における粒界近傍を除き、かつ拡散相と主成分相との境界近傍を除く領域の拡散相において任意に選択された10点以上の測定点において、希土類元素濃度(原子%)を測定し、その平均値と標準偏差との比(標準偏差/平均値)により評価できる。

【0072】

ここで、希土類元素濃度(原子%)前記第1の実施形態で説明したように、希土類元素の分布を示すマッピング画像から求められる。

10

【0073】

図4に示すように、コアシェル粒子22には、主成分相(コア21a)が粒子のほぼ中心に存在する。誘電体粒子の主成分相の周囲には拡散相(シェル21b)が形成されている。本実施形態では、希土類元素濃度は、誘電体粒子22の拡散相(シェル21b)について測定される。具体的には、誘電体粒子の粒界近傍の20nm以下の領域を除く部分および、主成分相と拡散相との境界から20nm以下の領域を除く部分における拡散相から測定点を選択する。

【0074】

第2の実施形態に係る誘電体磁器組成物に含まれる誘電体粒子においては、(標準偏差/平均値)0.25であり、さらに好ましくは(標準偏差/平均値)0.10を満足

20

する。なお、(標準偏差/平均値)の下限値は、当然のことながら0(ゼロ)である。また他の態様では、 $0.10 < (\text{標準偏差} / \text{平均値}) \leq 0.25$ であっても良い。

誘電体層2を、希土類元素の濃度分布の小さな拡散相を大面積で有する誘電体粒子によって構成することで、高い電界強度下においても、絶縁抵抗の寿命特性に優れた積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0075】

第1および第2の実施形態では、誘電体粒子の平均粒子径(円相当径)は、好ましくは $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0076】

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を構成する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質量%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質量%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、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

30

【0077】

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、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

40

【0078】

積層セラミックコンデンサ1の製造方法

本実施形態の積層セラミックコンデンサ1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、製造方法について非制限的具體例を説明する。

【0079】

まず、誘電体層を形成するための誘電体原料を準備し、これを塗料化して、誘電体層用

50

ペーストを調製する。

【0080】

(原料)

誘電体原料として、主成分の原料と、各副成分の原料とを準備する。これらの原料としては、上記した成分の酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができる。また、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、たとえば、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もできる。

【0081】

主成分の原料は、いわゆる固相法その他、各種液相法(たとえば、シュウ酸塩法、水熱合成法、アルコキシド法、ゾルゲル法など)により製造されたものなど、種々の方法で製造されたものも用いることができる。

10

【0082】

さらに、誘電体層に、上記の主成分および副成分以外の成分が含有される場合には、該成分の原料として、上記と同様に、それらの成分の酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができる。また、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を用いることができる。誘電体原料中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。

【0083】

(第1の実施形態に係る誘電体原料の調製)

第1の実施形態に係る誘電体磁器組成物を得るためには、上記各原料を一括混合し、これを仮焼きすることが好ましい。

20

誘電体原料を調製するために、各成分原料を十分に混合し、混合粉末を得て、これを熱処理(仮焼き)して、仮焼原料を得る。原料の混合は特に限定はされないが、湿式法により20時間程度十分に混合し、その後乾燥する。

【0084】

仮焼条件は特に限定はされず、仮焼温度は900~1350、好ましくは1000~1350、保持時間は好ましくは1~10時間、仮焼温度までの昇温速度は10/時間~2000/時間程度であり、保持時間経過後の降温速度は200/時間以上、好ましくは300/時間以上、より好ましくは400/時間以上である。

【0085】

全固溶粒子を得る上では、保持時間を比較的長く、たとえば4時間以上とし、保持温度を高く、たとえば1100以上とすることで、希土類元素R、Zr等の拡散が進行し、全固溶粒子が得られやすい。

30

【0086】

また、保持温度に到達する直前の100~200の間を、遅い昇温速度(たとえば10/時間以下、好ましくは5/時間以下、さらに好ましくは2/時間以下)で昇温することで、希土類元素RやZrを均一に拡散することもできる。たとえば、保持温度を1100とする場合には、室温から1000までを比較的速い昇温速度(たとえば200/時間)で昇温し、1000から1100までを10/時間以下、好ましくは5/時間以下、さらに好ましくは2/時間以下の昇温速度で昇温することで、希土類元素が主成分中に均一に拡散し、拡散相における希土類元素濃度、Zr濃度の高い誘電体粒子が得られやすくなる。何ら理論的に制限されるものではないが、保持温度に到達する前に昇温速度を遅くすることで、希土類元素、Zrが、生成しつつある主成分中に取り込まれ易くなるため、希土類元素が主成分中に均一に拡散し、拡散相における希土類元素濃度、Zr濃度の高い誘電体粒子が得られると考えられる。

40

【0087】

(第2の実施形態に係る誘電体原料の調製)

第2の実施形態に係る誘電体磁器組成物を得るためには、予め比較的低温(たとえば950~1050)で予備的に仮焼きし、その後副成分を添加混合してさらに第2の仮焼きして誘電体原料を得ることが好ましい。

50

主成分原料を十分に混合し、混合粉末を得て、これを予備的に熱処理（予備仮焼き）して、予備仮焼原料を得る。原料の混合は特に限定はされないが、湿式法により20時間程度十分に混合し、その後乾燥する。

【0088】

予備仮焼条件は、仮焼温度は900～1100、好ましくは950～1050、保持時間は好ましくは1～10時間、仮焼温度までの昇温速度は、10/時間～200/時間程度であり、保持時間経過後の降温速度は200/時間以上、好ましくは300/時間以上、より好ましくは400/時間以上である。

【0089】

予備仮焼原料を必要に応じ粉碎し、副成分を添加混合してさらに第2の仮焼きをすることで、第2の実施形態に係る誘電体原料を得ることができる。第2の仮焼温度は、前記予備仮焼温度よりも高温であることが好ましく、900～1350、好ましくは1000～1350の範囲で行う。このような焼成により、予備仮焼の段階で、低結晶性の主成分相が形成され、その後副成分とともに第2の仮焼きをすることで、結晶化しつつある主成分相に副成分が拡散し、コアシェル構造の誘電体原料が得られやすい。

10

【0090】

拡散相の割合の高い誘電体粒子を得る上では、第2の仮焼時の保持時間を比較的長く、たとえば4時間以上とし、保持温度を高く、たとえば1100以上とすることで、希土類元素Rの拡散が進行し、拡散相の割合の高い誘電体粒子が得られやすい。

【0091】

20

また、第2の仮焼時における保持温度に到達する直前の100～200の間を、遅い昇温速度（たとえば10/時間以下、好ましくは5/時間以下、さらに好ましくは2/時間以下）で昇温することで、希土類元素Rの拡散を促進することもできる。たとえば、保持温度を1100とする場合には、室温から1000までを上記の比較的速い昇温速度で昇温し、1000から1100までを10/時間以下、好ましくは5/時間以下、さらに好ましくは2/時間以下の昇温速度で昇温することで、希土類元素が主成分中に均一に拡散し、拡散相における希土類元素濃度の高い誘電体粒子が得られやすくなる。何ら理論的に制限されるものではないが、保持温度の直前において昇温速度を遅くすることで、希土類元素が、結晶化しつつある主成分中に拡散するため、希土類元素が主成分中に均一に拡散し、拡散相における希土類元素濃度の高いコアシェル型誘電体粒子が得られると考えられる。

30

【0092】

このようにして得られた仮焼原料（反応後原料）は必要に応じて、粉碎される。その後、必要に応じ、仮焼原料と、追加的な主成分原料、副成分原料を混合し、誘電体原料を得る。なお、仮焼中に一部の成分が揮発し、組成が変動することがあるため、仮焼原料への成分の添加は、焼成後に所望の組成となるように決定すればよい。

【0093】

（グリーンチップの調製）

次に、誘電体原料を塗料化して、誘電体層用ペーストを調製する。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。

40

【0094】

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。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。

【0095】

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

50

いる水溶性バインダは特に限定されず、たとえば、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。

【0096】

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。また、内部電極層用ペーストには、共材が含まれていてもよい。共材としては特に制限されないが、主成分と同様の組成を有していることが好ましい。

【0097】

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。

10

【0098】

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質量%程度、溶剤は10～50質量%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、絶縁体等から選択さ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質量%以下とすることが好ましい。

【0099】

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等の基板上に印刷、積層し、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。

20

【0100】

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、所定形状に切断してグリーンチップとする。

【0101】

(脱バインダ、焼成、アニール)

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、保持温度を好ましくは180～900、温度保持時間を好ましくは0.5～24時間とする。また、脱バインダ雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とする。

30

【0102】

脱バインダ後、グリーンチップの焼成を行う。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^{-10} MPa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。

【0103】

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1100～1360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。

40

【0104】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは50～2000 /時間、より好ましくは200～300 /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50～2000 /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、N₂とH₂との混合ガスを加湿して用いることができる。

【0105】

還元性雰囲気中で焼成した後、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

50

。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。

【0106】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-9} \sim 10^{-5}$ MPa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の酸化が進行する傾向にある。

【0107】

アニールの際の保持温度は、1100 以下、特に500～1100 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、絶縁抵抗が低く、また、高温負荷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、絶縁抵抗の低下、高温負荷寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程および降温過程だけから構成してもよい。すなわち、温度保持時間を零としてもよい。この場合、保持温度は最高温度と同義である。

10

【0108】

これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を好ましくは0～20時間、より好ましくは2～10時間、冷却速度を好ましくは50～500 /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、 N_2 もしくは $N_2 + H_2O$ ガス等を用いることが好ましい。

【0109】

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。

20

【0110】

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塗布して焼成し、外部電極4を形成する。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。

このようにして製造された本実施形態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。

【0111】

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。

30

【0112】

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、上記構成の誘電体層を有するものであれば良い。

【0113】

上述したように、本発明に係る電子部品は、IR特性および高温負荷寿命に優れるため、定格電圧の高い(たとえば100V以上の)中高圧用途の積層セラミックコンデンサとして特に好適である。

40

【実施例】

【0114】

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。

【0115】

(第1の実施形態における誘電体原料の調製) 試料番号1～28

主成分原料として、炭酸バリウム($BaCO_3$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)、酸化チタン(TiO_2)および酸化ジルコニウム(ZrO_2)を、それぞれ準備した。さらに、第1副成分原料として希土類酸化物を、第2副成分の原料としてSiおよびAlの酸化物を、第3副成分原料として酸化マグネシウム(

50

MgO)を、第4副成分の原料としてMnおよびCrの酸化物をそれぞれ準備した。

【0116】

焼成後の組成が表1に示す組成となるように、前記主成分および副成分原料を秤量した。秤量後に各原料を混合した。混合は、ボールミルで湿式混合攪拌を20時間行うことで実施した。湿式混合攪拌後の配合物を脱水乾燥した。脱水乾燥後に、室温から1000まで昇温速度200/時間で昇温し、さらに1000から1100まで10/時間で昇温し、1100で4時間仮焼成し、必要に応じ粉碎し、仮焼原料(誘電体原料)の粉末を得た。

【0117】

試料23~28では、同じ原料組成において、仮焼時の昇温速度を変化させた。室温から1000まで昇温速度200/時間で昇温し1000から1100までの昇温速度を、2/時間(試料23)、5/時間(試料24)、10/時間(試料25)、50/時間(試料26)、100/時間(試料27)、500/時間(試料28)として、仮焼原料(誘電体原料)の粉末を得た。

10

【0118】

(第2の実施形態における誘電体原料の調製) 試料番号101~131

主成分原料として、炭酸バリウム($BaCO_3$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)、酸化チタン(TiO_2)および酸化ジルコニウム(ZrO_2)を、それぞれ準備した。焼成後の主成分組成が表1に示す組成となるように、前記主成分を秤量した。秤量後に各原料を混合した。混合は、ボールミルで湿式混合攪拌を20時間行うことで実施した。湿式混合攪拌後の配合物を脱水乾燥した。脱水乾燥後に1000で1時間仮焼成し、必要に応じ粉碎し、主成分の仮焼粉末を得た。

20

【0119】

さらに、第1副成分原料として希土類酸化物を、第2副成分の原料としてSiおよびAlの酸化物を、第3副成分原料として酸化マグネシウム(MgO)を、第4副成分の原料としてMnおよびCrの酸化物をそれぞれ準備した。焼成後の組成が表2に示す組成となるように、主成分の仮焼粉末および副成分原料を秤量した。秤量後に各原料を混合した。混合は、ボールミルで湿式混合攪拌を20時間行うことで実施した。湿式混合攪拌後の配合物を脱水乾燥した。脱水乾燥後に、室温から1000まで昇温速度200/時間で昇温し、さらに1000から1100まで10/時間で昇温し、1100で4時間仮焼成し、必要に応じ粉碎し、仮焼原料(誘電体原料)の粉末を得た。

30

【0120】

(誘電体層ペーストの調製)

次いで、得られた誘電体原料:100質量部と、ポリビニルブチラール樹脂:10質量部と、可塑剤としてのジオクチルフタレート(DOP):5質量部と、溶媒としてのアルコール:100質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。

【0121】

(内部電極層用ペーストの調製)

また、上記とは別に、Ni粒子:44.6質量部と、テルピネオール:52質量部と、エチルセルロース:3質量部と、ベンゾトリアゾール:0.4質量部とを、3本ロールにより混練し、ペースト化して内部電極層用ペーストを作製した。

40

【0122】

(グリーンチップの調製)

そして、上記にて作製した誘電体層用ペーストを用いて、PETフィルム上に、乾燥後の厚みが15 μ mとなるようにグリーンシートを形成した。次いで、この上に内部電極層用ペーストを用いて、電極層を所定パターンで印刷した後、PETフィルムからシートを剥離し、電極層を有するグリーンシートを作製した。次いで、電極層を有するグリーンシートを複数枚積層し、加圧接着することによりグリーン積層体とし、このグリーン積層体を所定サイズに切断することにより、グリーンチップを得た。

50

【 0 1 2 3 】

(積層セラミックコンデンサの調製)

次いで、得られたグリーンチップについて、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、素子本体となる焼結体を得た。

【 0 1 2 4 】

脱バインダ処理条件は、昇温速度：25 / 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。

【 0 1 2 5 】

焼成条件は、昇温速度：200 / 時間、保持温度：1200～1300 とし、保持時間を2時間とした。降温速度は200 / 時間とした。なお、雰囲気ガスは、加湿した $N_2 + H_2$ 混合ガスとし、酸素分圧が 10^{-13} MPa となるようにした。

10

【 0 1 2 6 】

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、降温速度：200 / 時間、雰囲気ガス：加湿した N_2 ガス（酸素分圧： 10^{-6} MPa）とした。

【 0 1 2 7 】

なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、ウェッターを用いた。

【 0 1 2 8 】

次いで、得られた焼結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に示す積層セラミックコンデンサの試料を得た。得られたコンデンサ試料のサイズは、3.2 mm × 1.6 mm × 0.6 mm であり、誘電体層の厚み $10 \mu m$ 、内部電極層の厚み $1.0 \mu m$ 、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は5とした。

20

【 0 1 2 9 】

得られたコンデンサ試料について、拡散相の面積割合、拡散相における希土類元素 R、Zr の濃度測定、積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗 (IR) および高温負荷寿命 (MTTF) の測定を、それぞれ下記に示す方法により行った。

【 0 1 3 0 】

拡散相の面積割合

誘電体粒子における拡散相の面積割合は、誘電体層断面の顕微鏡写真を画像処理ソフト等により処理して算出する。まず、コンデンサ試料を積層方向に垂直な面で切断し、その切断面にケミカルエッチングを行う。断面を倍率20000倍で観察し、任意に選択した200個以上の誘電体粒子において、誘電体粒子の面積を算出する。この面積から粒子の円相当径を算出し、平均誘電体粒子径 $L_{1\text{ave}}$ を求める。また、イオンミリングを行い、電子顕微鏡の反射電子像から、希土類元素 R が存在していない領域 (コア) も同様にして平均コア粒子径 $L_{2\text{ave}}$ を求める。なお、コア部が観察されない場合、コア粒子径はゼロ (0) とする。さらに得られた平均誘電体粒子径 $L_{1\text{ave}}$ と、平均コア粒子径 $L_{2\text{ave}}$ とから、誘電体層の面積に占める拡散相 (シェル) の面積割合 (平均シェル率) を、下記の式により算出する。

30

$$\text{平均シェル率 (\%)} = 100 \times (1 - (L_{2\text{ave}}^2 / L_{1\text{ave}}^2))$$

【 0 1 3 1 】

拡散相における希土類元素 R の平均濃度測定

透過型電子顕微鏡 (TEM) に付属のエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) を用いて、拡散相における Ti および希土類元素 R について面分析を行う。この面分析は、150個以上の誘電体粒子について行う。誘電体粒子が30個程度存在する領域 (視野) を、5視野以上測定する。そして、分析により得られた特性 X 線を解析して、Ti および希土類元素 R の分布を示すマッピング画像を得る。各分析点において、Ti 原子の濃度を100原子%とした場合の希土類元素 R の濃度を算出し、希土類元素 R の平均濃度 R_a を得た。

40

【 0 1 3 2 】

第1の実施形態については、全固溶粒子の粒界近傍の20 nm 以下の領域を除く部分が

50

ら測定点を選択する。各測定点における希土類元素濃度の平均値と、測定値の標準偏差から、(標準偏差/平均値)を算出し、希土類元素の濃度分布を評価した。

【0133】

また第2の実施形態については、誘電体粒子の粒界近傍の20nm以下の領域を除く部分および、主成分相と拡散相との境界から20nm以下の領域を除く部分における拡散相から測定点を選択する。各測定点における希土類元素濃度の平均値と、測定値の標準偏差から、(標準偏差/平均値)を算出し、希土類元素の濃度分布を評価した。

【0134】

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500Vの直流電圧を、コンデンサ試料に10秒間印加し、印加後50秒放置した後の絶縁抵抗IRを測定した。本実施例では、 1.0×10^{12} 以上を良好(A)とし、 2.0×10^{12} 以上を優良(S)とし、 1.0×10^{12} 未満を不良(F)とした。

10

【0135】

高温負荷寿命 (MTTF)

コンデンサ試料に対し、200にて60V/ μm の電界下で直流電圧の印加状態を保持し、コンデンサ試料の絶縁劣化時間を測定することにより、高温負荷寿命を評価した。本実施例においては、電圧印加開始から絶縁抵抗が1桁落ちるまでの時間を寿命とし定義した。また、本実施例では、上記の評価を10個のコンデンサ試料について行い、これをワイブル解析することにより算出した平均故障時間(Mean Time To Failure)をその試料の高温負荷寿命と定義した。本実施例では20時間以上を良好(A)とし、40時間以上を優良(S)とし、20時間未満を不良(F)とした。

20

【0136】

以上の結果を下表にまとめる。表1中、印を付した試料は請求項1の範囲外の試料であり、斜体で表示した数値は請求項1の規定を外れる数値である。表2中、印を付した試料は請求項3の範囲外の試料であり、斜体で表示した数値は請求項3の規定を外れる数値である。副成分の含有量は、所定の酸化物換算での含有量を意味する。また、複数の成分を用いた場合には併記し、その含有量も併記した。たとえば(Si, Al)(1.5, 1.7)は、Si酸化物1.5モルとAl酸化物1.7モルとを併用したことを意味する。

30

【0137】

【表 1】

表1

試料番号	$(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$				第1副成分		焼結助剤		第3副成分		第4副成分		拡散相の面積割合		拡散相における希土類元素濃度			IR[Ω]		高温負荷寿命 (MTTF)[h]	
	m	x	y	z	元素	RO ₂ Z[<i>mol%</i>]	元素	含有量[<i>mol%</i>]	元素	MgO[<i>mol%</i>]	元素	MO[<i>mol%</i>]	%	平均値[<i>at%</i>]	標準偏差	標準偏差/平均値	500V,1min	評価	200°C,60V/um	評価	
※1	0.935	0	0.01	0.10	Gd	14	Si	3	Mg	6	Mn	1.2	100.0	7.4	1.5	0.203	9.5E+09	F	測定不可	F	
2	0.940	0	0.01	0.10	Gd	13	Si	3	Mg	5.5	Mn	1.35	100.0	6.6	1.4	0.212	1.1E+12	A	48.2	S	
3	1.100	0	0	0.13	Gd	14	Si	3	Mg	5	Mn	1.4	100.0	6.5	1.4	0.215	1.9E+12	A	20.5	A	
※4	1.105	0	0.03	0.11	Gd	14	Si	2.9	Mg	6	Mn	1.2	100.0	7.4	1.6	0.216	2.6E+12	S	8.9	F	
※5	0.980	0.01	0.01	0.05	Eu	12	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	100.0	7.2	1.3	0.181	8.9E+11	F	55.5	S	
6	0.980	0	0	0.06	Gd	13	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	100.0	7.2	1.5	0.208	1.1E+12	A	49.1	S	
7	0.980	0.03	0	0.19	Tb	13	Si	3.3	Mg	6	Cr	1.5	100.0	7.0	1.2	0.171	1.9E+12	A	21.1	A	
※8	0.970	0.01	0	0.20	Gd	14	Si,Al	1.5,1.7	Mg	6	Cr	1.5	100.0	7.3	1.3	0.178	2.8E+12	S	17.7	F	
※9	0.980	0	0	0.11	Gd	13	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	100.0	4.9	0.8	0.163	2.2E+12	S	15.3	F	
10	0.980	0.01	0	0.13	Gd	16	Si	3	Mg	6	Cr	1.5	100.0	5.0	1.0	0.200	1.9E+12	A	20.4	A	
11	0.970	0	0.01	0.12	Gd	22	Si	3	Mg	4.5	Mn	1.1	100.0	20.0	2.7	0.135	1.1E+12	A	49.6	S	
※12	0.980	0	0	0.13	Gd	22	Si	3	Mg	6	Cr	1.5	100.0	21.0	3.0	0.143	7.5E+11	F	57.3	S	
13	0.980	0	0	0.13	Gd	14	Si,Al	1.5,1.7	Mg	4.5	Mn	1.1	100.0	7.2	0.8	0.111	1.9E+12	A	48.9	S	
14	0.980	0	0	0.13	Gd	14	Si	3.3	Mg	6	Cr	1.5	100.0	7.0	0.9	0.129	1.9E+12	A	43.1	S	
15	0.970	0.01	0	0.13	Tb	13	Si	3.1	Mg	6	Cr	1.5	100.0	7.3	1.1	0.151	1.9E+12	A	35.5	A	
16	0.970	0.01	0.01	0.12	Gd	12	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	100.0	7.2	1.5	0.208	1.8E+12	A	27.1	A	
17	0.980	0	0	0.11	Gd,Eu	10,5	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	100.0	7.2	1.8	0.250	1.8E+12	A	20.3	A	
※18	0.980	0	0	0.13	Gd	15	Si	3.3	Mg	6	Cr	1.5	100.0	7.0	1.8	0.257	1.7E+12	A	16.4	F	
※19	0.970	0.01	0	0.12	Gd	15	Si	3.1	Mg	6	Cr	1.5	100.0	7.3	2.0	0.274	1.5E+12	A	3.2	F	
20	0.970	0	0.01	0.11	Gd	15	Si	3.6	Mg	5	Mn	1.1	100.0	7.5	0.4	0.053	2.0E+12	S	57.8	S	
21	0.985	0.01	0	0.10	Gd,Y	10,4	Si,Al	1.5,1.5	Mg	4.5	Mn	1.1	100.0	6.6	0.4	0.061	1.9E+12	A	53.5	S	
22	0.980	0	0	0.11	Gd	15	Si	2.6	Mg	8	Mn	1.2	100.0	7.0	0.5	0.071	2.0E+12	S	53.3	S	
23	0.990	0	0	0.110	Gd	14	Si	3.3	Mg	5	Mn	1.1	100.0	10.0	1.0	0.100	2.2E+12	S	56.6	S	
24	0.990	0	0	0.110	Gd	14	Si	3.3	Mg	5	Mn	1.1	100.0	9.5	1.1	0.116	2.2E+12	S	48.8	S	
25	0.990	0	0	0.110	Gd	14	Si	3.3	Mg	5	Mn	1.1	100.0	7.3	1.0	0.137	2.1E+12	S	32.2	A	
※26	0.990	0	0	0.110	Gd	14	Si	3.3	Mg	5	Mn	1.1	100.0	6.2	1.6	0.258	1.9E+12	A	18	F	
※27	0.990	0	0	0.110	Gd	14	Si	3.3	Mg	5	Mn	1.1	100.0	6.0	1.6	0.267	1.7E+12	A	15.5	F	
※28	0.990	0	0	0.110	Gd	14	Si	3.3	Mg	5	Mn	1.1	100.0	4.0	1.3	0.325	1.6E+12	A	10.3	F	

10

20

30

40

【表 2】

表2

試料番号	$(Ba_{1-x}Sr_xCa_y)_m(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$				第1副成分		焼結助剤		第3副成分		第4副成分		拡散相における希土類元素濃度			IR[Ω]		高温負荷寿命 (MTTF)[h]	
	m	x	y	z	元素	RO _{3/2} [mol%]	合計	元素	含有量 [mol%]	元素	MgO [mol%]	MO [mol%]	平均値 [at%]	標準偏差	標準偏差/平均値	500V, 1min	評価	200°C, 60V/μm	評価
※101	0.935	0	0.01	0.13	Ho	15	15	Si	3	Mg	6	Mn	1.2	1.4	0.171	7.7E+09	F	測定不可	F
102	0.940	0	0	0.10	Eu	14	14	Si	3	Mg	5.5	Mn	1.35	1.3	0.160	1.1E+12	A	39.9	A
103	1.100	0.01	0.02	0.13	Tb	14	14	Si, Al	1.5, 1.7	Mg	5	Mn	1.4	1.3	0.186	1.9E+12	A	21.5	A
※104	1.105	0	0.03	0.13	Gd	15	15	Si	2.9	Mg	6	Mn	1.2	0.9	0.164	2.2E+12	S	10.3	F
※105	0.985	0	0.01	0.05	Eu	15	15	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	1.5	0.205	4.4E+11	F	41.3	S
106	0.980	0	0	0.06	Gd	15	15	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	1.3	0.197	1.1E+12	A	39.0	A
107	0.980	0	0	0.19	Gd	16	16	Si	3	Mg	6	Cr	1.5	1.1	0.190	1.9E+12	A	20.1	A
※108	0.970	0	0.01	0.20	Gd	16	16	Si	2.8	Mg	6	Cr	1.5	1.2	0.194	2.1E+12	S	16.3	F
※109	1.000	0.02	0	0.11	Gd	18	18	Si	3.1	Mg	4	Mn	1.2	1.4	0.182	1.3E+12	A	18.2	F
110	0.990	0.01	0.01	0.11	Tb	15	15	Si	2.9	Mg	4	Mn	1.1	1.4	0.158	1.4E+12	A	21.1	A
※111	0.980	0	0	0.11	Gd	14	14	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	0.8	0.163	2.0E+12	S	18.1	F
112	0.980	0.01	0	0.13	Gd	16	16	Si	3	Mg	6	Cr	1.5	0.9	0.180	1.9E+12	A	20.1	A
113	0.970	0	0.01	0.12	Gd	23	23	Si	3	Mg	4.5	Mn	1.1	1.8	0.090	1.1E+12	A	38.2	A
※114	0.980	0	0	0.13	Gd	23	23	Si	3	Mg	6	Cr	1.5	1.8	0.086	8.8E+11	F	39.0	A
115	0.980	0	0	0.13	Gd, Y	10.5	15	Si, Al	1.5, 1.7	Mg	4.5	Mn	1.1	1.4	0.187	1.9E+12	A	39.2	A
116	0.980	0	0	0.13	Gd	14	14	Si	3.3	Mg	6	Cr	1.5	1.4	0.165	1.8E+12	A	35.0	A
117	0.970	0.01	0	0.13	Tb	14	14	Si	3.1	Mg	6	Cr	1.5	1.3	0.163	1.9E+12	A	30.3	A
118	0.970	0.01	0.01	0.12	Gd	15	15	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	1.5	0.190	1.9E+12	A	26.5	A
119	0.980	0	0	0.11	Eu	15	15	Si	3.1	Mg	4.5	Mn	1.1	1.4	0.177	1.8E+12	A	20.1	A
※120	0.980	0	0	0.13	Gd	15	15	Si	3.3	Mg	6	Cr	1.5	2.2	0.253	1.9E+12	A	18.9	F
※121	0.970	0.01	0	0.12	Gd	15	15	Si	3.1	Mg	6	Cr	1.5	2.4	0.282	1.7E+12	A	14.4	F
122	0.990	0	0	0.12	Gd	15	15	Si	3.1	Mg	5	Mn	1.1	0.8	0.112	1.5E+12	A	47.7	S
123	0.980	0	0.01	0.11	Tb	15	15	Si	3.6	Mg	4	Mn	1	0.9	0.117	1.6E+12	A	44.4	S
124	0.990	0	0	0.11	Gd	14	14	Si	3.3	Mg	5	Mn	1.1	1.1	0.136	1.7E+12	A	41.1	S
125	1.000	0	0	0.12	Gd	14	14	Si	3	Mg	5	Mn	1.1	1.4	0.187	1.5E+12	A	40.3	S
126	0.990	0.01	0.01	0.11	Tb	15	15	Si	3	Mg	4	Mn	1	1.4	0.194	1.6E+12	A	35.2	A
127	0.990	0	0	0.12	Gd, Y	10.5	15	Si	3.3	Mg	5	Mn	1	1.7	0.250	1.4E+12	A	27.5	A
128	0.970	0	0.01	0.11	Gd	15	15	Si	3.6	Mg	5	Mn	1.1	0.5	0.065	2.0E+12	S	55.5	S
129	0.985	0.01	0	0.10	Gd, Y	10, 4	14	Si, Al	1.5, 1.5	Mg	4.5	Mn	1.1	0.5	0.076	1.9E+12	A	54.3	S
130	0.980	0	0	0.11	Gd	15	15	Si	2.6	Mg	8	Mn	1.2	0.7	0.100	2.0E+12	S	51.1	S
131	0.980	0.11	0	0.13	Gd	14	14	Si	3	Mg	4.5	Mn	1.1	0.8	0.118	1.9E+12	A	45.3	S

【0138】

試料1~4および101~104では、主成分のm値が小さいと焼結過多(異常粒成長)によりIR特性が低くなり、m値が大きいと副成分の固溶が進みにくいため高温負荷寿命が低いことが分かる。

試料 5 ~ 8 および 105 ~ 108 からは、Ti サイトを Zr で置換することにより ($BaTiO_3$ $BaTi_{1-z}Zr_zO_3$)、バンドギャップが高くなり、抵抗を高くすることができることが分かる。一方、Zr が過剰であると、希土類元素の主成分への固溶を妨げるため高温負荷寿命が低くなる。

試料 9 および 111 から、拡散相における希土類元素濃度が低過ぎると、十分な高温負荷寿命が得られないことが分かる。一方、試料 12 および 114 から、拡散相における希土類元素濃度が高過ぎると、十分な IR 特性が得られないことが分かる。

試料 18、19、26 ~ 28、120、121 から、拡散相における希土類元素の濃度分布が不均一であると、十分な高温負荷寿命が得られず、試料 12 ~ 17、115 ~ 119 から、希土類元素の濃度分布が均一になるにつれて、高温負荷寿命が向上することが分かる。

10

これらの結果から、拡散相において、一定範囲の希土類元素を均一に分散させることで、高い IR 特性と優れた高温負荷寿命とを両立ができることが分かる。

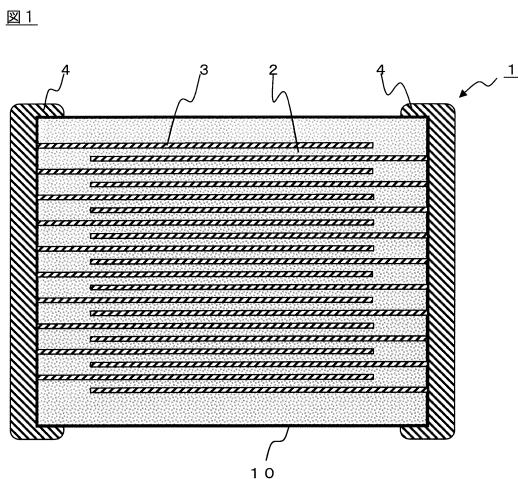
【符号の説明】

【0139】

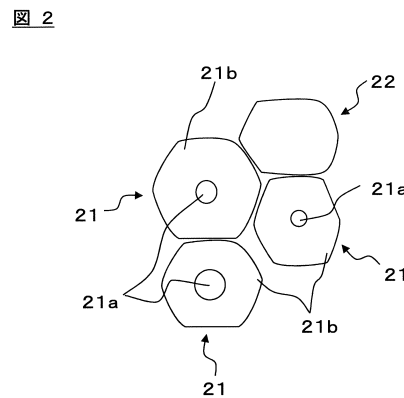
- 1 ... 積層セラミックコンデンサ
- 2 ... 誘電体層
- 21 ... コアシェル構造粒子
- 22 ... 全固溶粒子
- 3 ... 内部電極層
- 4 ... 外部電極
- 10 ... コンデンサ素子本体

20

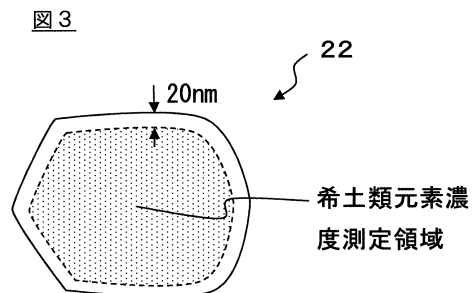
【図 1】



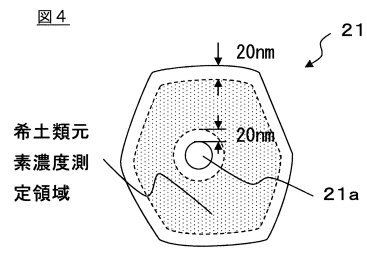
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 有泉 琢磨
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 橋本 晋亮
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 伊藤 康裕
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開2006-199563(JP,A)
特開2005-277393(JP,A)
特開2004-189588(JP,A)
国際公開第2006/132086(WO,A1)
特開2015-182951(JP,A)
特開2001-057314(JP,A)
特開2008-222520(JP,A)
特開2011-138694(JP,A)
国際公開第2011/021464(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00 - 35/84
H01B 3/12
H01G 4/30