

(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
2010 年 4 月 29 日(29.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/047181 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/46 (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/JP2009/065291
- (22) 国際出願日: 2009 年 9 月 2 日(02.09.2009)
- (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 2008-271066 2008 年 10 月 21 日(21.10.2008) 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 1 〇 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): 井上 徳之 (INOUE, Noriyuki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 西村 仁志 (NISHIMURA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 岡松 俊宏 (OKAMATSU, Toshihiro) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目

1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 岡本 貴史 (OKAMOTO, Takafumi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 小柴 雅昭 (KOSHIBA, Masaaki); 〒5430051 大阪府大阪市天王寺区四天王寺 1 丁目 1 4 番 2 2 号日進ビル 小柴特許事務所 Osaka (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, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (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,

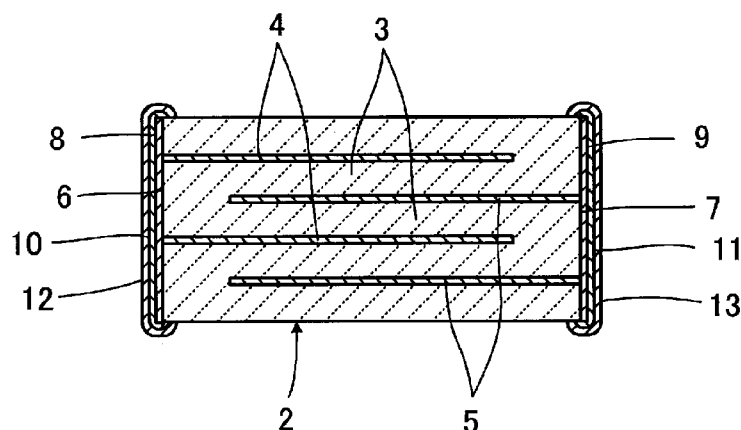
[続葉有]

(54) Title: DIELECTRIC CERAMIC AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 誘電体セラミックおよび積層セラミックコンデンサ

[図1]

1



(57) Abstract: Disclosed is a dielectric ceramic which can exhibit high resistance to high-temperature loading under an electric field strength as high as about 15 kV/mm. The dielectric ceramic comprises a perovskite compound represented by general formula: $(\text{Ba}_{1-h-i-m}\text{Ca}_h\text{Sr}_i\text{Gd}_m)_k(\text{Ti}_{1-y-j-n-o-p}\text{Zr}_y\text{Hf}_j\text{Mg}_n\text{Zn}_o\text{Mn}_p)\text{O}_3$ as the main ingredient, wherein the requirements represented by the following formulae are fulfilled: $0 \leq h \leq 0.03$, $0 \leq i \leq 0.03$, $0.042 \leq m \leq 0.074$, $0.94 \leq k \leq 1.075$, $0 \leq (y+j) \leq 0.05$, $0.015 \leq n \leq 0.07$, $0 \leq o \leq 0.04$, $0 \leq p \leq 0.05$, and $1.0 < m/(n+o) < 4.3$. The dielectric ceramic can be used advantageously as a material for a dielectric ceramic layer (3) contained in a laminated ceramic capacitor (1).

(57) 要約: 15 kV/mm程度の高い電界強度下においても、高い耐高温負荷特性を示す、誘電体セラミックを提供する。一般式が $(\text{Ba}_{1-h-i-m}\text{Ca}_h\text{Sr}_i\text{Gd}_m)_k(\text{Ti}_{1-y-j-n-o-p}\text{Zr}_y\text{Hf}_j\text{Mg}_n\text{Zn}_o\text{Mn}_p)\text{O}_3$ である。

[続葉有]

WO 2010/047181 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
TD, TG).

${}_{y}\text{Hf}_i\text{Mg}_n\text{Zn}_o\text{Mn}_p)\text{O}_3$ で表わされるペロブスカイト化合物を主成分とする誘電体セラミックであって、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.042 \leq m \leq 0.074$ 、 $0.94 \leq k \leq 1.075$ 、 $0 \leq (y+j) \leq 0.05$ 、 $0.015 \leq n \leq 0.07$ 、 $0 \leq o \leq 0.04$ 、 $0 \leq p \leq 0.05$ 、および $1.0 < m/(n+o) < 4.3$ を満足する。この誘電体セラミックは、積層セラミックコンデンサ (1) に備える誘電体セラミック層 (3) の材料として有利に用いられる。

明 細 書

発明の名称：誘電体セラミックおよび積層セラミックコンデンサ 技術分野

[0001] この発明は、誘電体セラミックおよびそれを用いて構成される積層セラミックコンデンサに関するもので、特に、比較的大きな電界下で使用する誘電体セラミックに関する。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサは、以下のようにして製造されるのが一般的である。

[0003] まず、その表面に、所望のパターンをもって内部電極となる導電材料を付与した、誘電体セラミック原料粉末を含むセラミックグリーンシートが用意される。誘電体セラミックとしては、たとえば、 BaTiO_3 を主成分とするものが用いられる。

[0004] 次に、上述した導電材料を付与したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着され、それによって一体化された生の積層体が作製される。

[0005] 次に、この生の積層体は焼成され、それによって、焼結後の積層体が得られる。この積層体の内部には、上述した導電材料をもって構成された内部電極が形成されている。

[0006] 次に、積層体の外表面上に、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように、外部電極が形成される。外部電極は、たとえば、導電性金属粉末およびガラスフリットを含む導電性ペーストを積層体の外表面上に付与し、焼き付けることによって形成される。

[0007] このようにして、積層コンデンサが完成される。

[0008] 近年、積層セラミックコンデンサには、小型化・大容量化の要求から、誘電体セラミック層1層あたりの厚みを薄くすることが求められている。誘電体セラミック層の厚みが薄くなると、誘電体セラミックにかかる電界強度は

相対的に強くなるため、これまで以上に強い電界強度における絶縁性・信頼性を確保する必要がある。

[0009] たとえば、特許文献1には、温度150℃、電界強度が10kV/mmの高温負荷試験において、高い寿命特性を示す誘電体セラミックが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：WO2004/067473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に記載の誘電体セラミックにおいては、10kV/mmを超える電界強度を適用した際、高温負荷試験における寿命特性が若干低下するという問題があった。

[0012] そこで、本発明の目的は、15kV/mm程度の高い電界強度においても、十分な耐高温負荷特性を示す誘電体セラミック、およびこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 上述した技術的課題を解決するため、本発明に係る誘電体セラミックは、一般式が $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n-o-p}Zr_yHf_jMg_nZn_oMn_p)_{O_3}$ で表わされるペロブスカイト化合物を主成分とするものであって、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.042 \leq m \leq 0.074$ 、 $0.94 \leq k \leq 1.075$ 、 $0 \leq (y+j) \leq 0.05$ 、 $0.015 \leq n \leq 0.07$ 、 $0 \leq o \leq 0.04$ 、 $0 \leq p \leq 0.05$ 、および $1.0 < m/(n+o) < 4.3$ を満足することを特徴としている。

[0014] 本発明に係る誘電体セラミックは、上記主成分100モル部に対し、M（Mは、V、Cr、CuおよびNiから選ばれる少なくとも1種）を3.0モ

ル部以下含み、かつ、S i を0. 2～8モル部含むことが好ましい。

[0015] また、本発明に係る誘電体セラミックは、上記主成分100モル部に対し、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、YおよびScから選ばれる少なくとも1種）を2.0モル部以下含むことも好ましい。

[0016] また、本発明は、積層された複数の誘電体セラミック層および誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部電極を含む積層体と、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように積層体の外表面上に形成された外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサにも向けられる。この発明に係る積層セラミックコンデンサは、上記誘電体セラミック層が本発明に係る誘電体セラミックからなることを特徴としている。

発明の効果

[0017] 本発明に係る誘電体セラミックによれば、ペロブスカイトのAサイトに固溶したGdと、ペロブスカイトのBサイトに固溶したMgとの相互作用により、高い電界強度の下でも優れた耐高温負荷特性を得ることができる。特に、Gdの含有量が比較的多く、Mgの含有量に対して適切な含有比をなすため、15kV/mm程度の大きな電界強度の下でも、優れた耐高温負荷特性を確保することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]この発明に係る誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 図1を参照して、この発明に係る誘電体セラミックが有利に適用される積層セラミックコンデンサ1の構造について説明する。

[0020] 積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、積層された複数の誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成された複数の内部電極4および5とをもって構成されている。

[0021] 内部電極 4 および 5 は、好ましくは、Ni を主成分としている。内部電極 4 および 5 は、積層体 2 の外表面にまで到達するように形成されるが、積層体 2 の一方の端面 6 にまで引き出される内部電極 4 と他方の端面 7 にまで引き出される内部電極 5 とが、積層体 2 の内部において交互に配置されている。

[0022] 積層体 2 の外表面上であって、端面 6 および 7 上には、それぞれ、外部電極 8 および 9 が形成されている。外部電極 8 および 9 は、たとえば、Cu を主成分とする導電性ペーストを塗布し、焼付けることによって形成される。一方の外部電極 8 は、端面 6 上において、内部電極 4 と電氣的に接続され、他方の外部電極 9 は、端面 7 上において、内部電極 5 と電氣的に接続される。

[0023] 外部電極 8 および 9 上には、はんだ付け性を良好にするため、必要に応じて、Ni などからなる第 1 のめっき膜 10 および 11、さらにその上に、Sn などからなる第 2 のめっき膜 12 および 13 がそれぞれ形成される。

[0024] このような積層セラミックコンデンサ 1 において、誘電体セラミック層 3 が、本発明に係る誘電体セラミックから構成される。本発明に係る誘電体セラミックは、一般式が $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n-o-p}Zr_yHf_jMg_nZn_oMn_p)O_3$ で表わされるペロブスカイト化合物を主成分とするものであって、 $0 \leq h \leq 0.03$ 、 $0 \leq i \leq 0.03$ 、 $0.042 \leq m \leq 0.074$ 、 $0.94 \leq k \leq 1.075$ 、 $0 \leq (y+j) \leq 0.05$ 、 $0.015 \leq n \leq 0.07$ 、 $0 \leq o \leq 0.04$ 、 $0 \leq p \leq 0.05$ 、および $1.0 < m/(n+o) < 4.3$ を満足することを特徴としている。

[0025] 本発明に係る、BaTiO₃系を主成分とする上記誘電体セラミックにおいては、Gd がペロブスカイトの A サイトに固溶しており、かつ、Mg が B サイトに固溶していることが特徴的である。

[0026] 上記のような誘電体セラミックの微構造を観察した際、BaTiO₃系を主成分とする主結晶粒子には、Gd および Mg がほぼ粒内に均一に存在している。このとき、Gd の含有量 m と Mg の含有量 n とが本発明において規定さ

れる範囲を満足していれば、そのイオン半径および電荷補償の観点より、GdはAサイトに存在し、MgはBサイトに存在する。

[0027] Gdの含有量mが0.042～0.074であり、かつMgの含有量nが0.015～0.07であり、さらにGdの含有量のMgとZnの合計含有量に対する比 $m/(n+o)$ が1超4.3未満であるとき、15kV/mmの電界下における高温負荷試験における寿命特性が向上する。このとき、BサイトにおけるZnも寿命特性に寄与することがあるが、Mgが適正量存在していれば、特にZnは存在しなくても構わない。

[0028] 同様に、Aサイトには、Ca、Srが存在していても構わない。また、Bサイトには、Zr、Hf、Mnが存在していても構わない。ただし、これらの上限値が本発明において規定される範囲を超えた場合、耐高温負荷特性が低下する。

[0029] また、上述のBサイトにおいては、Mnが固溶していることが好ましい。このとき、結晶粒子中の酸素空孔が少なくなると考えられるため、耐高温負荷特性がさらに向上する。

[0030] さらに、ペロブスカイトのA/Bサイト比kは、0.94～1.075である。kがこの範囲にあるとき、GdおよびMgが所定のサイトに固溶しやすくなる。したがって、この適正なkの値が耐高温負荷特性の向上に寄与する。

[0031] なお、前述のGd、Mg、Mn等は、主として主結晶粒子内に存在するが、本発明の目的を損なわない範囲において、粒界や三重点に存在していても構わない。

[0032] また、本発明の誘電体セラミックは、各種電気特性や信頼性を確保するために、必要に応じて、各々適正量のM（Mは、V、Cr、CuおよびNiから選ばれる少なくとも1種）、Si、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、YおよびScから選ばれる少なくとも1種）を含むことがある。これらのM、Si、Rの存在位置は特に問われない。

- [0033] なお、上記Mは、主成分100モル部に対し、3.0モル部以下含むことがこのましい。上記Siは、主成分100モル部に対し、0.2～8モル部含むことが好ましい。上記Rは、主成分100モル部に対し、2.0モル部以下含むことも好ましい。
- [0034] 次に、本発明に係る誘電体セラミックの製造方法について説明する。
- [0035] 本発明に係る誘電体セラミックを製造するにあたって、たとえばセラミック原料を固相合成法により作製する場合、Gd、Mg、Mnなどを確実に固溶させるために、BaTiO₃の出発原料であるBaCO₃およびTiO₂とともに、Gd₂O₃、MgCO₃およびMnCO₃を同時に混合し、熱処理合成することが好ましい。このようにしてGd、Mg、Mn等で変性されたBaTiO₃系粉末が得られる。
- [0036] 次に、M、Si、Rなどの各化合物が、上述の変性されたBaTiO₃系粉末に添加され、混合される。このとき、A/B比を調整するために、BaCO₃、CaCO₃、SrCO₃等が添加されてもよい。この混合、乾燥の後にセラミック原料粉末が得られる。
- [0037] また、Siの出発原料としてはSiO₂粉末が用いられるが、このSiO₂粉末がBaTiO₃の出発原料であるBaCO₃およびTiO₂とともに混合されるのは好ましくない。このような場合、Siが、熱処理合成時にGdと結び付いて、GdのAサイトへの固溶を妨げる場合があり、Gdの固溶制御が煩雑になるためである。
- [0038] セラミック原料粉末が得られた後の、当該セラミック原料粉末を用いて実施される積層セラミックコンデンサの製造については、従来と同様の方法が採用され得る。

実施例

- [0039] 次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。
- [0040] [実験例1]
- 誘電体セラミックの出発原料として、各々純度99.8%以上のBaCO₃

、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Gd_2O_3 、 MgCO_3 、 ZnO 、および MnCO_3 の各粉末を準備した。

[0041] 次に、 $(\text{Ba}_{1-h-i-m}\text{Ca}_h\text{Sr}_i\text{Gd}_m)_k(\text{Ti}_{1-y-j-n-o-p}\text{Zr}_y\text{Hf}_j\text{Mg}_n\text{Zn}_o\text{Mn}_p)_q\text{O}_3$ で示される主成分粉末を得るため、上記出発原料の特定のを、表 1 に示した組成をもって水中にてボールミルにて混合し、大気中において 1150°Cにて仮焼し、粉碎した。このようにして、主成分粉末を得た。

[0042] 次に、各々純度 99.8%以上の V_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Cr_2O_3 、および SiO_2 の各粉末を用意し、上記主成分 100 モル部に対し、MとSiの含有モル部が表 1 に示す a、b となるように秤量し、水中にてボールミルにて混合した。これを乾燥して、セラミック原料粉末とした。

[0043]

[表1]

試料 番号	h Ca	i Sr	y Zr	j Hf	m Gd	n Mg	o Zn	p Mn	k A/B比	m/(n+o) Gd/ (Mg+Zn)	a M 含有比/元素	b Si
1	0.02	0.01	0.00	0.00	0.050	0.040	0.000	0.010	0.987	1.3	0.3 / V	1.5
2	0.03	0.00	0.00	0.00	0.050	0.040	0.000	0.010	1.000	1.3	0.3 / V	1.5
*	0.05	0.05	0.07	0.00	0.050	0.040	0.000	0.010	1.030	1.3	0.3 / V	1.5
4	0.00	0.02	0.03	0.01	0.050	0.040	0.000	0.010	1.035	1.3	0.3 / V	1.5
5	0.00	0.00	0.05	0.00	0.050	0.040	0.000	0.010	0.980	1.3	0.3 / V	1.5
6	0.00	0.03	0.00	0.05	0.050	0.040	0.000	0.010	0.980	1.3	0.3 / V	3.0
*7	0.00	0.00	0.08	0.07	0.050	0.040	0.000	0.010	0.980	1.3	0.3 / V	3.0
*8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.034	0.032	0.000	0.007	1.005	1.1	0.3 / V	1.0
*9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.038	0.032	0.000	0.007	1.005	1.2	0.3 / V	1.0
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.042	0.032	0.000	0.007	1.015	1.3	0.3 / V	1.0
11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.054	0.032	0.000	0.007	1.025	1.7	0.3 / V	1.0
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.064	0.032	0.000	0.007	1.055	2.0	0.3 / V	1.0
13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.074	0.032	0.000	0.007	1.070	2.3	0.3 / V	2.0
*14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.080	0.032	0.000	0.007	1.080	2.5	0.3 / V	2.0
*15	0.00	0.00	0.02	0.00	0.068	0.010	0.000	0.015	1.020	6.8	0.3 / V	2.0
16	0.00	0.00	0.02	0.00	0.068	0.016	0.000	0.015	1.020	4.3	0.3 / V	2.0
17	0.00	0.00	0.02	0.00	0.068	0.048	0.000	0.015	1.020	1.4	0.3 / V	2.0
18	0.00	0.00	0.02	0.00	0.068	0.064	0.000	0.015	1.020	1.1	0.3 / V	2.0
19	0.00	0.00	0.02	0.00	0.072	0.070	0.000	0.015	1.020	1.0	0.3 / V	2.0
*20	0.00	0.00	0.02	0.00	0.072	0.080	0.000	0.015	1.020	0.9	0.3 / V	2.0
21	0.00	0.02	0.00	0.00	0.060	0.055	0.000	0.025	0.965	1.1	0.02 / V	0.5
22	0.00	0.02	0.00	0.00	0.060	0.035	0.020	0.025	0.965	1.1	0.02 / V	0.5
23	0.00	0.02	0.00	0.00	0.060	0.015	0.040	0.025	0.965	1.1	0.02 / V	0.5
*24	0.00	0.02	0.00	0.00	0.060	0.000	0.055	0.025	0.965	1.1	0.02 / V	0.5
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.060	0.038	0.000	0.000	1.000	1.6	1.5 / V	3.0
26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.060	0.038	0.000	0.003	0.990	1.6	1.5 / V	3.0
27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.060	0.038	0.000	0.050	0.940	1.6	1.5 / V	3.0
*28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.060	0.038	0.000	0.070	0.930	1.6	1.5 / V	3.0
29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.045	0.025	0.005	0.020	1.010	1.5	0.0	0.2
30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.045	0.025	0.005	0.020	1.030	1.5	0.5 / Cu	8.0
31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.045	0.025	0.005	0.020	1.010	1.5	0.2 / V 0.3 / Ni	4.0
32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.045	0.025	0.005	0.020	1.010	1.5	0.5 / V 0.1 / Cr	3.0
33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.045	0.025	0.005	0.020	1.015	1.5	0.5 / V 2.5 / Cr	2.0
34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.045	0.025	0.005	0.020	1.015	1.5	1.5 / Cr 1.0 / Ni	5.0
35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.045	0.025	0.005	0.020	1.010	1.5	0.8 / Ni	2.0
*36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.045	0.025	0.005	0.020	1.035	1.5	3.0 / Ni 1.0 / Cr	10.0

[0044] 次いで、得られたセラミック原料粉末に、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加えて、ボールミルにより混合し、セラミックスラリーを得た。このセラミックスラリーをドクターブレード法によってシート成形し、セラミックグリーンシートを得た。

[0045] 次に、上記セラミックグリーンシート上に、Niを主成分とする導電性ペーストをスクリーン印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。そして、この導電性ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシート

を、導電性ペースト膜が引き出される側が互い違いになるように積層し、生の積層体を得た。

[0046] 次に、生の積層体を、窒素雰囲気中において 350°C の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、酸素分圧が Ni / NiO 平衡酸素分圧より 1 桁低くなる状態の、 $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中において、 $1150 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ において 2 時間焼成し、焼結した積層体を得た。この積層体は、セラミックグリーンシートが焼結して得られた誘電体層および導電性ペースト膜が焼結して得られた内部電極を備えていた。

[0047] 焼成後の積層体の両端面に $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$ 系のガラスフリットを含有する銀ペーストを塗布し、窒素雰囲気中において 800°C の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

[0048] このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、長さ 3.2 mm 、幅 1.6 mm および厚さ 0.7 mm であり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは $3\text{ }\mu\text{ m}$ であった。また、静電容量形成に有効な誘電体セラミック層の数は 100 であり、誘電体セラミック層 1 層あたりの対向電極面積は 2.1 mm^2 であった。

[0049] 上記の各試料に係る積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの誘電率 ε を、 25°C 、 1 kHz 、 1 V_{rms} の条件下で測定した。結果を表 2 に示す。

[0050] また、電圧 $0.05\text{ V}_{\text{rms}}$ の条件下において誘電率 ε を測定し、上述の 1 V_{rms} の条件下における誘電率 ε に対する比 (%) を求め、表 2 に「AC 変化率 (%)」として示した。この AC 変化率の絶対値が低いほど、電圧依存性の小さい良好な誘電体材料といえる。

[0051] さらに、積層セラミックコンデンサの試料 100 個について、温度 125°C 、および誘電体セラミック層の 1 層あたり 15 kV/mm の電界強度といった条件下において、高温負荷試験を行なった。試験中に絶縁抵抗値が $100\text{ k}\Omega$ となった試料を不良と見なし、1000 時間経過時、および 2000 時間経過時における、不良個数を計数し、表 2 に示した。

[0052] [表2]

試料 番号	誘電率		高温負荷試験 2000時間 不良数	高温負荷試験 1000時間不良数
	ϵ_r	AC変化率 (%)		
1	3740	-4.8	0/100	0/100
2	4620	-11.9	0/100	0/100
*3	820	-0.2	100/100	15/100
4	1460	-0.5	0/100	0/100
5	1730	-0.7	0/100	0/100
6	1200	-0.3	0/100	0/100
*7	650	-0.1	89/100	6/100
*8	4300	-23.2	100/100	100/100
*9	5430	-22.5	100/100	83/100
10	3980	-15.2	0/100	0/100
11	3880	-8.5	0/100	0/100
12	3350	-2.9	0/100	0/100
13	2210	-1.2	0/100	0/100
*14	1670	-0.7	100/100	48/100
*15	2030	-1.0	100/100	29/100
16	1920	-0.9	0/100	0/100
17	1450	-0.5	0/100	0/100
18	1310	-0.4	0/100	0/100
19	1160	-0.3	0/100	0/100
*20	990	-0.3	100/100	100/100
21	1590	-0.6	0/100	0/100
22	1780	-0.7	0/100	0/100
23	2030	-0.8	0/100	0/100
*24	2040	-0.8	100/100	26/100
25	3830	-4.5	17/100	0/100
26	3610	-4.0	0/100	0/100
27	3270	-1.8	0/100	0/100
*28	2900	-1.3	100/100	100/100
29	4760	-12.2	2/100	0/100
30	3710	-8.5	0/100	0/100
31	4080	-9.3	0/100	0/100
32	3930	-9.0	0/100	0/100
33	3800	-8.7	0/100	0/100
34	3130	-7.2	0/100	0/100
35	4100	-9.4	0/100	0/100
*36	2390	-5.5	100/100	11/100

[0053] 表1および表2において、*印を付していない試料番号の試料は、本発明の範囲内の試料である。

[0054] 表2からわかるように、本発明の範囲内の試料によれば、非常に高い耐高温負荷特性を得ることができ、また、1000以上の高い誘電率と変化率-20%以内という優れたAC電圧依存性（AC変化率）とを示した。

[0055] これらに対し、試料3および7のように、Sr、Ca、ZrおよびHfのいずれかの含有量が本発明の範囲内の量より多いと、誘電率が1000以下

に低下し、また、耐高温負荷特性が大きく低下した。

[0056] 試料 8 および 9 のように、G d が本発明の範囲内の量より少ない場合、耐高温負荷特性が大きく低下した。また、キュリ一点の高温化により強誘電性が強まった影響で A C 変化率が非常に大きくなった。一方、試料 14 のように、G d 量 m が 0.074 より多くなると、G d を含む異相の影響が大きくなったため、耐高温負荷特性が低下した。

[0057] 試料 15 のように、 $Gd / (Mg + Zn)$ 比が 4.3 よりも大きいと、電荷バランスがドナー過剰となったためか、G d を含む異相が増加し、耐高温負荷特性が低下した。一方で、試料 20 のように、 $Gd / (Mg + Zn)$ 比すなわち $m / (n + o)$ が 1 よりも小さいと、電荷バランスがアクセプター過剰となったためか、M g を含む異相が増加し、耐高温負荷特性が低下した。また、誘電率が 1000 未満と小さくなった。

[0058] 試料 24 のように、M g 量が本発明の範囲内の量より少ないと、耐高温負荷特性が低くなった。

[0059] なお、本発明の範囲内であるが、試料 25 のように、B サイトにおける M n 量が少ないと、2000 時間の高温負荷試験においては不良が発生した。ただ、1000 時間の高温負荷試験においては不良は発生せず、実用上問題ないレベルではあるといえる。

[0060] 一方で、試料 28 のように、M n 量が本発明の範囲内の量より多い場合、M n を含む異相が増加し、耐高温負荷特性が低下した。

[0061] 本発明の範囲内であるが、試料 29 のように、ペロブスカイト結晶合成後に加える M の含有量が少ないと、わずかに信頼性が低下した。粒界の酸素空孔量を十分に低減できなかったためと考えられる。なお、これは実用上問題ないレベルである。

[0062] 試料 36 のように、M および S i 量が本発明の範囲内の量より多いと、M および S i を含む異相が生成し、耐高温負荷特性が低下した。

[0063] [実験例 2]

誘電体セラミックスの出発原料として、各々純度 99.8% 以上の $BaCO_3$

、 SrCO_3 、 TiO_2 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 DyCO_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、および MnCO_3 の各粉末を準備した。

[0064] 次に、 $(\text{Ba}_{0.935}\text{Sr}_{0.005}\text{Ln}_{0.06})_{1.005}(\text{Ti}_{0.93}\text{Mg}_{0.04}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$ （ここでの Ln は、 Gd 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Y および Ho から選ばれる少なくとも1種であって、その含有比 m は0.06であるが、表3の「 m 」の欄に示した元素を用い、当該元素の含有比を同欄に示したとおりとした。）で示される主成分粉末を得るため、上記出発原料の特定のを秤量して水中にてボールミルにて混合し、大気中において 1150°C にて仮焼し、粉砕した。このようにして、主成分粉末を得た。

[0065] 次に、各々純度99.8%以上の、 V_2O_3 および SiO_2 の各粉末、ならびに、 R の出発原料としての Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 DyCO_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 および Sc_2O_3 の各粉末を用意した。上記主成分100モル部に対する V および Si の各々の含有モル部が、それぞれ、0.5モル部および2.5モル部となり、かつ、 R の含有モル部が表3の c の値になるよう秤量し、主成分粉末と水中にてボールミルにて混合した。これを乾燥して、セラミック原料粉末とした。

[0066]

[表3]

試料 番号	m	c
	含有比/元素	含有比/元素
37	0.06 /Gd	0.0
*38	0.06 /Sm	0.0
*39	0.06 /Eu	0.0
*40	0.06 /Tb	0.0
*41	0.06 /Dy	0.0
*42	0.06 /Y	0.0
*43	0.06 /Ho	0.0
*44	0.02 /Gd 0.04 /Dy	0.0
45	0.042 /Gd 0.018 /Dy	0.0
46	0.045 /Gd 0.015 /Y	0.0
47	0.045 /Gd 0.015 /Ho	0.0
48	0.045 /Gd 0.015 /Eu	0.0
49	0.05 /Gd 0.01 /Er	0.0
50	0.05 /Gd 0.01 /Sm	0.0
51	0.05 /Gd 0.01 /Nd	0.0
52	0.055 /Gd 0.005 /Yb	0.0
53	0.055 /Gd 0.005 /Lu	0.0
54	0.058 /Gd 0.002 /Dy	1.0 /Dy
55	0.058 /Gd 0.002 /Dy	2.0 /Dy
※56	0.058 /Gd 0.002 /Dy	3.0 /Dy
57	0.058 /Gd 0.002 /Dy	1.0 /Er
58	0.058 /Gd 0.002 /Dy	1.0 /Y
59	0.058 /Gd 0.002 /Dy	1.0 /Ho
60	0.058 /Gd 0.002 /Dy	1.0 /Tb
61	0.058 /Gd 0.002 /Dy	1.0 /Eu
62	0.058 /Gd 0.002 /Dy	1.0 /Sm
63	0.06 /Gd	0.5 /Sc
64	0.06 /Gd	0.5 /Tm
65	0.06 /Gd	0.5 /Pr
66	0.06 /Gd	0.5 /Nd

[0067] 次に、このセラミック原料粉末を用いて、実験例1と同じ方法にて、試料37～66に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0068] 次に、試料37～66の各々に係る積層セラミックコンデンサについて、実験例1の場合と同じ方法にて、誘電率、誘電率のAC変化率、および高温負荷試験における不良個数を求めた。結果を表4に示す。

[0069] [表4]

試料 番号	誘電率		高温負荷試験 2000時間 不良数	高温負荷試験 1000時間 不良数
	ϵ_r	AC変化率 (%)		
37	3400	-3.4	0/100	0/100
*38	2430	-1.4	100/100	97/100
*39	2840	-2.1	100/100	75/100
*40	3990	-5.1	100/100	67/100
*41	4040	-10.4	100/100	73/100
*42	4200	-13.3	100/100	88/100
*43	4610	-11.9	100/100	79/100
*44	3960	-10.2	100/100	63/100
45	3590	-11.5	0/100	0/100
46	3240	-10.4	0/100	0/100
47	3330	-10.7	0/100	0/100
48	2820	-2.1	0/100	0/100
49	4180	-11.2	0/100	0/100
50	2550	-1.7	0/100	0/100
51	2290	-1.3	0/100	0/100
52	3870	-5.9	0/100	0/100
53	3920	-12.6	0/100	0/100
54	3450	-3.4	0/100	0/100
55	2970	-2.9	0/100	0/100
*56	2380	-2.4	100/100	10/100
57	3370	-3.3	0/100	0/100
58	3400	-3.4	0/100	0/100
59	3420	-3.4	0/100	0/100
60	2680	-2.7	0/100	0/100
61	2570	-2.5	0/100	0/100
62	2600	-2.6	0/100	0/100
63	3000	-3.0	0/100	0/100
64	3280	-3.2	0/100	0/100
65	2930	-2.6	0/100	0/100
66	2850	-2.5	0/100	0/100

[0070] 表3および表4において、*印を付していない試料番号の試料は、本発明の範囲内かつRの含有量に関して好ましい範囲内の試料である。

[0071] 表4からわかるように、本発明の範囲内かつ好ましい範囲内の試料によれば、非常に高い耐高温負荷特性を得ることができた。

[0072] これらに対して、試料37～43のように、ペロブスカイト結晶中に含まれる希土類元素として、Gd以外の元素を使用した場合には、大きく耐高温負荷特性が低下した。

[0073] 試料44のように、結晶中にGdが存在しても、含有量mが0.042未満であると、耐高温負荷特性の向上の効果は得られなかった。一方で、試料45～55および57～62のように、他の希土類元素とともに存在しても、含有量mが0.042以上であれば、耐高温負荷特性の向上の効果を得ら

れた。

[0074] 試料 5 4、5 5 および 5 7 ~ 6 6 のように、主相のペロブスカイト合成後に R を加えても、高い耐高温負荷特性が得られた。一方で、試料 5 6 のように、R の添加量 c が、2. 0 モル部以下といった好ましい範囲から外れると、異相が増加したため、耐高温負荷特性が低下した。

符号の説明

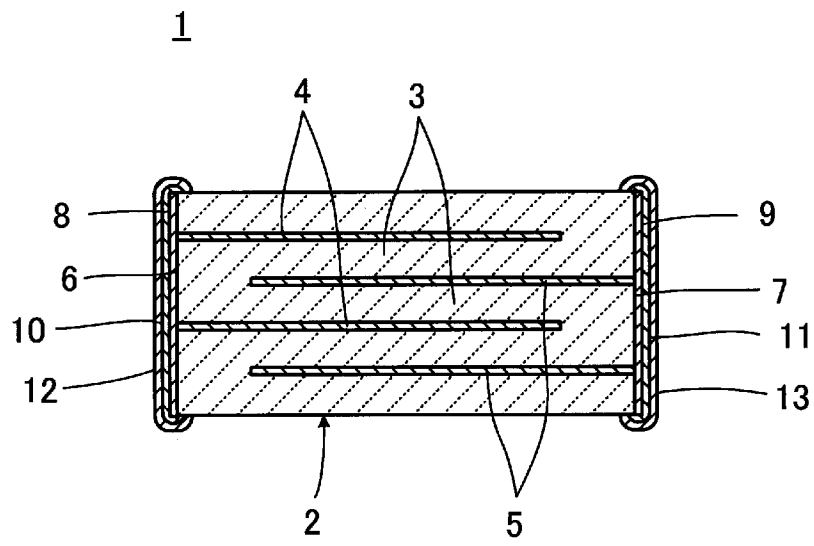
- [0075] 1 積層セラミックコンデンサ
 2 積層体
 3 誘電体セラミック層
 4, 5 内部電極
 8, 9 外部電極

請求の範囲

- [請求項1] 一般式が $(Ba_{1-h-i-m}Ca_hSr_iGd_m)_k(Ti_{1-y-j-n-o-p}Zr_yHf_jMg_nZn_oMn_p)O_3$ で表わされるペロブスカイト化合物を主成分とし、
 $0 \leq h \leq 0.03$ 、
 $0 \leq i \leq 0.03$ 、
 $0.042 \leq m \leq 0.074$ 、
 $0.94 \leq k \leq 1.075$ 、
 $0 \leq (y+j) \leq 0.05$ 、
 $0.015 \leq n \leq 0.07$ 、
 $0 \leq o \leq 0.04$ 、
 $0 \leq p \leq 0.05$ 、および
 $1.0 < m / (n+o) < 4.3$
を満足する、誘電体セラミック。
- [請求項2] 前記主成分100モル部に対し、さらに、M（Mは、V、Cr、CuおよびNiから選ばれる少なくとも1種）を3.0モル部以下含み、かつ、Siを0.2～8モル部含む、請求項1に記載の誘電体セラミック。
- [請求項3] 前記主成分100モル部に対し、さらに、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、YおよびScから選ばれる少なくとも1種）を2.0モル部以下含む、請求項1または2に記載の誘電体セラミック。
- [請求項4] 積層された複数の誘電体セラミック層および前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部電極を含む積層体と、前記内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように前記積層体の外表面上に形成された外部電極とを備え、
前記誘電体セラミック層は請求項1ないし3のいずれかに記載の誘電体セラミックからなる、積層セラミックコンデンサ。
- [請求項5] 前記内部電極の主成分がNiである、請求項4に記載の積層セラミ

ックコンデンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

C04B35/46-35/478, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

REGISTRY(STN), CAPLUS(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/067958 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 29 June, 2006 (29.06.06), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0016], [0017], [0029], [0043]; Par. No. [0057], table 1, sample Nos.19 to 22; Par. Nos. [0072] to [0074], table 2, sample Nos.19 to 22; Par. No. [0083] & EP 1829842 A1 & US 2007/0236865 A1	1-5
A	WO 2004/067473 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 12 August, 2004 (12.08.04), Claims 1 to 7 & US 2005/0122639 A1	1-5

☐ 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
16 September, 2009 (16.09.09)

Date of mailing of the international search report
06 October, 2009 (06.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. 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. C04B35/46-35/478, 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 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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)

REGISTRY (STN), CAplus (STN)

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	WO 2006/067958 A1 (株式会社村田製作所) 2006.06.29, 請求項 1-4, 【0016】, 【0017】, 【0029】, 【0043】, 【0057】表 1 試料番号 19-22, 【0072】 - 【0074】表 2 試料番号 19-22, 【0083】 & EP 1829842 A1 & US 2007/0236865 A1	1-5
A	WO 2004/067473 A1 (株式会社村田製作所) 2004.08.12, 請求項 1-7 & US 2005/0122639 A1	1-5

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

1 6 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 0 9

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)

末松 佳記

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

4 T

3 4 4 3