

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2012年9月27日(27.09.2012)

(10) 国際公開番号

WO 2012/128175 A1

(51) 国際特許分類:

C04B 35/468 (2006.01) *H01G 4/12* (2006.01)
H01B 3/12 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2012/056688

(22) 国際出願日:

2012年3月15日(15.03.2012)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2011-060842 2011年3月18日(18.03.2011) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 祥一郎(**SUZUKI, Shoichiro**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 伴野 晃一(**BANNO, Koichi**)

chi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 塩田 彰宏(**SHIOTA, Akihiro**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 大塚正博(**OTSUKA, Masahiro**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 神崎 泰介(**KANZAKI, Taisuke**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 中村 将典(**NAKAMURA, Masanori**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

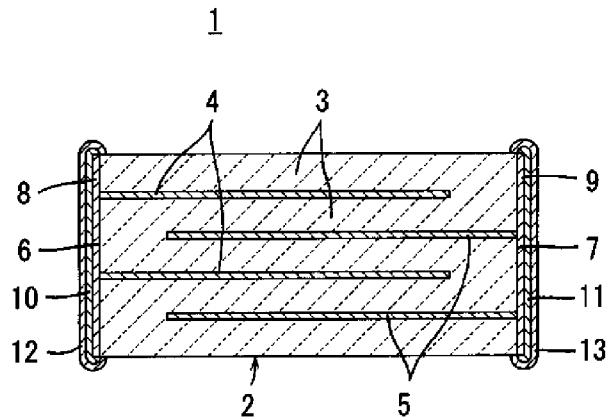
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED CERAMIC CAPACITOR, DIELECTRIC CERAMIC, LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT, AND PROCESS FOR PRODUCING LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ、誘電体セラミック、積層セラミック電子部品および積層セラミックコンデンサの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a dielectric ceramic which can be fired satisfactorily at a lower temperature and has high specific resistance at a higher temperature; and a laminated ceramic electronic component (e.g., a laminated ceramic capacitor) produced using the dielectric ceramic. A laminated ceramic capacitor (1) comprises a laminate (2) which comprises multiple laminated dielectric ceramic layers (3) and multiple internal electrodes (4) respectively formed along the interfaces between the dielectric ceramic layers (3) and external electrodes (8, 9) which are respectively formed on the outer surfaces of the laminate (2). The laminated ceramic capacitor (1) is characterized in that the composition of the laminate (2) contains a perovskite-type compound containing Ba and Ti (wherein a portion of Ba may be substituted by Ca and a portion of Ti may be substituted by Zr) as the main component and additionally contains M (wherein M represents at least one element selected from Cu, Zn, Li, K and Na) and Bi, the total content of M and Bi is 3 parts by mole or more relative to the total content of Ti and Zr of 100 parts by mole, and the particle diameter of crystals in the dielectric ceramic layer is 30 to 150 nm inclusive.

(57) 要約:

[続葉有]



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

十分な低温焼成が可能であり、かつ高温での比抵抗が高い誘電体セラミック、およびそれを用いた積層セラミック電子部品(積層セラミックコンデンサなど)を提供する。積層セラミックコンデンサ1は、積層された複数の誘電体セラミック層3と、誘電体セラミック層3間の界面に沿って形成される複数の内部電極4とを備える積層体2と、積層体2の外表面上に形成された外部電極8、9とを含み、積層体2の組成が、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物(ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されていても良い)を主成分とし、さらに、M(MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種)とBiとを含み、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が3モル部以上であり、誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称 :

積層セラミックコンデンサ、誘電体セラミック、積層セラミック電子部品
および積層セラミックコンデンサの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層セラミックコンデンサに関する。また、積層セラミックコンデンサに使用される誘電体セラミック、積層セラミックコンデンサに代表される積層セラミック電子部品、さらには、積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 図1を参照して、まず、この発明に係る積層セラミック電子部品の代表例である積層セラミックコンデンサ1について説明する。

[0003] 積層セラミックコンデンサ1は、積層された複数のセラミック層3とセラミック層3間の界面に沿って形成される複数の内部電極4および5とをもつて構成される、積層体2を備えている。

[0004] 積層体2の外表面上の互いに異なる位置には、第1および第2の外部電極8および9が形成される。図1に示した積層セラミックコンデンサ1では、第1および第2の外部電極8および9は、積層体2の互いに対向する各端面6および7の上にそれぞれ形成される。内部電極4および5は、第1の外部電極8に電気的に接続される複数の第1の内部電極4と第2の外部電極9に電気的に接続される複数の第2の内部電極5とがあり、これら第1および第2の内部電極4および5は、積層方向において交互に配置されている。外部電極8および9の表面には、必要に応じて第1のめっき層10、11、および第2のめっき層12、13が形成される。

[0005] 積層セラミックコンデンサでは特に小型化が要求されるため、製造過程において、誘電体セラミックのグリーンシートと、内部電極層とを積層した後、同時に焼成する手法がとられる。積層セラミックコンデンサの内部電極に

は、コスト削減のため、Ni等の卑金属が用いられている。

- [0006] 近年、セラミック層の薄層化がさらに進むにつれて、内部電極の薄層化も急がれている。しかし、内部電極を薄層化すると、金属粒子の球状化により内部電極の被覆率が低下しやすいという問題があるため、より低温において焼成する必要が生じる。
- [0007] また、積層セラミック電子部品への種々の特性の要求により、内部電極の金属として、Ag、Cu等、多種多様な金属を用いる必要も生じてきた。このような理由によっても、さらに低温で焼成する必要が生じている。
- [0008] 以上より、低温で焼成可能であり、かつ優れた誘電特性を示すセラミック材料が求められている。

- [0009] たとえば、特許文献1には、多層基板や積層セラミックコンデンサに適したチタン酸バリウム系誘電体磁器組成物が開示されており、1000°C以下で焼成可能なことが記されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2007-290940号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、特許文献1における誘電体磁器組成物においては、高温（150°C）での比抵抗が低いという課題があった。
- [0012] そこで、本発明の目的は、十分な低温焼成が可能であり、かつ高温での比抵抗が高い誘電体セラミックを提供し、さらに、その誘電体セラミックを使用した積層セラミック電子部品（積層セラミックコンデンサやセラミック多層基板など）を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] その手段として、本発明の積層セラミックコンデンサ（請求項1にかかる積層セラミックコンデンサ）は、積層された複数の誘電体セラミック層と、

誘電体セラミック層間の界面に沿って形成される複数の内部電極とを備える積層体と、積層体の外表面上に形成された外部電極と、を含み、積層体の組成が、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とし、さらに、M（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種）とBiとを含み、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が3モル部以上であり、誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であることを特徴とする。

- [0014] この場合において、積層体の組成は、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が12モル部以下であることが好ましい。
- [0015] また、本発明の積層セラミックコンデンサ（請求項3にかかる積層セラミックコンデンサ）は、積層された複数の誘電体セラミック層と、誘電体セラミック層間の界面に沿って形成される複数の内部電極とを備える積層体と、積層体の外表面上に形成された外部電極と、を含み、積層体の組成が、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とし、さらに、Q（QはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも一種）とBiとを含み、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、（Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量）が3モル部以上であり、誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であることを特徴とする。
- [0016] この場合において、積層体の組成は、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、（Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量）が12モル部以下であることが好ましい。
- [0017] また、本発明の積層セラミックコンデンサ（請求項5にかかるコンデンサ）は、積層された複数の誘電体セラミック層と、誘電体セラミック層間の

界面に沿って形成される複数の内部電極とを備える積層体と、積層体の外表面上に形成された外部電極と、を含み、積層体の組成が、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されていても良く、Tiの一部はZrで置換されていても良い）を主成分とし、さらに、M（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種）とBiとを含み、誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であり、積層体を溶剤により溶解したときのTiおよびZrの合計含有量を100モル部としたとき、MとBiの合計含有量が3モル部以上であることを特徴とする。

[0018] この場合において、積層体を溶剤により溶解したときのTiおよびZrの合計含有量を100モル部としたとき、MとBiの合計含有量が12モル部以下であることが好ましい。

[0019] また、本発明の誘電体セラミック（請求項6にかかる誘電体セラミック）は、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されていても良く、Tiの一部はZrで置換されていても良い）を主成分とし、さらに、M（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種）とBiとを含み、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が3モル部以上であり、誘電体セラミックの結晶粒径が30nm以上150nm以下であることを特徴とする。

[0020] この場合において、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が12モル部以下であることが好ましい。

[0021] また本発明にかかる誘電体セラミック（請求項9にかかる誘電体セラミック）は、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Tiの一部はZrで置換されていても良い）を主成分とし、さらに、Q（QはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも一種）とBiとを含み、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、（Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量）が3モル部以上であり、誘電

体セラミックの結晶粒径が30nm以上150nm以下であることを特徴とする。

[0022] この場合において、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、(Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量)が12モル部以下であることが好ましい。

[0023] 上述した本発明の誘電体セラミックは、積層された複数の誘電体セラミック層と、セラミック層間の界面に沿って形成される複数の内部電極とを備える積層体と、積層体の外表面上に形成された外部電極と、を含む積層セラミック電子部品の誘電体セラミック層に使用することができる。

[0024] また、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とする主成分粉末を用意する工程と、MおよびQの少なくとも一方の化合物（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種、QはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも一種）およびBi化合物を用意する工程と、主成分粉末、MおよびQの少なくとも一方の化合物、Bi化合物を混合し、その後、セラミックスラリーを得る工程と、セラミックスラリーからセラミックグリーンシートを得る工程と、セラミックグリーンシートと、内部電極層と、を積み重ねて焼成前の積層体を得る工程と、焼成前の積層体を焼成して、誘電体セラミック層間に内部電極が形成された積層体を得る工程と、を備え、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとQとBiの合計含有量が3モル部以上であり、誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であることを特徴とする。

[0025] この場合において、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとQとBiの合計含有量が12モル部以下であることが好ましい。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、十分な低温焼成が可能であり、かつ高温での比抵抗が高い誘電体セラミックを提供することができ、積層セラミック電子部品（積層

セラミックコンデンサや積層セラミック基板など）の小型化、高性能化に大きく貢献することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の積層セラミック電子部品の一例である積層セラミックコンデンサの一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の誘電体セラミックは、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とするものであり、かつ、M（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種）とBiとを含む。そして、TiおよびZrの合計の含有量100モル部に対するMとBiの合計の含有量が3モル部以上であり、かつ、誘電体セラミックの結晶粒径が30nm以上150nm以下であることにより、低温焼成化と高温での高比抵抗化との両立が達成される。

[0029] この場合において、TiおよびZrの合計の含有量100モル部に対するMとBiの合計の含有量の上限値は特に定められるものではないが、12モル部以下で特に本発明の効果が顕著である。

[0030] また、本発明の別の誘電体セラミックは、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とするものであり、かつ、Q（QはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも一種）とBiとを含む。そして、TiおよびZrの合計の含有量を100モル部としたときの、（Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量）が3モル部以上であり、かつ、誘電体セラミックの結晶粒径が30nm以上150nm以下であることにより、低温焼成化と高温での高比抵抗化との両立が達成される。

[0031] この場合において、TiおよびZrの合計の含有量を100モル部としたときの、（Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合

計含有量) の上限値は特に定められるものではないが、12モル部以下で特に本発明の効果が顕著である。

[0032] なお、主成分におけるBaサイト(Ba, Ca, Sr)とTiサイト(Ti, Zr)とのモル比は基本的に1に近い数字であるが、本発明の目的を損なわない範囲において、0.97以上1.05以下の範囲で制御されうる。

[0033] また、本発明の誘電体セラミックには、本発明の目的を損なわない範囲において、希土類元素、Mg、Mn、V、Al、Ni、Co、Znなどが含まれていてもよい。

[0034] 次に、本発明の誘電体セラミックの製造方法の一例について説明する。

[0035] まず、水熱合成法を利用してチタン酸バリウムの微粒粉末を作製し、これを仮焼することで、主成分粉末を得る。水熱合成法は、微粒の原料粉末を得るのに適した方法であるが、固相合成法を用いても構わない。

[0036] 次に、この主成分粉末に対し、所定量のCuO、ZnO、BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、及びBi₂O₃の各粉末を添加する。これらの粉末としては、本発明の目的を損なわない限り酸化物粉末や炭酸化物粉末に限られるものではない。そして液中にこれらを混合し、乾燥を行うことによって、最終原料としてのセラミック原料粉末が得られる。

[0037] これより先の工程は、本発明の積層セラミック電子部品の一例である積層セラミックコンデンサを例にとり説明する。

[0038] 上述のセラミック原料粉末が用意される。このセラミック原料粉末は、溶媒中に応じて有機バインダ成分と混合され、セラミックスラリーとされる。このセラミックスラリーをシート成形することにより、セラミックグリーンシートが得られる。

[0039] 次に、内部電極となる導体膜がセラミックグリーンシート上に形成される。これにはいくつかの方法があり、AgやNiなどの金属粒子と有機ビヒクルとを含むペーストを所望のパターンにスクリーン印刷する方法が簡便である。その他にも、金属箔を転写する方法や、スパッタリング法などの真空薄

膜形成法によりマスキングしながら導体膜を形成する方法もある。

- [0040] このようにして、セラミックグリーンシートと内部電極層とが多数層重ねられ、圧着することにより、焼成前の生の積層体が得られる。
- [0041] この生の積層体を、例えば大気中で280°Cの温度にて6時間保持することでバインダを燃焼させる。その後、焼成炉において、所定の雰囲気・温度、例えば大気中にて昇降温速度20°C/分、最高温度700~900°Cにて焼成し、セラミック焼結体を含んだセラミック積層体が得られる。
- [0042] このセラミック積層体の内部電極の引き出された箇所に対し、外部電極が形成されることによって、積層セラミックコンデンサが完成する。外部電極の形成方法には、ガラスフリットとCuやAg等の金属粒子とを含むペーストを塗布し、焼き付ける方法や、Agとエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を含む樹脂電極を塗布し、硬化させる方法等が挙げられる。さらに、この外部電極の表面には、必要に応じてNi、Snなどのめっき層が形成される。
- [0043] なお、本発明の積層セラミック電子部品は、積層セラミックコンデンサに限らず、セラミック多層基板など様々な電子部品に適用可能である。
- [0044] [実験例]
- まず、水熱合成法を利用してチタン酸バリウムの微粒粉末を作製し、これを仮焼することで、所定の平均粒子径を有する主成分粉末を得た。
- [0045] 具体的には、まず、主成分を構成する素材として、Ba(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、TiO₂およびZrO₂の各粉末を用意した。
- [0046] 次に、TiO₂とZrO₂をTiとZrの合計含有量1モル部に対するTi、Zrの各含有量が表1および表2のモル部となるように秤量して、水を媒体として攪拌した。続いて、これに、Ba(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂をTiとZrの合計含有量1モル部に対するBa、Ca、Srの各含有量が表1および表2のモル部となるように秤量して、投入した。
- [0047] 次に、主成分を構成する素材が分散された水媒体を蒸発させないように圧力を加えながら200°Cまで温度を昇温し、反応を進行させた。これにより、水媒体中に、平均粒径が約20nmの粉末を得た。

- [0048] 次に、得られた粉末を乾燥して仮焼することにより、主成分粉末であるセラミック粉末を得た。その際、仮焼温度を900～1100℃の範囲で変化させ、主成分粉末の平均粒子径を変化させた。
- [0049] 次に、副成分として、CuO、ZnO、BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、及びBi₂O₃の各粉末を、上記主成分中のTiとZrの合計含有量100モル部に対するBi、Cu、Zn、Ba、Sr、Ca、Li、NaおよびKの各含有量が表1および表2のモル部となるように秤量して、主成分粉末に混合し、混合粉末を得た。
- [0050] なお、得られた混合粉末をICP発光分光分析したところ、表1および表2に示した調合組成とほとんど同一であることが確認された。
- [0051] そして、上記混合粉末に、ポリビニルブチラール系の有機バインダを加えて混合し、トルエンを含む有機溶媒を加えてボールミルにより24時間湿式混合して、これをセラミックスラリーとした。このセラミックスラリーをシート成形し、厚み10μmのセラミックグリーンシートを得た。
- [0052] 次に、このセラミックグリーンシートを複数積層し、圧着し、4mm×4mm×0.5mmの大きさの生の積層体を得た。
- [0053] この生の積層体を大気中にて280℃にて加熱し、有機バインダを除去した。この後、大気中にて800℃で焼成した。
- [0054] なお、得られた焼成後の積層体（焼結体）を溶剤により溶解し、ICP発光分光分析したところ、表1および表2に示した調合組成とほとんど同一であることが確認された。
- [0055] 得られた焼結体の両主面にAgとエポキシ樹脂を含む樹脂電極を塗布し、180℃で硬化させることで、評価用の試料を作製した。
- [0056] 得られた試料について、自動ブリッジ式測定器を用いて、25℃、1kHz、1.0Vrmsの条件で静電容量を測定し、焼結体の寸法から誘電率を求めた。測定は10個の試料について行い、その平均値を算出した。
- [0057] 次に、150℃で、500Vを60秒印加後の抵抗を測定し、焼結体の寸

法から比抵抗を算出した。測定は 10 個の試料について行い、その平均値を算出した。

[0058] 次に、試料の破断面を SEM で観察し、画像解析により結晶粒の円相当径を粒径として、結晶粒の粒径を測定した。そして、各試料につき、100 個の結晶粒の粒径を測定し、その平均値を結晶粒径として算出した。

[0059] 表 1 と表 2 に、各試料における結晶粒径、誘電率、比抵抗の結果を示す。なお、副成分の欄には、主成分 100 モル部に対する各元素の含有量を記載している。

[0060]

[表1]

試料番号	主成分(モル部)						副成分(モル部)						結晶粒径(nm)	誘電率	比抵抗 $\log \rho$ ($\Omega \cdot \text{m}$)					
	Ba	Ca	Sr	Ti	Zr	Bi	Cu	Zn	Li	Na	K	Ba	Q	Sr	Ca					
1	1			1		7	3									10	30	120	7.6	
2	1			1		7	3									10	50	300	7.4	
3	1			1		7	3									10	100	720	7.5	
4	1			1		7	3									10	150	1100	7.3	
5	1			1		7	3									10	200	1300	5.8	
6	1			1		7	3									10	400	1600	5.8	
7	1			1		7	3									10	1000	2200	5.4	
8	1			1		9	1									10	150	1060	8.9	
9	1			1		9	1									10	200	1220	6.6	
10	1			1		5	5									10	150	1100	7.0	
11	1			1		5	5									10	200	1300	5.2	
12	0.95	0.05		1		7	3									10	130	980	7.9	
13	0.98	0.02	1	0.9	0.1	7	3									10	130	1040	7.8	
14	1			1		7	3									10	130	1010	8.2	
15	1			1		6	3									9	140	990	7.6	
16	1			1		6	3									9	220	1400	5.2	
17	1			1		7						5				12	130	920	7.4	
18	1			1		7						5				12	190	1220	5.8	
19	1			1		6						3				9	130	910	7.5	
20	1			1		6						3				9	180	1300	5.9	
21	1			1		7						5				10	120	890	7.2	
22	1			1		7						5				5	12	190	1310	6.1
23	1			1		6						4				10	150	1100	7.2	
24	1			1		6						4				10	210	1250	5.1	
25	1			1		8						2				10	280	1210	5.1	
26	1			1		8						2				10	120	880	7.1	
27	1			1		7						3				10	250	1105	5.2	
28	1			1		7						3				10	250	1105	5.2	

[表1]

[0061]

[表2]

【表2】

試料番号	主成分(モル部)						副成分(モル部)						結晶粒径 (nm)	誘電率 ($\Omega^{-1} \cdot m$)	比抵抗 $\log \rho$				
	Ba	Ca	Sr	Ti	Zr	Bi	Cu	Zn	M	Li	Na	K	Ba	Sr	Ca	合計量			
29	1					0.7	0.3									1.0	110	80	6.0
30	1					2	1									3.0	130	910	7.3
31	1					1	3	2								5.0	150	1110	7.2
32	1					0.7						0.3				1.0	100	60	5.7
33	1					1						1				3.0	130	880	7.8
34	1					1						2				5.0	150	1088	7.6
35	1					1						0.3				1.0	110	60	5.8
36	1					1						1.0				3.0	120	820	7.2
37	1					1						2.0				5.0	150	1046	7.1

表1における試料番号1～28は、副成分の種類、含有量、及び結晶粒径を変化させ、その影響をみたものである。

[0062] 表2における試料番号29～37は、副成分の種類と含有量を変化させ、その影響をみたものである。

[0063] 表1および表2の結果より、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されていても良く、Tiの一部はZrで置換されていても良い）を主成分とし、さらに、M（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種）とBiとを含む誘電体セラミックであって、セラミックの結晶粒径が30nm以上150nm以下であり、TiおよびZrの合計含有量100モル部に対するMとBiの合計の含有量が3モル部以上である試料においては、150°Cの比抵抗 $\text{log}\rho$ が7以上と高く、誘電率も100以上となった。また、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されていても良く、Tiの一部はZrで置換されていても良い）を主成分とし、さらに、Q（QはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも一種）とBiとを含む誘電体セラミックであって、セラミックの結晶粒径が30nm以上150nm以下であり、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、（Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量）が3モル部以上である試料においても、150°Cの比抵抗 $\text{log}\rho$ が7以上と高く、誘電率も100以上となった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の誘電体セラミックは、積層セラミック電子部品、特に積層セラミックコンデンサやセラミック多層基板などに応用可能であり、これらの小型化、高性能化に貢献するものである。

符号の説明

- [0065] 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 セラミック層

- 4、 5 内部電極
- 6、 7 端面
- 8、 9 外部電極
- 10、 11 第1のめっき層
- 12、 13 第2のめっき層

請求の範囲

[請求項1] 積層された複数の誘電体セラミック層と、前記誘電体セラミック層間の界面に沿って形成される複数の内部電極とを備える積層体と、前記積層体の外表面上に形成された外部電極と、を含む積層セラミックコンデンサにおいて、

前記積層体の組成が、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とし、さらに、M（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種）とBiとを含み、

TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が3モル部以上であり、

前記誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

[請求項2] 前記積層体の組成が、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が12モル部以下であることを特徴とする、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項3] 積層された複数の誘電体セラミック層と、前記誘電体セラミック層間の界面に沿って形成される複数の内部電極とを備える積層体と、前記積層体の外表面上に形成された外部電極と、を含む積層セラミックコンデンサにおいて、

前記積層体の組成が、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とし、さらに、Q（QはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも一種）とBiとを含み、

TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、（Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量）が3モル部以上であり、

前記誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であること
を特徴とする積層セラミックコンデンサ。

[請求項4] 前記積層体の組成が、TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、(Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量)が12モル部以下であることを特徴とする、請求項3に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項5] 積層された複数の誘電体セラミック層と、前記誘電体セラミック層間の界面に沿って形成される複数の内部電極とを備える積層体と、前記積層体の外表面上に形成された外部電極と、を含む積層セラミックコンデンサにおいて、

前記積層体の組成が、BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とし、さらに、M（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種）とBiとを含み、

前記誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であり、

前記積層体を溶剤により溶解したときのTiおよびZrの合計含有量を100モル部としたとき、MとBiの合計含有量が3モル部以上であることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

[請求項6] 前記積層体を溶剤により溶解したときのTiおよびZrの合計含有量を100モル部としたとき、MとBiの合計含有量が12モル部以下であることを特徴とする、請求項5に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項7] BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とし、さらに、M（MはCu、Zn、Li、K、

及びNaのうちの少なくとも一種)とBiとを含む誘電体セラミックであって、

TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が3モル部以上であり、

前記誘電体セラミックの結晶粒径が30nm以上150nm以下であること

を特徴とする誘電体セラミック。

[請求項8] TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとBiの合計含有量が12モル部以下であることを特徴とする、請求項7に記載の誘電体セラミック。

[請求項9] BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物(ただし、Tiの一部はZrで置換されていても良い)を主成分とし、さらに、Q(QはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも一種)とBiとを含む誘電体セラミックであって、

TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、(Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量)が3モル部以上であり、

前記誘電体セラミックの結晶粒径が30nm以上150nm以下であることを特徴とする誘電体セラミック。

[請求項10] TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、(Ba、Ca、SrおよびBiの合計含有量-TiおよびZrの合計含有量)が12モル部以下であることを特徴とする、請求項9に記載の誘電体セラミック。

[請求項11] 積層された複数の誘電体セラミック層と、前記セラミック層間の界面に沿って形成される複数の内部電極とを備える積層体と、前記積層体の外表面上に形成された外部電極と、を含む積層セラミック電子部品において、

前記誘電体セラミック層が請求項7ないし10のいずれか1項に記

載の誘電体セラミックを含むことを特徴とする積層セラミック電子部品。

[請求項12] BaおよびTiを含むペロブスカイト型化合物（ただし、Baの一部はCaで置換されても良く、Tiの一部はZrで置換されても良い）を主成分とする主成分粉末を用意する工程と、

MおよびQの少なくとも一方の化合物（MはCu、Zn、Li、K、及びNaのうちの少なくとも一種、QはBa、CaおよびSrのうちの少なくとも一種）およびBi化合物を用意する工程と、

前記主成分粉末、前記MおよびQの少なくとも一方の化合物、Bi化合物を混合し、その後、セラミックスラリーを得る工程と、

前記セラミックスラリーからセラミックグリーンシートを得る工程と、

前記セラミックグリーンシートと、内部電極層と、を積み重ねて焼成前の積層体を得る工程と、

前記焼成前の積層体を焼成して、誘電体セラミック層間に内部電極が形成された積層体を得る工程と、を備える積層セラミックコンデンサの製造方法であって、

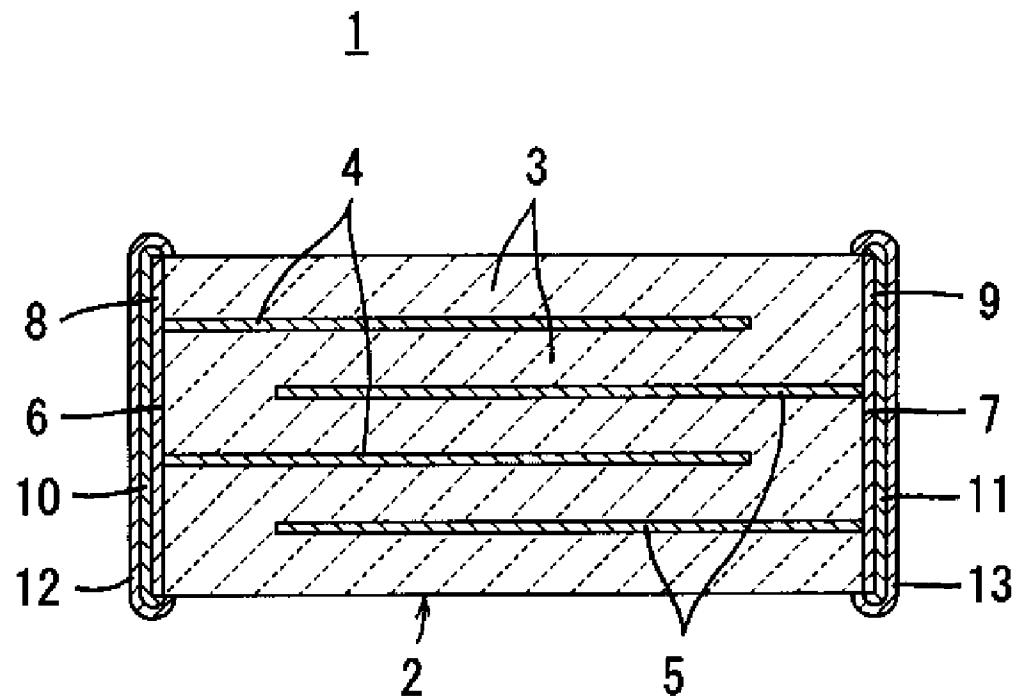
TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとQとBiの合計含有量が3モル部以上であり、

前記誘電体セラミック層の結晶粒径が30nm以上150nm以下であること、

を特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

[請求項13] TiおよびZrの合計含有量を100モル部としたときの、MとQとBiの合計含有量が12モル部以下であること、を特徴とする、請求項12に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/468 (2006.01) i, H01B3/12 (2006.01) i, H01G4/12 (2006.01) i, H01G4/30 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/468, H01B3/12, H01G4/12, H01G4/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-132606 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), claims 1 to 3, 8; paragraph [0016]; tables 2-1 to 2-3 & US 2009/0141427 A1 & KR 10-2009-0056039 A	1, 2, 5-8, 11-13 3, 4, 9, 10
Y	JP 2002-173368 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), paragraph [0034] (Family: none)	3, 4, 9, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2012 (12.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056688

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

Document 1: JP 2009-132606 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), claims 1 to 3, 8, paragraph [0016], tables 2-1 to 2-3 & US 2009/0141427 A1 & KR 10-2009-0056039 A

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1 and 2

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C04B35/468 (2006.01)i, H01B3/12 (2006.01)i, H01G4/12 (2006.01)i, H01G4/30 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C04B35/468, H01B3/12, H01G4/12, H01G4/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-132606 A (三星電機株式会社) 2009.06.18, 請求項1~3、 請求項8、【0016】、表2-1~表2-3 & US 2009/0141427 A1	1, 2, 5-8, 11-1
Y	& KR 10-2009-0056039 A	3
Y	JP 2002-173368 A (日本特殊陶業株式会社) 2002.06.21, 【003 4】 (ファミリーなし)	3, 4, 9, 10

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 12. 06. 2012	国際調査報告の発送日 19. 06. 2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官（権限のある職員） 武石 卓 電話番号 03-3581-1101 内線 3465 4T 3767

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に单一性の要件を満足しない。

- 文献1：JP 2009-132606 A (三星電機株式会社) 2009.06.18, 請求項1～3、請求項8、【0016】、表2-1～表2-3 & US 2009/0141427 A1 & KR 10-2009-0056039 A

次に示す請求項に係る発明が、主発明である。

- ・請求項1、2

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。