

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 12 月 31 日 (31.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/001690 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 23/00 (2006.01) H01G 4/12 (2006.01)
C04B 35/46 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)
H01B 3/12 (2006.01)

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): 川本 光俊 (KAWAMOTO, Mitsutoshi) [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).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/060847

(22) 国際出願日:

2008 年 6 月 13 日 (13.06.2008)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(74) 代理人: 國弘 安俊 (KUNIHIRO, Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 14-10 カトキチ新大阪ビル 10 階 Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2007-168530 2007 年 6 月 27 日 (27.06.2007) JP

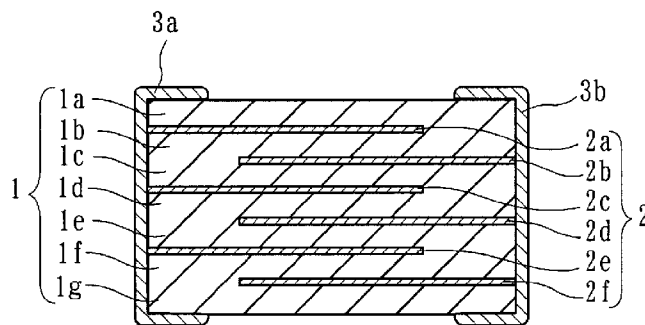
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR CERAMIC POWDER, SEMICONDUCTOR CERAMIC, AND LAMINATED SEMICONDUCTOR CAPACITOR

(54) 発明の名称: 半導体セラミック粉末、及び半導体セラミック、並びに積層型半導体セラミックコンデンサ

[図 2]



(57) Abstract: This invention provides an SrTiO₃-based grain boundary insulated semiconductor ceramic. In this semiconductor ceramic, a donor element is dissolved as a solid solution in crystal grains, and an acceptor element is present in at least crystal grain boundaries. The integration width on (222) face of the crystal face is 0.500 degree or less. The average powder grain diameter of the crystal grains is 1.0 μm or less. The powder is fired to produce a semiconductor ceramic. Further, the semiconductor ceramic is used to produce a laminated semiconductor ceramic capacitor. The above constitution can realize an SrTiO₃-based grain boundary insulated semiconductor ceramic powder which, even when the average crystal grain diameter of the ceramic is 1.0 μm or less, has a large apparent dielectric constant (ϵ_{TAPP}) of 5000 or more and, at same time, has excellent insulating properties, a semiconductor ceramic produced by firing the semiconductor ceramic powder, and a laminated semiconductor ceramic capacitor using the semiconductor ceramic, which has realized a large capacity by reducing the thickness of the layer and adopting a multi-layer structure.

(57) 要約: 本発明は、SrTiO₃系粒界絶縁型の半導体セラミックに関する。この半導体セラミックは、ドナー元素が結晶粒子中に固溶されると共に、アクセプタ元素が少なくとも結晶粒界中に存在し、結晶面の(222)面における積分幅が0.500°以下で

[続葉有]



WO 2009/001690 A1



KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

あり、かつ、結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下である。これを焼成して半導体セラミックを得る。また、この半導体セラミックを使用して積層型半導体セラミックコンデンサを得る。これにより、結晶粒子の平均磁器粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であっても、5000以上の大きな見掛け比誘電率 $\varepsilon_{\text{rAPP}}$ を有し、かつ絶縁性にも優れた SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミック粉末、及び該半導体セラミック粉末を焼結させた半導体セラミック、並びに該半導体セラミックを使用して薄層化・多層化による大容量を可能にした積層型半導体セラミックコンデンサを実現する。

明 細 書

半導体セラミック粉末、及び半導体セラミック、並びに積層型半導体セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は半導体セラミック粉末、及び半導体セラミック、並びに積層型半導体セラミックコンデンサに関し、より詳しくは SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミック粉末、及びこれを焼結させた半導体セラミック、並びに該半導体セラミックを用いた積層型半導体セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 近年のエレクトロニクス技術の発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進んでいる。そして、積層セラミックコンデンサの分野でも、小型化・大容量化の要求が高まっており、このため比誘電率の高いセラミック材料の開発と誘電体セラミック層の薄層化・多層化が進められている。

[0003] 例えば、特許文献1には、一般式： $\{\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Re}_y\text{O}_m\}\text{TiO}_2 + \alpha\text{MgO} + \beta\text{MnO}$ (Reは、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、及びYbの群から選ばれる希土類元素、 α 、 β 、 m 、 x 、および y は、それぞれ、 $0.001 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.025$ 、 $1.000 < m \leq 1.035$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、及び $0.001 \leq y \leq 0.06$)で表される誘電体セラミックが提案されている。

[0004] この特許文献1では、上記誘電体セラミックを使用した積層セラミックコンデンサが開示されており、セラミック層1層当たりの厚みが $2\mu\text{m}$ 、有効誘電体セラミック層の総数が5で比誘電率 ϵ_r が1200～3000の積層セラミックコンデンサを得ることができる。

[0005] 一方、特許文献1の積層セラミックコンデンサは、セラミック自体の誘電体としての作用を利用したものであるが、これとは原理的に異なる半導体セラミックコンデンサの研究・開発も盛んに行われている。

[0006] 例えば、特許文献2では、結晶粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下で最大粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の SrTiO_3 系粒界絶縁型半導体磁器素体が提案されている。

[0007] この粒界絶縁型の半導体セラミックは、セラミック成形体を還元雰囲気下で焼成（一次焼成）して半導体化した後、酸化雰囲気下で焼成（二次焼成（再酸化））することにより結晶粒界を絶縁体化し、該結晶粒界で静電容量を取得するようにしたものである。

[0008] そして、この特許文献2では、単層構造の半導体セラミックコンデンサであるが、結晶粒子の平均粒径が $8\mu\text{m}$ の場合で見掛け比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ が9000の半導体磁器素体を得ている。

[0009] また、特許文献3は、 $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ca}_{x-y}\text{Y}_y)_m(\text{Ti}_{1-z}\text{Nb}_z)_3\text{O}_3$ を主成分とする組成物中に、V酸化物、Mo酸化物及びW酸化物から選ばれる1種又は2種以上の焼成後における酸化物合計量が主成分とのモル比で0.1～0.5モル%の範囲となる副成分を含む半導体セラミックス材料で形成された層と、ニッケル内部電極層の積層体を焼成する焼成工程と、該積層体に再酸化物質を付与する再酸化物質付与工程と、当該付与後の積層体を再酸化する工程とを有する粒界絶縁型積層半導体コンデンサの製造方法であって、前記再酸化工程を窒素雰囲気中に所定の再酸化条件で熱処理した粒界絶縁型積層半導体セラミックコンデンサの製造方法を提案している。

[0010] この特許文献3では、半導体セラミック層の1層当たりの厚さが $3\mu\text{m}$ であって、外径寸法が縦3.2mm、横1.6mm、高さ1.2mmの SrTiO_3 系粒界絶縁型積層半導体セラミックを試作し、1mAの電流が流れる際の電圧値、すなわちバリスタ電圧 $V_{1\text{mA}}$ が2.49V～3.06V、見かけ比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ が2500～4100の特性を得ている。

[0011] 特許文献1:特開平11-302072号公報

特許文献2:特許第2689439号明細書

特許文献3:特開2005-86020号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 特許文献1の誘電体セラミックを使用してセラミック層の薄層化・多層化を推し進めると、バイアス印加時の比誘電率が低下したり、静電容量の温度特性が悪化し、また短絡不良が急増するという問題点があった。

[0013] このため、例えば100 μF 以上の大容量を有する薄層の積層セラミックコンデンサ

を得ようとした場合、誘電体セラミック層1層当たりの厚みを1 μm 程度とし、かつ、700層～1000層程度の積層数が必要となるが、このような大容量の積層セラミックコンデンサは、汎用品として市場に供給されていないのが現状である。

[0014] 一方、特許文献2及び3に記載されているような SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックは、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} の電界依存性も小さく、またバリスタ特性を有していることから、高電圧が印加されても素子が破壊してしまうのを回避することが可能であり、したがってコンデンサ分野への応用が期待されている。

[0015] しかしながら、特許文献2では、平均粒径が最小でも4 μm と大きく(同文献、第1表参照)、これでは薄層化に限界があり、薄層化・多層化による大容量の積層コンデンサを得ることは到底できない。

[0016] また、特許文献3は、上述したようにバリスタ電圧 $V_{1\text{mA}}$ が2.49V～3.06Vと低く、実用上、コンデンサ素子としての定格電圧の設計は不可能に近い。しかも、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} も2500～4100と低く、現状の積層セラミックコンデンサと比較しても優位性は見出せない。

[0017] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、結晶粒子の平均磁器粒径が1.0 μm 以下であっても、5000以上の大きな見掛け比誘電率 ϵr_{APP} を有し、かつ絶縁性にも優れた SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミック粉末、及び該半導体セラミック粉末を焼結させた半導体セラミック、並びに該半導体セラミックを使用して薄層化・多層化による大容量を可能にした積層型半導体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

[0018] SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックでは、セラミックを半導体化させるために、ドナー元素を結晶粒子に固溶させている。また、この種の半導体セラミックでは、アクセプタ元素を結晶粒界に存在させると、二次焼成時に酸素が前記アクセプタ元素によって結晶粒界に吸着し、これにより誘電特性の向上を図ることができる。

[0019] そこで、本発明者は、ドナー元素が結晶粒子に固溶し、かつアクセプタ元素が結晶粒界に存在するように組成成分を調整し、鋭意研究を行ったところ、焼結前の粉末段階で結晶性を向上させ、かつ結晶粒子を極力微粉状とすることにより、見掛け比誘電

率 ε_{r_APP} や絶縁性等の特性向上が可能であるという知見を得た。そして、本発明者の更なる鋭意研究の結果、結晶面の(222)面における積分幅(積分強度／ピーク強度) β が 0.500° 以下であり、かつ平均粉末粒径を $1.0\mu m$ 以下の場合に、焼結後の結晶粒子の平均磁器粒径が $1.0\mu m$ 以下であっても、見掛け比誘電率 ε_{r_APP} が 500 以上であり、かつ比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot cm$) が 10 以上となって良好な絶縁性を得ることができるということが分かった。

[0020] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る半導体セラミック粉末は、 $SrTiO_3$ 系粒界絶縁型の半導体セラミック粉末であって、ドナー元素が結晶粒子中に固溶されると共に、アクセプタ元素が少なくとも結晶粒界中に存在し、結晶面の(222)面における積分幅が 0.500° 以下であり、かつ、結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu m$ 以下であることを特徴としている。

[0021] また、本発明の半導体セラミック粉末は、前記ドナー元素には、La、Sm、Dy、Ho、Y、Nd、Ce、Nb、Ta、及びWの中から選択された少なくとも1種の元素が含まれることを特徴としている。

[0022] さらに、本発明に係る半導体セラミック粉末は、前記アクセプタ元素には、Mn、Co、Ni、及びCrの中から選択された少なくとも1種の元素が含まれることを特徴としている。

[0023] また、本発明に係る半導体セラミックは、上記半導体セラミック粉末が焼結されてなることを特徴としている。

[0024] また、薄層化・多層化して大容量の積層型半導体セラミックコンデンサを得るためには、結晶粒子の平均磁器粒径を $1.0\mu m$ 以下とするのが望ましいが、結晶粒子は焼成処理時に粒成長して粗大化することから、半導体セラミック粉末の平均粉末粒径が $1.0\mu m$ 以下であっても組成範囲の調整だけでは平均磁器粒径を $1.0\mu m$ 以下とするのが困難な場合がある。

[0025] そこで、本発明者らは更に鋭意研究を重ねたところ、焼成温度が仮焼温度よりも低くなるような温度に設定して焼成処理を行うことにより、焼成処理時における結晶粒子の粒成長が抑制されて結晶粒子の平均磁器粒径を $1.0\mu m$ 以下にできることが分かった。

[0026] すなわち、本発明の半導体セラミックは、前記半導体セラミック粉末の作製時における仮焼温度よりも低い温度で焼結されてなることを特徴としている。

[0027] また、本発明に係る積層型半導体セラミックコンデンサは、内部電極が前記部品素体に設けられ、かつ前記部品素体の表面に前記内部電極と電氣的に接続可能とされた外部電極が形成された積層型半導体セラミックコンデンサにおいて、前記部品素体が、上記半導体セラミックで形成されていることを特徴としている。

発明の効果

[0028] 本発明の半導体セラミック粉末によれば、LaやSm等のドナー元素が結晶粒子中に固溶されると共に、MnやCo等のアクセプタ元素が少なくとも結晶粒界中に存在し、結晶面の(222)面における積分幅が 0.500° 以下であり、かつ、結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であるので、焼結後の結晶粒子の平均磁器粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であっても、見かけ比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ が5000以上であり、比抵抗 $\log\rho$ ($\rho:\Omega\cdot\text{cm}$)が10以上の電氣的特性を得ることが可能となる。

[0029] また、本発明の半導体セラミックによれば、上記半導体セラミック粉末が焼結されてなるので、上述したように見掛け比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ が5000以上と大きく、しかも比抵抗 $\log\rho$ ($\rho:\Omega\cdot\text{cm}$)も10以上となって絶縁性に優れたものとなり、良好な電氣的特性を有する半導体セラミックを得ることが可能となる。

[0030] また、前記半導体セラミック粉末の作製時における仮焼温度よりも低い温度で焼結されてなるので、結晶粒子の平均磁器粒径を $1.0\mu\text{m}$ 以下に抑制することが可能となり、薄層化・多層化に好適な半導体セラミックを得ることができる。

[0031] また、本発明の積層型半導体セラミックコンデンサによれば、部品素体が、上記半導体セラミックで形成されているので、部品素体を構成する半導体セラミック層を $1.0\mu\text{m}$ 程度に薄層化しても大きな見掛け比誘電率 $\epsilon_{r_{APP}}$ を有し、しかも比抵抗も大きく、従来の積層型セラミックコンデンサでは実現できなかった薄層化・多層化による大容量且つ高性能の積層型半導体セラミックコンデンサを実現することが可能となる。

[0032] 特に、 SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックはバリスタ機能を有していることから、従来の積層セラミックコンデンサでは実現不可能とされている耐サージコンデンサやサージ吸収コンデンサを実現することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1](222)面における積分幅 β の意義を説明するための図である。

[図2]本発明に係る半導体セラミックを使用して製造された積層型半導体セラミックコンデンサの一実施の形態を模式的に示した断面図である。

[図3]焼成プロファイルと起電力の経時変化の一例を示す図である。

[図4]試料番号1のX線回折チャートである。

符号の説明

[0034] 1 部品素体

1a～1g 半導体セラミック層

2 内部電極

3a、3b 外部電極

発明を実施するための最良の形態

[0035] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0036] 本発明の一実施の形態としての半導体セラミック粉末は、 SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミック粉末であって、ドナー元素が結晶粒子中に固溶されると共に、アクセプタ元素が少なくとも結晶粒界中に存在し、かつ、結晶面の(222)面における積分幅 β が 0.500° 以下であり、かつ、結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下とされている。

[0037] すなわち、ドナー元素を結晶粒子に固溶させることによりセラミックを半導体化させることができる。また、粒界絶縁型の半導体セラミックコンデンサでは、組成物を半導体化させた後、二次焼成を行うことにより結晶粒界を絶縁体化させているが、この場合、アクセプタ元素を結晶粒界に存在させると、二次焼成時に酸素が前記アクセプタ元素によって結晶粒界に吸着し、これにより誘電特性の向上を図ることができる。

[0038] しかしながら、ドナー元素やアクセプタ元素の含有量を調整したのみでは、見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} が5000以上、かつ比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$)が10以上の絶縁性に優れた所望の電気的特性を有する半導体セラミックを得るのは困難な状況にある。

[0039] そこで、本発明者は半導体セラミック粒子の結晶構造に着目して鋭意研究を行った。すると焼結前の粉末段階における結晶粒子の結晶性が半導体セラミックの電氣的

特性に影響を及ぼすことが分かった。

[0040] そして、粉末段階である焼結前の結晶粒子の結晶性を、図1に示すようにX線回折の積分幅(積分強度/ピーク強度) β で評価したところ、結晶面の(222)面における積分幅 β が 0.500° 以下の高結晶状態となるように組成成分を調整することにより、電気的特性の向上が可能であることが分かった。

[0041] 一方、前記積分幅 β が 0.500° 以下の場合であっても、結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ を超える場合は、十分な電気的特性の向上を望めないことも分かった。

[0042] そして、組成成分及び仮焼温度を調整し、前記積分幅 β が 0.500° 以下であっても、かつ結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の半導体セラミック粉末を作製し、焼結させて電気的特性を測定した。そしてその結果、見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} が5000以上、かつ比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$) が10以上の絶縁性が良好な半導体セラミックを安定的に得ることのできる事が分かった。

[0043] すなわち、前記積分幅 β が 0.500° 以下のみの場合、或いは、焼結前の結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下のみの場合は、未だ十分な所望の電気的特性を得ることはできず、前記積分幅 β が 0.500° 以下、及び焼結前の結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の双方を満足することによって、見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} が5000以上、かつ比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$) が10以上の絶縁性が良好な所望の電気的特性を有する半導体セラミックを得ることができるのである。

[0044] 例えば、前記積分幅 β が 0.500° を超えている場合は、焼結前の結晶粒子の平均粉末粒径が超微粒(例えば、 $0.2\mu\text{m}$ 以下)であっても、絶縁性自体が発現しなくなる程度に比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$) が極端に低下する。すなわち、前記積分幅 β が 0.500° を超えると、平均粉末粒径が前記超微粒であっても、焼成時に粒子が2倍以上に粒成長してしまうおそれがある。そしてこの場合、再酸化性が極端に低下することから、コンデンサを形成しても絶縁性自体が発現しなくなる程度に比抵抗が極端に低下する。

[0045] ここで、ドナー元素の含有モル量は、特に限定されるものではないが、Ti元素100モルに対し2.0モル以下が好ましい。これはドナー元素がTi元素100モルに対し2.

0モルを超えると焼結性が悪化して見掛け比誘電率 ϵr_{APP} の低下を招くおそれがあるからである。尚、より好ましくはTi元素100モルに対し1.0モル以下、さらに好ましくは0.8～1.0モルが望ましい。

[0046] そして、このようなドナー元素としては、結晶粒子に固溶してドナーとして作用するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、La、Sm、Dy、Ho、Y、Nd、Ce等の希土類元素や、Nb、Ta、W等を使用することができる。

[0047] また、結晶粒界に存在するアクセプタ元素についても、その含有モル量は特に限定されるものではないが、Ti元素100モルに対し0.1～1.0モルが好ましい。これは、アクセプタ元素の含有モル量がTi元素100モルに対し1.0モルを超えてしまうと、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} や絶縁性の低下を招くおそれがあり、一方、0.1モル未満の場合は誘電特性や絶縁性自体の発現が困難になるおそれがあるからである。尚、より好ましくはTi元素100モルに対し0.5モル程度が望ましい。

[0048] 尚、アクセプタ元素は、少なくとも結晶粒界に存在することが必須であるが、特性に影響を与えない範囲であれば結晶粒子に固溶していてもよい。そして、このようなアクセプタ元素としては、Mn、Co、Ni、Cr等の遷移金属元素を使用することができる。

[0049] また、上記半導体セラミック粉末中、特に結晶粒界中に、Ti元素100モルに対し0.1モル以下の範囲で低融点酸化物を添加するのも好ましい。このような低融点酸化物を添加することにより、焼結性を向上させることができると共に上記アクセプタ元素の結晶粒界への偏析を促進することができる。

[0050] 尚、低融点酸化物の含有モル量がTi元素100モルに対し、0.1モルを超えると見掛け比誘電率 ϵr_{APP} の低下を招くおそれがあることから、低融点酸化物を添加する場合は、上述したようにTi元素100モルに対し0.1モル以下とするのが好ましい。

[0051] そして、このような低融点酸化物としては、特に限定されるものではなく、 SiO_2 、Bやアルカリ金属元素(K、Li、Na等)を含有したガラスセラミック、銅－タングステン酸化物等を使用することができるが、 SiO_2 が好んで使用される。

[0052] また、SrサイトとTiサイトとの配合モル比mは、化学量論組成($m=1.000$)の近傍であれば、特に限定されるものではないが、 $0.995 \leq m \leq 1.020$ となるようにするのが好ましい。これは、配合モル比mが0.995未満になると、結晶粒子の平均粉末粒

径が $1.0\mu\text{m}$ を超えて大きくなるおそれがあり、一方、配合モル比 m が 1.020 を超えると、化学量論組成からの偏位が大きくなって焼結が困難になるおそれがあるからである。そして、配合モル比 m は、さらには $0.995 \leq m \leq 1.010$ が好ましく、より好ましくは $1.000 < m \leq 1.010$ である。

[0053] そして、上記半導体セラミック粉末を焼結させることにより半導体セラミックが得られるが、その際、焼成温度を半導体セラミック粉末作製時の仮焼温度よりも低温に設定するのが好ましい。

[0054] すなわち、組成範囲を調整し、仮焼温度を選択することにより、結晶粒子の平均粉末粒径は $1\mu\text{m}$ 以下に抑制することが可能である。しかしながら、これだけでは、半導体セラミック(焼結体)の結晶粒子の平均磁器粒径を $1\mu\text{m}$ 以下に抑制することが困難な場合があり、薄層大容量化に支障を来たすおそれがある。これは、仮焼後の半導体セラミック粉末の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の微粉状であっても、焼成処理を行うと結晶粒子が粒成長し、粗大化するためである。つまり、半導体セラミック粉末の結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ に対し十分に小さければ格別、結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ に近い場合は、焼成処理時に結晶粒子が粒成長して粗大化し、このため結晶粒子の平均磁器粒径を $1.0\mu\text{m}$ 以下に抑制することが困難になる場合がある。

[0055] したがって、焼成温度を仮焼温度よりも低くなるように設定して焼成処理を行うことによって結晶粒子の粒成長を抑制するのが好ましく、これにより結晶粒子の平均磁器粒径を確実に $1.0\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0056] そしてこのようにして結晶粒子の平均磁器粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下の超微粒でありながら、見掛け比誘電率 $\epsilon_{r, \text{APP}}$ が5000以上であって、比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$)が10以上の絶縁性に優れた半導体セラミックを得ることができる。

[0057] 図2は本発明に係る半導体セラミックを使用して製造された積層型半導体セラミックコンデンサの一実施の形態を模式的に示した断面図である。

[0058] 該積層型半導体セラミックコンデンサは、本発明の半導体セラミックからなる部品素体1に内部電極2(2a~2f)が埋設されると共に、該部品素体1の両端部には外部電極3a、3bが形成されている。

- [0059] すなわち、部品素体1は、複数の半導体セラミック層1a～1gと内部電極2a～2fとが交互に積層された積層焼結体からなり、内部電極2a、2c、2eは外部電極3aと電氣的に接続され、内部電極2b、2d、2fは外部電極3bと電氣的に接続されている。そして、内部電極2a、2c、2eと内部電極2b、2d、2fとの対向面間で静電容量を形成している。
- [0060] 次に、上記半導体セラミックコンデンサの製造方法を説明する。
- [0061] まず、セラミック素原料として SrCO_3 等のSr化合物、LaやSm等のドナー元素を含有したドナー化合物、MnやCo等のアクセプタ化合物、好ましくは比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上(平均粒径:約 $0.1\mu\text{m}$ 以下)とされた TiO_2 等のTi化合物をそれぞれ用意し、これらセラミック素原料を所定量秤量する。
- [0062] 次いで、この秤量物に所定量の分散剤を添加し、PSZ(Partially Stabilized Zirconia;「部分安定化ジルコニア」)ボール等の粉碎媒体及び水と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で十分に湿式混合してスラリーを作製する。
- [0063] 次に、このスラリーを蒸発乾燥させた後、大気雰囲気下、所定温度(例えば、 1300°C ～ 1450°C)で2時間程度、仮焼処理を施し、仮焼粉末を作製する。
- [0064] 次いで、必要に応じて SiO_2 等の低融点酸化物を所定量秤量し、次いでこれら低融点酸化物を前記仮焼粉末及び純水並びに必要に応じて分散剤を添加して十分に湿式混合した後に蒸発乾燥を行い、その後大気雰囲気下、所定温度(例えば、 600°C)で5時間程度、熱処理を行い、熱処理粉末を作製する。
- [0065] 次に、この熱処理粉末にトルエン、アルコール等の有機溶媒や分散剤を適量添加し、その後、再度前記粉碎媒体と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で十分に湿式で混合し、次いで、有機バインダや可塑剤を適量添加して十分に長時間湿式で混合し、これによりセラミックスラリーを得る。
- [0066] 次に、ドクターブレード法、リップコータ法、ダイコータ法等の成形加工法を使用してセラミックスラリーに成形加工を施し、焼成後の厚みが所定厚み(例えば、 $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度)となるようにセラミックグリーンシートを作製する。
- [0067] 次いで、内部電極用導電性ペーストを使用してセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷、グラビア印刷、真空蒸着、又はスパッタリング等を施し、前記セラミックグリー

ンシートの表面に所定パターンの導電膜を形成する。

[0068] 尚、内部電極用導電性ペーストに含有される導電性材料としては特に限定されるものではないが、NiやCu等の卑金属材料を使用するのが好ましい。

[0069] 次いで、導電膜が形成されたセラミックグリーンシートを所定方向に複数枚積層すると共に、導電膜の形成されていない外層用のセラミックグリーンシートを積層した後、圧着し、所定寸法に切断してセラミック積層体を作製する。

[0070] そしてこの後、大気雰囲気下で温度200～300℃、さらに必要に応じて弱還元雰囲気下、700～800℃の温度で脱バインダ処理を行なう。次いで、 H_2 ガスと N_2 ガスが所定の流量比(例えば、 $H_2/N_2=0.025/100\sim 1/100$)となるように還元雰囲気とされた焼成炉を使用し、該焼成炉内で、1150～1300℃の温度で2時間程度、一次焼成を行い、セラミック積層体を半導体化する。すなわち、仮焼温度(1300～1450℃)以下の低温で一次焼成を行い、セラミック積層体を半導体化する。

[0071] ここで、この一次焼成処理において、焼成後の冷却開始時に焼成炉内の酸素分圧を急激に上昇させ、冷却開始時の酸素分圧(冷却時酸素分圧)を焼成過程での酸素分圧(焼成時酸素分圧)の 1.0×10^4 倍以上に設定して冷却処理を行う。

[0072] すなわち、本実施の形態では、焼成後の冷却開始時に水蒸気を焼成炉内に大量に供給し、さらには焼成炉内の H_2 ガスの供給流量を所定量(例えば、 $1/10$)だけ減ずることによって、焼成炉内の酸素分圧を急激に上昇させる。具体的には、冷却時酸素分圧と焼成時酸素分圧との比、すなわち酸素分圧比 ΔPO_2 を 1.0×10^4 以上に設定して冷却処理を行う。そしてこれにより5000以上の見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} を確保しつつ、より一層大きな比抵抗を得ることができる。

[0073] 尚、上記「冷却開始時」とは、冷却過程突入時のみならず、冷却過程突入後、焼成炉内の温度が焼成最高温度から所定温度(例えば、30～50℃)だけ低下するまでの短時間をも含む。

[0074] ここで、冷却時酸素分圧を焼成時酸素分圧の 1.0×10^4 倍以上に設定した理由について、図3を参照しながら説明する。

[0075] 図3は、焼成プロファイルと起電力Eの経時変化を示した図である。横軸が時間(hr)、左縦軸が温度(℃)、右縦軸が起電力E(V)であり、実線が焼成プロファイル、一

点鎖線が起電力の経時変化を示している。

[0076] すなわち、焼成プロファイルは、焼成処理の開始時には、矢印Aに示すように焼成炉の炉内温度を昇温させ(昇温過程)、次いで矢印Bに示すように最高焼成温度 T_{max} (本実施の形態では、 $1150\sim 1300^{\circ}\text{C}$)で2時間程度保持し(焼成過程)、その後矢印Cに示すように炉内温度を降温させて被焼成物を冷却させている(冷却過程)。

[0077] 一方、起電力 E (V)と焼成炉内の酸素分圧 PO_2 (atm)との間には、数式(1)に示すようにネルンストの式が成立する。

$$[0078] \quad E = (2.15 \times 10^{-5} \times T) \times \ln(\text{PO}_2 / 0.206) \cdots (1)$$

ここで、 T は焼成炉内の絶対温度(K)である。

[0079] したがって起電力 E を測定することにより、酸素分圧 PO_2 を求めることができる。

[0080] そして、焼成炉内での起電力 E の経時変化を直挿式のジルコニア酸素センサで測定しつつ、冷却過程突入時に焼成炉内に水蒸気を供給し、さらに必要に応じて焼成炉内への水素ガスの供給流量を減じたところ、図3の一点鎖線で示すように、炉内温度が焼成最高温度 T_{max} から所定温度 ΔT (例えば、 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$)だけ低下した時点で起電力 E は常に極小となり、その後起電力 E は徐々に上昇することが判明した。したがって、数式(1)より、炉内温度が焼成最高温度 T_{max} から所定温度 ΔT だけ低下した時点で酸素分圧 PO_2 は極大となる。

[0081] そこで、本発明者は、極大となる酸素分圧 PO_2 を冷却時酸素分圧とし、焼成最高温度 T_{max} のときの酸素分圧を焼成時酸素分圧とし、炉内への水蒸気の供給流量と H_2 ガスの供給流量とを調整しながら両者の酸素分圧比 ΔPO_2 (=冷却時酸素分圧/焼成時酸素分圧)を種々異ならせ、繰り返し実験を行った。そしてその結果、上記酸素分圧比 ΔPO_2 を 1.0×10^4 以上とすることにより、5000以上の見掛け比誘電率 ϵ_r を確保しつつ、より一層大きな比抵抗を得ることのできる事が分かった。

[0082] そこで、本実施の形態では、酸素分圧比 ΔPO_2 を 1.0×10^4 以上に設定して冷却処理を行いながら一次焼成している。

[0083] そしてこのように一次焼成してセラミック積層体を半導体化した後、弱還元雰囲気下、大気雰囲気下、又は酸化雰囲気下でNiやCu等の内部電極材料が酸化しないように $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ の低温度で1時間、二次焼成を行い、半導体セラミックを再酸化

して粒界絶縁層を形成し、これにより内部電極2が埋設された部品素体1が作製される。

[0084] その後、部品素体1の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布し、焼付処理を行い、外部電極3a、3bを形成し、これにより積層型半導体セラミックコンデンサが製造される。

[0085] 尚、外部電極用導電性ペーストに含有される導電性材料は、特に限定されるものではないが、Ga、In、Ni、Cu等の材料を使用するのが好ましく、また電極上にAg電極を形成することも可能である。

[0086] また、外部電極3a、3bの形成方法として、セラミック積層体の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布した後、セラミック積層体と同時に焼成処理を施すようにしてもよい。

[0087] このように本実施の形態では、上述した半導体セラミックを使用して積層型半導体セラミックコンデンサを製造しているので、各半導体セラミック層1a～1gの層厚を $1.0\ \mu\text{m}$ 以下に薄層化することが可能となる。しかもこのように薄層化しても1層当たりの見掛け比誘電率 $\varepsilon r_{\text{APP}}$ を5000以上と大きく、また比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$)も10以上と大きく、従来の積層型セラミックコンデンサでは実現できなかった薄層化・多層化による大容量且つ高性能の積層型半導体セラミックコンデンサを実現することが可能となる。しかも、大容量のタンタルコンデンサに比べ、極性を気にする必要がなく取扱性が容易であり、高周波数域でも抵抗が小さいことから、これらタンタルコンデンサの代替品としても有用である。

[0088] また、 SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミックは、〔発明が解決しようとする課題〕の項でも述べたように、バリスタ特性を有することが知られているが、本実施の形態では結晶粒子の平均磁器粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下と微粒であるため、バリスタ電圧を高くすることができる。したがって電圧－電流特性が直線性を示す通常の電界強度領域（例えば、 $1\text{V}/\mu\text{m}$ ）でコンデンサとして使用することにより、コンデンサとしての汎用用途が広がる。しかも、バリスタ特性を有することから、異常な高電圧が素子に印加されても、素子が破壊されるのを防止することができ、信頼性の優れたコンデンサを得ることができる。

[0089] また、上述したようにバリスタ電圧を高くすることができることから、サージ電圧等に対しても破壊するのを回避することができるコンデンサを実現することができる。すなわち、ESD(electro-static discharge; 静電気放電)用途に使用される低容量コンデンサでは耐サージ特性が求められるが、破壊電圧が高いため耐サージコンデンサやサージ吸収コンデンサ等の耐ESD保証コンデンサとしての用途としても使用することができる。

[0090] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。図2では、多数の半導体セラミック層1a～1gと内部電極2a～2fとが交互に積層されてなる積層型半導体セラミックコンデンサを示したが、半導体セラミックの単板(例えば、厚みが200 μ m程度)の表面に内部電極を蒸着等で形成し、この単板の数層(例えば、2、3層)を接着剤等で貼り合わせた構造を有する積層型半導体セラミックコンデンサも可能である。このような構造は、例えば、低容量の用途に用いられる積層型半導体セラミックコンデンサに有効である。

[0091] また、上記実施の形態では、固溶体を固相法で作製しているが、固溶体の作製方法は特に限定されるものではなく、例えば水熱合成法、ゾル・ゲル法、加水分解法、共沈法等任意の方法を使用することができる。

[0092] また、上記の実施の形態では、粒界絶縁層を形成するための二次焼成(再酸化処理)を大気雰囲気中で行っているが、必要に応じ大気雰囲気よりも若干酸素濃度を下げても所期の作用効果を得ることができる。

[0093] さらに、上記積層型半導体セラミックコンデンサでは、一次焼成処理において、冷却開始時の酸素分圧を焼成過程の酸素分圧の 1.0×10^4 倍以上に設定して冷却処理を行って製造しているが、焼成炉内の酸素分圧を特段に変更することなく一次焼成処理を行った場合であっても、5000以上の見掛け比誘電率 ϵ_{r_APP} と10以上の $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$)を得ることが可能である。この場合、半導体セラミックは大概以下のようにして製造することができる。

[0094] すなわち、ドナー化合物及びアクセプタ化合物を所定量秤量し、さらに所定のセラミック素原料を所定量秤量して混合粉碎した後、仮焼処理を行って仮焼粉末を作製し、さらに必要に応じて SiO_2 等の低融点酸化物を秤量し、これを前記仮焼粉末と混

合し、熱処理を行って熱処理粉末を作製し、該熱処理粉末に還元雰囲気下での一次焼成処理を行った後、弱還元雰囲気下、大気雰囲気下、又は酸化雰囲気下で二次焼成処理を行うことにより、半導体セラミックを製造することができる。

[0095] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0096] セラミック素原料として SrCO_3 、 LaCl_3 、 MnCl_2 、及び比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ (平均粒径:約30nm)の TiO_2 を用意した。そして、磁器の結晶粒子組成がTi元素100モルに対し表1のような含有モル量となるように、これらセラミック素原料を秤量し、さらにこの秤量物100重量部に対し2重量部のポリカルボン酸アンモニウム塩を分散剤として添加した。次いで、直径2mmのPSZボール及び純水と共にボールミルに投入し、該ボールミル内で16時間湿式混合してスラリーを作製した。

[0097] 次に、このスラリーを蒸発乾燥させた後、大気雰囲気下、表1に示す仮焼温度で2時間仮焼処理を施し、仮焼粉末を得た。

[0098] 次に、Mn元素及び SiO_2 が、結晶粒界中で、Ti元素100モルに対し、表1のような含有モル量となるように、 MnCl_2 水溶液及び SiO_2 ゾル液を前記仮焼粉末に添加し、さらに純水並びに必要なに応じて分散剤を添加して16時間湿式混合した後に蒸発乾燥を行い、その後大気雰囲気下、 600°C の温度で5時間、熱処理を行い、熱処理粉末を得た。尚、 MnCl_2 水溶液に代えて MnO_2 ゾルを使用してもよく、 SiO_2 ゾル液に代えてテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を使用してもよい。

[0099] 次に、トルエン、アルコール等の有機溶媒、及び分散剤を前記熱処理粉末に適量添加し、再び直径2mmのPSZボールと共にボールミルに投入し、該ボールミル内にて湿式で4時間混合した。そしてこの後、バインダとしてのポリビニルビチラール(PVB)や可塑剤としてのジオクチルフタレート(DOP)を適量添加し、さらに湿式で16時間混合処理を行い、これによりセラミックスラリーを作製した。

[0100] 次に、リップコータ法を使用してこのセラミックスラリーに成形加工を施し、厚みが約 $3.2\mu\text{m}$ のセラミックグリーンシートを作製した。そしてその後、このセラミックグリーンシートを所定の大きさに打ち抜き、厚みが0.5mm程度となるように重ね合わせ、熱圧着を行ってセラミック成形体を作製した。

- [0101] 次いで、このセラミック成形体を縦5mm、横5mm、厚み0.5mmに切断した後、大気雰囲気下、大気雰囲気下で温度250℃で6時間、さらに 1.4×10^{-15} MPaの弱還元雰囲気下、800℃の温度で5時間脱バインダ処理を行った。
- [0102] 次いで、 H_2 ガスと N_2 ガスとの流量比(H_2/N_2)が1/100とされた強還元雰囲気下、1150～1250℃の温度で2時間、一次焼成を行い、半導体化した。また、この際、酸素分圧比 ΔPO_2 (=冷却時酸素分圧/焼成時酸素分圧)が 1.0×10^4 となるように、焼成炉が800℃になるまで酸素分圧 PO_2 を調整しながら冷却処理を行った。すなわち、ジルコニア酸素センサを焼成炉に挿入して焼成炉内の起電力E、すなわち酸素分圧 PO_2 を計測しながら、冷却過程開始時に焼成炉内に水蒸気を供給すると共に、 H_2 ガスと N_2 ガスとの流量比(H_2/N_2)が1/100から0.1/100となるように H_2 ガスの供給量を減量し、酸素分圧比 ΔPO_2 が上述した 1.0×10^4 となるように制御して冷却処理を行った。
- [0103] そしてその後、大気雰囲気下、800℃の温度で1時間、二次焼成を行って再酸化処理を施し、粒界絶縁型の半導体セラミックを作製した。
- [0104] 次いで、In-Gaを両端面に塗布して外部電極を形成し、これにより試料番号1～14の試料を作製した。
- [0105] 次に、これら試料番号1～14の各試料について、平均粉末粒径、(222)面の積分幅 β 、平均磁器粒径、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} 、比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$)を求めた。
- [0106] ここで、平均粉末粒径は、上記脱バインダ処理後の試料を粉碎して粉末状とし、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、試料表面や破断面のSEM写真を画像解析して求めた。
- [0107] また、(222)面の積分幅 β は、X線回折装置(RIGAKU社製:Rint2500)を使用し、管電圧50kV、管電流250mAの条件下、平行光学系で結晶構造を分析し、X線回折チャートから求めた。
- [0108] また、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} は、インピーダンスアナライザ(アジレント・テクノロジー社製:HP4194A)を使用し、周波数1kHz、電圧1Vの条件で静電容量を測定し、測定した静電容量と試料寸法から算出した。
- [0109] さらに、焼結後の結晶粒子の平均磁器粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察

し、試料表面や破断面のSEM写真を画像解析して求めた。

[0110] また、比抵抗 $\log \rho$ は、5～500Vの直流電圧を2分間印加し、その漏れ電流から $1 \text{ V} / \mu \text{ m}$ の電界強度下における絶縁抵抗IRを測定し、この絶縁抵抗IRと試料寸法から比抵抗 ρ を算出し、常用対数に変換し求めた。

[0111] 表1は試料番号1～14の結晶粒子及び結晶粒界における組成、仮焼温度及びその測定結果を示している。尚、表1中、La、Mn、及び SiO_2 の各モル数は、Ti100モルに対する含有モル量を示している。

[0112] [表1]

試料 No.	結晶粒子				結晶粒界		仮焼温度 (°C)	半導体セラミック粉末		半導体セラミック(焼結体)			
	配合モル比 m (—)	Ti元素100モルに 対する含有モル量			Ti元素100モルに 対する含有モル量			平均粉末粒径 (μm)	(222)面の積分幅 β (°)	平均磁器粒径 (μm)	見掛け 比誘電率 ε _{rAPP}	比抵抗 log ρ (ρ : Ω・cm)	
		La (モル)	Mn (モル)	Mn (モル)	SiO ₂ (モル)								
1	1.010	0.8	0.0080	0.5	0.1	1400	0.51	0.400	0.54	5310	11.4		
2	1.010	0.8	0.0080	0.5	0.1	1350	0.49	0.500	0.52	5010	11.3		
3	1.005	0.8	0.0400	0.5	0.1	1375	0.53	0.410	0.57	5470	11.2		
4	1.005	0.8	0.0800	0.5	0.1	1375	0.61	0.395	0.68	5910	11.1		
5	1.000	0.8	0.0400	0.5	0.1	1375	0.65	0.390	0.71	5280	10.9		
6	1.000	0.8	0.0800	0.5	0.1	1375	0.68	0.385	0.73	5360	10.8		
7	1.010	0.85	0	0.5	0.1	1400	0.58	0.405	0.65	5910	10.3		
8	1.005	0.8	0	0.5	0.1	1375	0.53	0.415	0.64	5080	10.2		
9	1.000	0.4	0	0.5	0.1	1400	0.55	0.388	0.58	5560	10.8		
10	1.000	1.2	0	0.5	0.1	1400	0.50	0.420	0.53	5030	11.0		
11*	0.990	0.8	0.0080	0.5	0.1	1400	1.50	0.450	1.60	4500	9.8		
12*	1.010	0.8	0.0800	0.5	0.1	1300	0.45	0.520	0.51	2830	11.2		
13*	1.000	0.8	0	0.5	0.1	1200	0.18	0.525	0.37	2740	<6		
14*	1.000	0.8	0	0.5	0.1	1100	0.12	0.535	0.31	2650	<6		

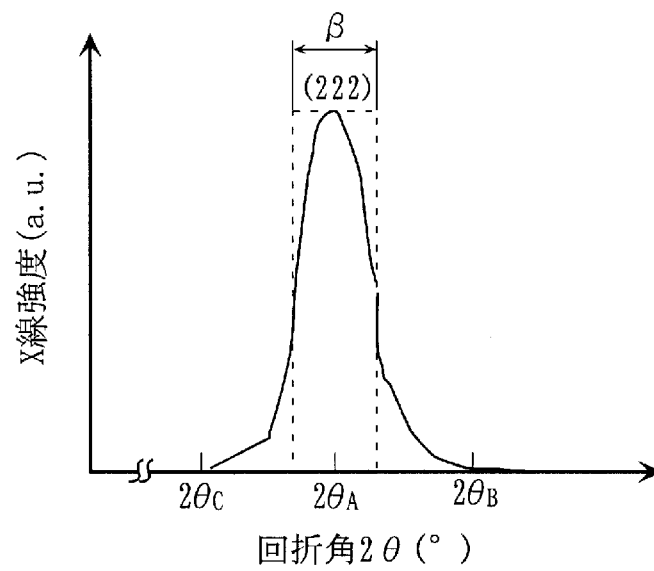
*は本発明範囲外

- [0113] 試料番号11は、半導体セラミック粉末の平均粉末粒径が $1.50\mu\text{m}$ であり、 $1.0\mu\text{m}$ を超えているため、平均磁器粒径も $1.60\mu\text{m}$ と粗大化した。そしてその結果、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} が4500となって5000未満となり、また、比抵抗 $\log \rho$ も9.8であり10以下となって絶縁性も低下した。
- [0114] 試料番号12は、(222)面の積分幅 β が 0.520° であり、0.500を超えているため、比抵抗 $\log \rho$ は11.2と良好であるが、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} は2830と大幅に低下することが分かった。
- [0115] 試料番号13は、平均粉末粒径が $0.18\mu\text{m}$ と超微粒であるが、(222)面の積分幅 β が 0.525° であり、0.500を超えている。そしてその結果、比抵抗 $\log \rho$ は6.0未満に低下し、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} は2740と大幅に低下することが分かった。これは、平均粉末粒径が $0.20\mu\text{m}$ 以下の超微粒であるものの、(222)面の積分幅 β が0.500を超えているため、焼成時に磁器粒径が2倍以上に粒成長し、さらに再酸化性が極端に低下し、その結果コンデンサとしての絶縁性が発現しなくなったためと思われる。
- [0116] 同様の理由から、試料番号14も、平均粉末粒径が $0.12\mu\text{m}$ と超微粒ではあるが、(222)面の積分幅 β が 0.535° であり、0.500を超えているため、比抵抗 $\log \rho$ は6.0未満に低下し、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} は2650と大幅に低下することが分かった。
- [0117] これに対し試料番号1～10は、半導体セラミック粉末の平均粉末粒径が $0.49\sim 0.68\mu\text{m}$ であり、また、(222)面の積分幅 β が $0.400^\circ \sim 0.500^\circ$ であり、いずれも本発明範囲内であるので、結晶粒子の平均磁器粒径は $0.52\sim 0.73\mu\text{m}$ であり、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} は5010～5910、比抵抗 $\log \rho$ は10.2～11.4である。すなわち、結晶粒子の平均磁器粒径は $1.0\mu\text{m}$ 以下でありながら、見掛け比誘電率 ϵr_{APP} が5000以上、比抵抗 $\log \rho$ が10以上の誘電特性が良好で絶縁性に優れた積層型半導体セラミックコンデンサの得られることが分かった。
- [0118] 図4は試料番号1のX線回折チャートであって、横軸が回折角 $2\theta (^\circ)$ 、縦軸はX線強度(a.u.)を示している。
- [0119] この図4の(222)面における積分幅 β が結晶性評価の対象となっている。

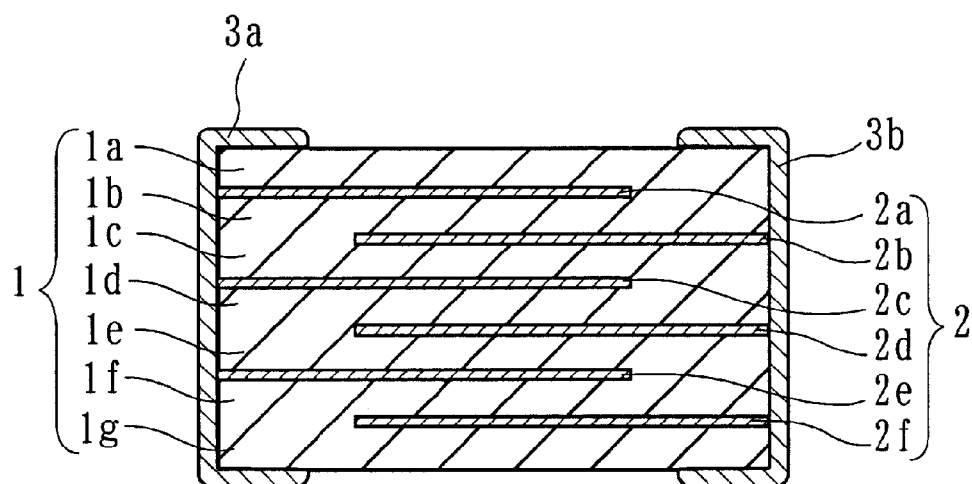
請求の範囲

- [1] SrTiO_3 系粒界絶縁型の半導体セラミック粉末であって、
ドナー元素が結晶粒子中に固溶されると共に、アクセプタ元素が少なくとも結晶粒
界中に存在し、
結晶面の(222)面における積分幅が 0.500° 以下であり、
かつ、結晶粒子の平均粉末粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする半導体セ
ラミック粉末。
- [2] 前記ドナー元素には、La、Sm、Dy、Ho、Y、Nd、Ce、Nb、Ta、及びWの中から
選択された少なくとも1種の元素が含まれることを特徴とする請求項1記載の半導体
セラミック粉末。
- [3] 前記アクセプタ元素には、Mn、Co、Ni、及びCrの中から選択された少なくとも1種
の元素が含まれることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の半導体セラミック粉
末。
- [4] 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の半導体セラミック粉末が焼結されてなる
ことを特徴とする半導体セラミック。
- [5] 前記半導体セラミック粉末の作製時における仮焼温度よりも低い温度で焼結されて
なることを特徴とする請求項4記載の半導体セラミック。
- [6] 内部電極が前記部品素体に設けられ、かつ前記部品素体の表面に前記内部電極
と電氣的に接続可能とされた外部電極が形成された積層型半導体セラミックコンデン
サにおいて、
前記部品素体が、請求項4又は請求項5記載の半導体セラミックで形成されている
ことを特徴とする積層型半導体セラミックコンデンサ。

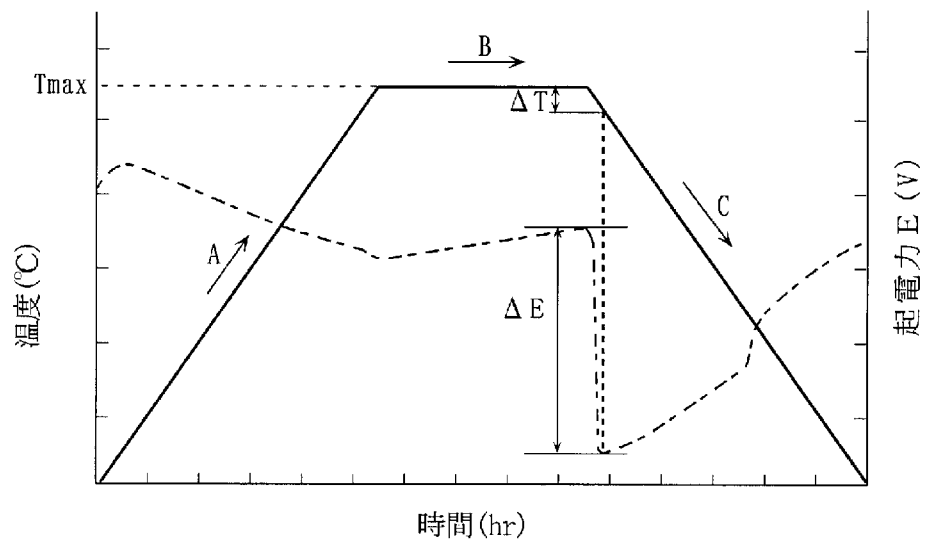
[図1]



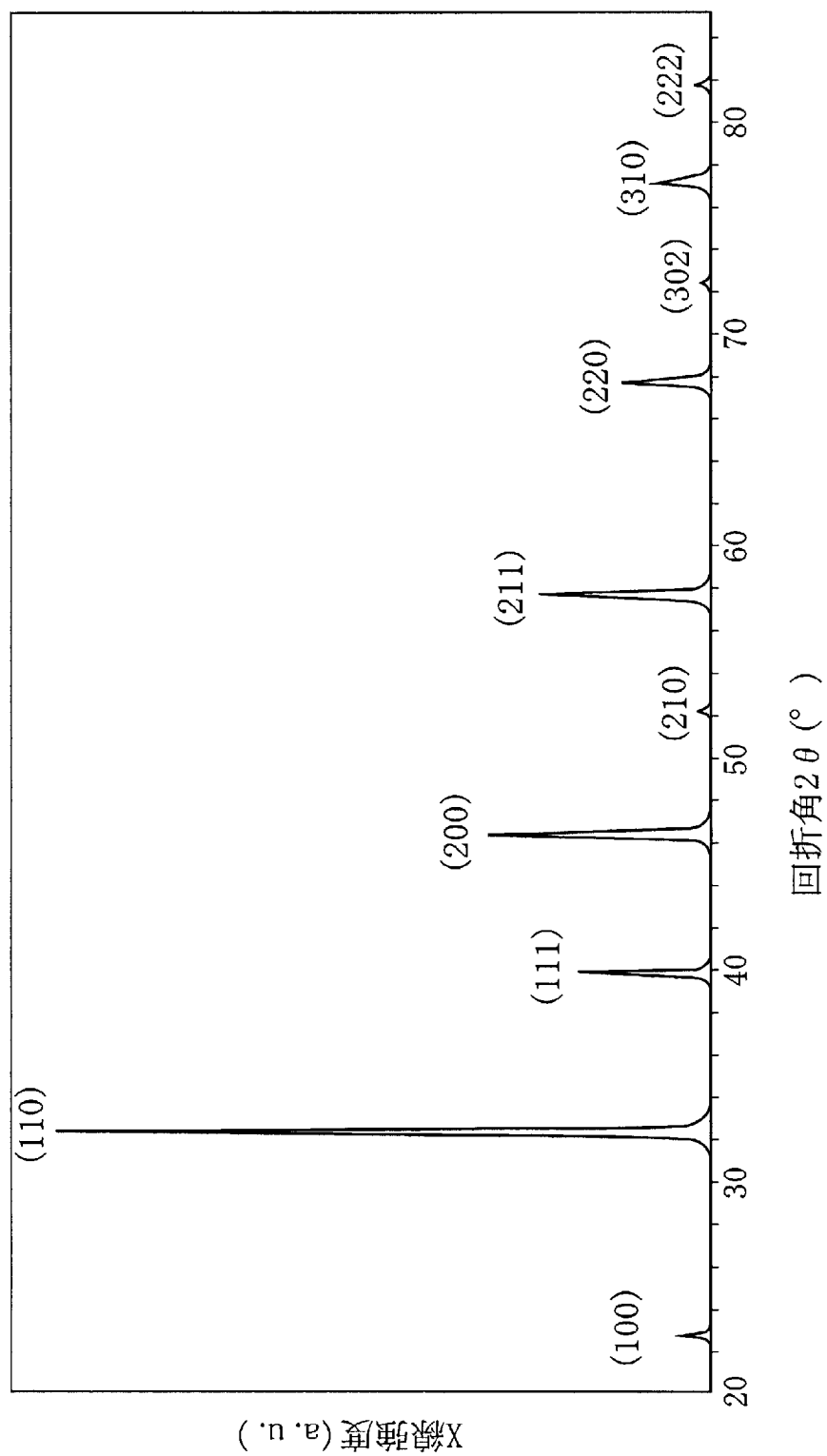
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/00(2006.01)i, C04B35/46(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)

C01G23/00, C04B35/46, 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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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.
Y	JP 3-059907 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 March, 1991 (14.03.91), Claims 1 to 7; field of industrial application; page 4, lower right column, line 8 to page 5, lower right column, line 11; example 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-222703 A (TDK Corp.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0054], [0055] & TW 535174 B & CN 1353097 A	1-6

☒ 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
01 September, 2008 (01.09.08)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2008 (09.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-044609 A (Kyocera Corp.), 14 February, 1990 (14.02.90), Page 1, right column, line 20 to page 2, upper left column, line 5 (Family: none)	1-6
A	JP 2007-001824 A (TDK Corp.), 11 January, 2007 (11.01.07), Claim 5; Par. Nos. [0034] to [0038], [0044] (Family: none)	1-6
A	JP 2005-225735 A (TDK Corp.), 25 August, 2005 (25.08.05), Claims 1 to 3; Par. No. [0010] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01G23/00(2006.01)i, C04B35/46(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 (I P C))

Int.Cl. C01G23/00, C04B35/46, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号
Y	JP 3-059907 A (松下電器産業株式会社) 1991.03.14, 特許請求の範囲 1 - 7, 産業上の利用分野, 第 4 頁右下欄第 8 行 - 第 5 頁右下欄第 1 1 行, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2002-222703 A (ティーディーケー株式会社) 2002.08.09, 【請求項 1】 - 【請求項 1 1】, 【0 0 5 4】, 【0 0 5 5】 & TW 535174 B & CN 1353097 A	1-6

☒ 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

0 1 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2-044609 A (京セラ株式会社) 1990.02.14, 第1頁右欄第20行－第2頁左上欄第5行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-001824 A (TDK株式会社) 2007.01.11, 【請求項5】, 【0034】－【0038】, 【0044】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-225735 A (TDK株式会社) 2005.08.25, 【請求項1】－【請求項3】, 【0010】 (ファミリーなし)	1-6