

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-511296

(P2017-511296A)

(43) 公表日 平成29年4月20日(2017.4.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/462 (2006.01)	CO4B 35/462	5E001
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1G 4/12 358	5E082
HO1G 4/30 (2006.01)	HO1G 4/12 415	
	HO1G 4/30 301E	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-564415 (P2016-564415)
 (86) (22) 出願日 平成27年1月21日 (2015.1.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年7月21日 (2016.7.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/051123
 (87) 国際公開番号 W02015/110462
 (87) 国際公開日 平成27年7月30日 (2015.7.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-8872 (P2014-8872)
 (32) 優先日 平成26年1月21日 (2014.1.21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 300002160
 エプコス アクチエンゲゼルシャフト
 EPCOS AG
 ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ザンクト
 -マルティン-シュトラッセ 53
 St. -Martin-Strasse
 53, D-81669 Muenche
 n, Germany
 (74) 代理人 110001494
 前田・鈴木国際特許業務法人
 (72) 発明者 田内 剛士
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株
 式会社内

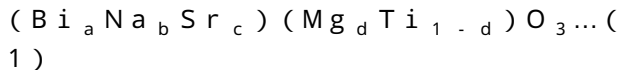
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体組成物、誘電体素子、電子部品および積層電子部品

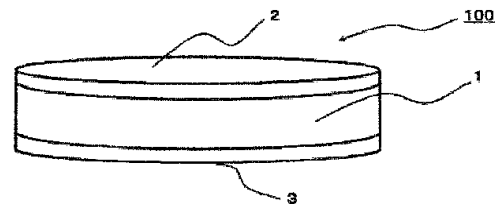
(57) 【要約】

【課題】少なくとも8V/μmのDCバイアス印加時に800以上の比較的高い比誘電率を有する誘電体組成物およびその誘電体組成物を用いた誘電体素子、電子部品および積層電子部品を提供すること。

【解決手段】主成分が下記式(1)の組成を有する誘電体組成物であって、a、b、c、dは、それぞれ、0.10 a 0.65、0 < b 0.45、0 < c 0.85、0 < d < 0.20および0.95 a + b + c 1.05を満たすことを特徴とする。



【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主成分が下記一般式(1)の組成を有する誘電体組成物であって、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ、 $0.10 \leq a \leq 0.65$ 、 $0 < b \leq 0.45$ 、 $0 < c \leq 0.85$ 、 $0 < d < 0.20$ および $0.95 \leq a + b + c \leq 1.05$ を満たすことを特徴とする誘電体組成物。
 $(\text{B}_a\text{I}_a\text{N}_a\text{S}_r\text{c})(\text{M}_g\text{d}\text{T}_i_{1-d})\text{O}_3 \dots (1)$

【請求項 2】

a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ、 $0.10 \leq a \leq 0.65$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.45$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.85$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.16$ および $0.95 \leq a + b + c \leq 1.05$ を満たす請求項 1 に記載の誘電体組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の誘電体組成物を備える誘電体素子。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の誘電体組成物からなる誘電体層を備える電子部品。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載の誘電体組成物からなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層されてなる積層部分を有する積層電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、誘電体組成物およびこれを用いた誘電体素子、電子部品および積層電子部品に係り、さらに詳しくは、比較的定格電圧が高い中高圧用途に好適に用いられる誘電体組成物、誘電体素子、電子部品および積層電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子回路の高密度化に伴う誘電体素子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等の電子部品の小型・大容量化が急速に進むとともに、その用途も拡大している。それに伴い、様々な特性が要求されるようになっている。

【0003】

例えば、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、デジタルスチールカメラ等の機器に用いられる中高圧コンデンサは、定格電圧が100Vを超える。このような中高圧コンデンサにおいては、高いDCバイアス印加時に高い比誘電率および高い静電容量を有することが要求される。

30

【0004】

しかしながら、従来の誘電体組成物は、例えば1V/ μm 程度の低いDCバイアス印加時に使用されることを前提に設計されている。したがって、従来の誘電体組成物からなる誘電体層を有する電子部品を高いDCバイアス印加時に使用すると、比誘電率および静電容量が低下するという問題がある。この問題は、DCバイアスが高くなればなるほど、比誘電率および静電容量は低下する傾向があるため、特に薄層化の進んだ積層セラミックコンデンサにおいて顕著である。

40

【0005】

このような課題を解決するべく、下記の特許文献1では、アルカリ金属酸化物の含有量が0.02重量%以下のチタン酸バリウムと、酸化ユーロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウムおよび酸化イッテルビウムの中から選ばれる少なくとも1種と、ジルコン酸バリウムと、酸化マグネシウムと、酸化マンガンとからなり、かつ、次の組成式、 $\{ \text{BaO} \}_m \text{TiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3 + \text{BaZrO}_3 + \text{MgO} + \text{gMnO}$ (ただし、 R_2O_3 は Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 および Yb_2O_3 の中から選ばれる

50

少なくとも1種であり、 x 、 y 、 z および g はモル比を表し、 $0.001 < x < 0.06$ 、 $0.005 < y < 0.06$ 、 $0.001 < z < 0.12$ 、 $0.001 < g < 0.12$ 、 $x + y + z + g < 0.13$ 、 $1.000 < m < 1.035$ の範囲内にある。) で表される主成分を含有するとともに、副成分として酸化珪素を、前記主成分100モルに対して、 SiO_2 に換算して0.2~5.0モル含有していることを特徴とする誘電体組成物が開示されている。

【0006】

しかしながら、特許文献1に示すような誘電体組成物は、 $5\text{V}/\mu\text{m}$ のDCバイアス印加時の比誘電率が比較的大きいものの、中高圧コンデンサの小型・大容量化に伴う薄層化に対応するには、より高いDCバイアス印加時においても高い比誘電率を有する誘電体組成物が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3334607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、その目的は、比較的定格電圧が高い中高圧用途に好適に用いられ、少なくとも $8\text{V}/\mu\text{m}$ のDCバイアス印加時の比誘電率が800以上の比較的高い比誘電率を有する誘電体組成物と、その誘電体組成物を用いた誘電体素子、電子部品および積層電子部品を提供することである。

【0009】

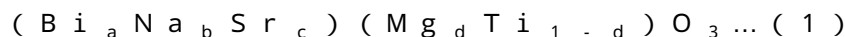
なお、本発明において、誘電体組成物、誘電体素子、電子部品および積層電子部品に印加される直流電界をDC(直流)バイアスと呼ぶ。また、DCバイアスの印加により、誘電体組成物等の比誘電率及び静電容量が変化する特性をDCバイアス特性と呼ぶ。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、本発明に係る誘電体組成物は、主成分が下記一般式(1)の組成を有する誘電体組成物であって、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ、 $0.10 < a < 0.65$ 、 $0 < b < 0.45$ 、 $0 < c < 0.85$ 、 $0 < d < 0.20$ および $0.95 < a + b + c < 1.05$ を満たすことを特徴とする。

【0011】



【0012】

なお、 a 、 b 、 c 及び d は、酸素原子数を3とした場合の Bi 、 Na 、 Sr 、 Mg の各原子数の比を表す。

【0013】

本発明の誘電体組成物は、上記構成を有することにより、少なくとも $8\text{V}/\mu\text{m}$ のDCバイアス印加時において、800以上の比較的高い比誘電率が得られる。

【0014】

好ましくは、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ、 $0.10 < a < 0.65$ 、 $0.01 < b < 0.45$ 、 $0.01 < c < 0.85$ 、 $0.01 < d < 0.16$ および $0.95 < a + b + c < 1.05$ を満たす。

【0015】

本発明に係る誘電体素子は、上記誘電体組成物を備える。

【0016】

本発明に係る電子部品は、上記誘電体組成物からなる誘電体層を備える。

【0017】

本発明に係る積層電子部品は、上記誘電体組成物からなる誘電体層と内部電極層とを交

10

20

30

40

50

互に積層されてなる積層部分を有する。

【発明の効果】

【0018】

本発明に係る誘電体素子、電子部品および積層電子部品は、比較的定格電圧が高い中高圧コンデンサなどに好適に用いられる。本発明によれば、少なくとも $8\text{ V} / \mu\text{ m}$ のDCバイアス印加時において、800以上の比較的高い比誘電率を有する誘電体組成物と、その誘電体組成物を用いた誘電体素子、電子部品および積層電子部品を提供することができる。

【0019】

上記誘電体組成物を備える誘電体素子、電子部品および積層電子部品の用途は特に限定されないが、高いDCバイアス印加時に高い比誘電率を必要とする回路保護用のスナバコンデンサ、平滑コンデンサなどに有用である。

【0020】

さらに、本発明に係る誘電体組成物は鉛を含有せずとも優れた特性を有する。これにより、本発明に係る誘電体組成物、誘電体素子、電子部品および積層電子部品は環境面においても優れている。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施形態に係るセラミックコンデンサの概略図である。

【図2】本発明の別の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3】本発明の実施例に係るDCバイアス特性グラフおよび従来のBaTiO₃系誘電体組成物のDCバイアス特性グラフの概略を同時に記載したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、場合により図面を参照して、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、各図面において、同一または同等の要素には同一の符号を付与し、重複する説明を省略する。

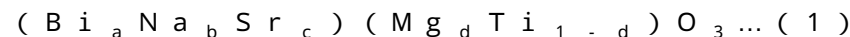
【0023】

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る単層型のセラミックコンデンサ100は、円盤状の誘電体1と一对の電極2, 3とを有する。誘電体1の両面に電極2, 3を形成することで単層型のセラミックコンデンサ100が得られる。誘電体1および電極2, 3の形状に特に制限はない。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。

【0024】

誘電体1は、下記式(1)で示される誘電体組成物で形成される。

【0025】



【0026】

式(1)中、a、b、c及びdは、それぞれ、 $0.10 \leq a \leq 0.65$ 、 $0 < b \leq 0.45$ 、 $0 < c \leq 0.85$ 、 $0 < d \leq 0.20$ 、 $0.95 \leq a + b + c \leq 1.05$ を満たす。

【0027】

本発明に係る誘電体組成物は、上記構成を有することにより、 $8\text{ V} / \mu\text{ m}$ のDCバイアス印加時において、800以上の比較的高い比誘電率を得ることができる。

【0028】

本実施形態に係る誘電体は強誘電体組成物の組み合わせであり、この特定の組み合わせを有することにより $8\text{ V} / \mu\text{ m}$ のDCバイアス印加時の比誘電率が800以上の比較的高い比誘電率を得ることができる。

【0029】

a、b、c、dが上記範囲をはずれると、 $8\text{ V} / \mu\text{ m}$ のDCバイアス印加時の比誘電率

10

20

30

40

50

が低下するか、耐電圧が低くなり絶縁破壊を起こす可能性がある。

【0030】

a + b + c が 0.95 未満又は 1.05 を超えると十分な焼結密度を得られず、絶縁抵抗が低くなるため、高い DC バイアスを印加して使用することは困難になる。

【0031】

誘電体組成物として実用に十分な比誘電率が得られる等の観点から、式(1)で表される主成分の含有量は、誘電体組成物全体を基準として、90質量%以上であることが好ましい。また、主成分の他に、副成分として、Zn、Mn、Co、Ni、Al、Si から選択される元素の酸化物を1種以上含有してもよい。さらに、作製プロセス上混入する可能性があるP、Zrなどの不純物を含有しても良い。

10

【0032】

誘電体組成物の組成は、例えば、蛍光X線分析やICP発光分光分析で測定することができる。

【0033】

上記誘電体組成物の相対密度は、理論密度を100%とした場合に95%以上であることが好ましい。ここで、本明細書において、相対密度とは、理論密度に対する密度の実測値の割合をいう。なお、誘電体組成物の理論密度は、例えば、X線回折によって求めた格子定数と、完全結晶を仮定して求めた量論比により計算することができる。誘電体組成物の密度の実測値は、例えば、アルキメデス法によって測定することができる。誘電体組成物の相対密度は、焼成温度や焼成時間などを変えることによって調整することができる。

20

【0034】

次に、図1に示すセラミックコンデンサの製造方法の一例について以下に説明する。

【0035】

まず、誘電体1の出発原料として、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、炭酸マグネシウム(MgCO_3)、酸化チタン(TiO_2)等の粉末を準備する。

【0036】

そして、本焼成後の誘電体組成物(焼結体)が、本実施形態に係る誘電体組成物の組成を満たすものとなるように、上記粉末原料を秤量する。

【0037】

次に、秤量した各原料粉末を、ボールミル等により湿式混合する。そして、湿式混合により得られた混合物を仮焼することにより仮焼物を得る。ここで、仮焼は、通常空气中で施される。また、仮焼温度は700~900であることが好ましく、仮焼時間は1~10時間が好ましい。

30

【0038】

得られた仮焼物を、ボールミル等で湿式粉碎した後、これを乾燥させることにより、仮焼物粉体を得る。次いで、得られた仮焼物粉体に結合剤を添加し、プレス成形することにより、成形体を得る。結合剤は本技術分野で一般的に用いられるものであれば特に制限なく使用できる。結合剤の具体例として、PVAなどが挙げられる。結合剤の添加量についても特に制限はないが、前記仮焼物粉体を100重量%とした場合に1~5重量%添加することが好ましい。さらに、プレス成形時の成形圧力は 5×10^2 MPa程度であることが好ましい。成形体の形状に特に制限はない。本実施形態においては、円板状としたが、直方体など他の形状とすることもできる。

40

【0039】

そして、得られた成形体を焼成することにより誘電体1を得る。ここで、焼成は、通常、空气中で施される。また、焼成温度は950~1400であることが好ましく、焼成時間は2~10時間であることが好ましい。

【0040】

次いで、得られた誘電体1の両面に、電極2,3を形成する。電極の材質に特に制限はなく、Ag、Au、Cu、Pt、Ni等が用いられる。電極の形成方法は蒸着、スパッタ

50

リング、焼付け、無電解めっき等の方法によるが、これら以外の方法を用いることも可能であり、電極の形成方法に特に制限はない。

【0041】

図2は本発明の別の実施形態を示す積層セラミックコンデンサの断面図である。図2に示すように、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ200は、誘電体層7と、内部電極層6A、6Bと、が交互に積層された構成のコンデンサ素子本体5を有する。この素子本体5の両端部には、素子本体5の内部で交互に配置された内部電極層6A、6Bと各々導通する一对の端子電極11A、11Bが形成してある。素子本体5の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよい。

10

【0042】

誘電体層7は、本発明に係る誘電体組成物からなる層である。

【0043】

誘電体層7の1層当たりの厚さは、任意に設定することができ、例えば1~100 μm にすることができるが、特に制限は無い。

【0044】

内部電極層6A、6Bはそれぞれ平行となるように設けられている。内部電極層6Aは、一方の端部が積層体5における端子電極11Aが形成された端面に露出するように形成されている。また、内部電極層6Bは、一方の端部が積層体5における端子電極11Bが形成された端面に露出するように形成されている。さらに、内部電極層6Aと内部電極層6Bとは、これらの大部分が積層方向に重なり合うように配置されている。

20

【0045】

内部電極層6A、6Bの材質としては、例えば、Au、Pt若しくはAg等の金属が用いられるが、特に制限は無く、他の金属を用いることも可能である。

【0046】

端子電極11A、11Bは、これらが設けられている積層体5の端面において、当該端面に露出している内部電極層6A、6Bの端部とそれぞれ接している。これにより、端子電極11A、11Bは、内部電極層6A、6Bとそれぞれ電氣的に接続される。この端子電極11A、11Bは、Ag、Au、Cu等を主成分とする導電材料から構成することができる。端子電極11A、11Bの厚さは、用途や積層型誘電素子のサイズ等によって適宜設定される。例えば10~50 μm にすることができるが、特に制限は無い

30

【0047】

以上、本発明の実施形態に係る単層型のセラミックコンデンサおよび積層セラミックコンデンサについて説明した。本発明に係る誘電体組成物は、高いDCバイアス印加時において高い比誘電率および静電容量を有するため、例えば、比較的定格電圧が高い中高圧コンデンサに好適に用いることができる。

【0048】

また、本発明は上記の実施形態に限定されるものではない。例えば、本発明に係る誘電体組成物からなる誘電体層は、半導体装置の誘電体素子などとして用いることもできる。また、本発明において、誘電体組成物以外の構成は、公知の構成を自由に用いることができる。また、例えば、上記セラミックコンデンサの製造において、当該仮焼物粉体を水熱合成法等の公知の方法により製造することもできる。また、前駆体として $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 、 SrTiO_3 などを作製し、混合、焼結することもできる。

40

【0049】

本実施形態に係る誘電体は強誘電体組成物の組み合わせであり、この特定の組み合わせを有することにより8V/ μm のDCバイアス印加時の比誘電率が800以上の比較的高い比誘電率を得ることができる。

【0050】

本発明の誘電体組成物は、例えば $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{N}$

50

$a_{0.5}$) TiO_3 および $SrTiO_3$ などの強誘電体組成物の組み合わせともいうことができる。この特定の強誘電体組成物の組み合わせにより、少なくとも $8V/\mu m$ の DC バイアス印加時に 800 以上の比較的高い比誘電率を有すると考えることもできる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例及び比較例を用いて、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0052】

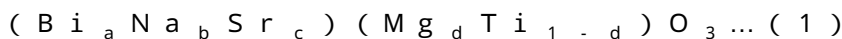
(実施例 1 ~ 23、比較例 1 ~ 10)

出発原料として、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$)、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$)、酸化チタン (TiO_2) の粉末を準備した。

【0053】

本焼成後の誘電体組成物(焼結体)が、表1の組成を満たすものとなるように、上記粉末原料を秤量した。なお、ここで、表1中の a、b、c 及び d は、それぞれ下記式(1)における a、b、c 及び d の数値を示す。

【0054】



【0055】

次に、秤量した各原料粉末を、ボールミルにより湿式混合した後、得られた混合物を、空气中において 850 で2時間仮焼して仮焼物を得た。そして、得られた仮焼物をボールミルで湿式粉砕して、仮焼物粉体を得た。次いで、仮焼物粉体に PVA を、仮焼物粉体を 100 重量%とした場合に 1 重量%添加し、約 5×10^2 MPa の圧力で成形し、平面寸法 17 mm、厚さ 1 mm 程度の円板状成形体を得た。

【0056】

次に、得られた成形体を空气中において、焼成温度 $950 \sim 1400$ 、焼成時間 $2 \sim 10$ 時間の範囲で、相対密度 95% と以上となる条件で焼成して、誘電体組成物試料を得た。得られた誘電体試料について密度測定を行ったところ、すべての試料の密度が、理論密度に対し 95% 以上であった。

【0057】

得られた誘電体組成物試料の組成を分析した。組成分析は蛍光 X 線分析法で行った。その結果、各焼結体の組成が表1の組成と等しいことを確認した。

【0058】

得られた誘電体組成物試料の両面に Ag 電極を蒸着し、コンデンサ試料を作製した。

【0059】

得られた各コンデンサ試料について、室温 25 における $8V/\mu m$ の DC バイアス印加時の比誘電率()を測定した。

【0060】

比誘電率は、直流高圧電源 (GLASSMAN HIGH VOLTAGE 社, WX10P90) をデジタル LCR メータ (Hewlett-Packard 社, 4284A) に接続して、室温 25 において、 $8V/\mu m$ の DC バイアスを印加しながら前記デジタル LCR メータにて測定した。

【0061】

各実施例および比較例の室温 25 における $8V/\mu m$ の DC バイアス印加時の比誘電率を表1に示す。また、表中の棒線部は $8V/\mu m$ の DC バイアス印加時に絶縁破壊し、比誘電率が測定できなかったことを示す。 $8V/\mu m$ の DC バイアス印加時の比誘電率が 800 以上のものを良好とし、 900 以上のものを特に良好とした。

【0062】

10

20

30

40

【表 1】

表1

組成比						
	Bi	Na	Sr	Mg	8V/μm	a+b+c
	a	b	c	d	$\epsilon @8V/\mu m$	
実施例1	0.24	0.04	0.72	0.10	965	1.000
実施例2	0.32	0.12	0.56	0.10	1467	1.000
実施例3	0.28	0.18	0.54	0.05	1651	1.000
実施例4	0.36	0.16	0.48	0.10	1100	1.000
実施例5	0.33	0.23	0.45	0.05	1827	1.000
実施例6	0.40	0.20	0.40	0.10	1491	1.000
実施例7	0.48	0.18	0.35	0.15	1042	1.000
実施例8	0.44	0.24	0.32	0.10	1264	1.000
実施例9	0.42	0.32	0.27	0.05	1543	1.000
実施例10	0.48	0.28	0.24	0.10	1170	1.000
実施例11	0.52	0.32	0.16	0.10	1037	1.000
実施例12	0.51	0.41	0.09	0.05	1053	1.000
実施例13	0.56	0.36	0.08	0.10	971	1.000
実施例14	0.65	0.35	0.01	0.15	908	1.000
実施例15	0.31	0.01	0.69	0.15	903	1.000
実施例16	0.31	0.21	0.43	0.05	1634	0.950
実施例17	0.34	0.24	0.47	0.05	1495	1.050
実施例18	0.48	0.18	0.35	0.15	954	1.000
実施例19	0.10	0.05	0.85	0.03	902	1.000
実施例20	0.26	0.25	0.50	0.01	1930	1.000
実施例21	0.54	0.45	0.01	0.05	913	1.000
実施例22	0.54	0.16	0.30	0.19	822	1.000
実施例23	0.49	0.18	0.34	0.16	925	1.000
比較例1	0.05	0.05	0.90	0.00	-	1.000
比較例2	0.45	0.45	0.10	0.00	-	1.000
比較例3	0.50	0.50	0.00	0.00	-	1.000
比較例4	0.00	0.00	1.00	0.00	230	1.000
比較例5	0.65	0.35	0.00	0.15	-	1.000
比較例6	0.30	0.00	0.70	0.15	750	1.000
比較例7	0.30	0.21	0.42	0.05	-	0.930
比較例8	0.34	0.24	0.48	0.05	-	1.060
比較例9	0.55	0.15	0.30	0.20	728	1.000
比較例10	0.66	0.34	0.01	0.16	781	1.000

10

20

30

【0063】

以上より、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ、 $0 < a < 0.65$ 、 $0 < b < 0.45$ 、 $0 < c < 0.85$ 、 $0 < d < 0.20$ および $0.95 < a + b + c < 1.05$ を満たす実施例1～23の誘電体組成物は8V/μmのDCバイアス印加時の比誘電率が800以上であり好ましい範囲内であった。さらに、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ、 $0 < a < 0.65$ 、 $0 < b < 0.45$ 、 $0 < c < 0.85$ 、 $0 < d < 0.16$ および $0.95 < a + b + c < 1.05$ を満たす実施例1～21、23の誘電体組成物は8V/μmのDCバイアス印加時の比誘電率が900以上であり、特に好ましい範囲内であった。

40

【0064】

それに対し、 $0 < a < 0.65$ 、 $0 < b < 0.45$ 、 $0 < c < 0.85$ 、 $0 < d < 0.20$ および $0.95 < a + b + c < 1.05$ のうちいずれか一つ以上を満たさない比較例1～10の誘電体組成物は、8V/μmのDCバイアス印加時の比誘電率が測定できないか、測定できても800未満となった。

【0065】

50

さらに、実施例 9 のコンデンサ試料について、印加する DC バイアスを $0 \sim 8 \text{ V} / \mu\text{m}$ の範囲内で変化させて比誘電率を測定した。測定結果について、従来の BaTiO₃ 系コンデンサ試料の比誘電率変化の概略と合せて図 3 に示す。

【0066】

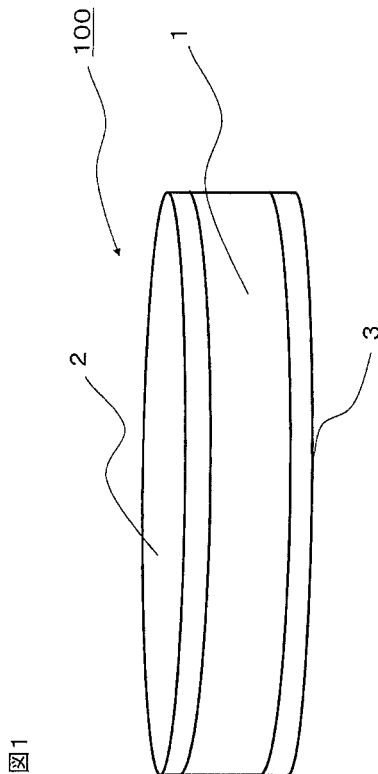
図 3 より、従来の BaTiO₃ 系コンデンサ試料は印加する DC バイアスが大きくなるに従って比誘電率が急激に低下するのに対し、本願発明に係る誘電体組成物を有するコンデンサ試料は $1 \sim 2 \text{ V} / \mu\text{m}$ の DC バイアス印加時に比誘電率が最大となり、DC バイアスが大きくなっても高い比誘電率を維持することが分かる。

【符号の説明】

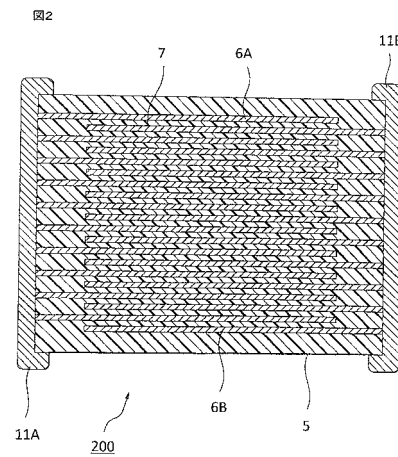
【0067】

- 1 ... 誘電体
- 2, 3 ... 電極
- 5 ... 積層体
- 6A, 6B ... 内部電極層
- 7 ... 誘電体層
- 11A, 11B ... 端子電極
- 100 ... セラミックコンデンサ
- 200 ... 積層セラミックコンデンサ

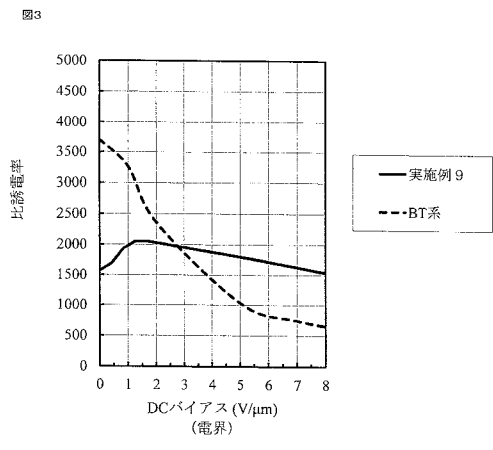
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/051123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C04B35/462	C04B35/47	C04B35/475 H01G4/12 H01L41/187
ADD.		
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) C04B H01G H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PARIJA B ET AL: "Structure, microstructure and dielectric properties of 100-(BiNa)TiO-[SrTiO] composites", APPLIED PHYSICS A; MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 109, no. 3, 25 August 2012 (2012-08-25), pages 715-723, XP035129987, ISSN: 1432-0630, DOI: 10.1007/S00339-012-7105-1 abstract 4. "Conclusion" -----	1-5
A	WO 2012/044313 A1 (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO [US]; JEON YU HONG [US]; CANN DAVID [US] 5 April 2012 (2012-04-05) abstract; examples B-E; table 2 paragraphs [0047] - [0055] ----- -/--	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 18 March 2015		Date of mailing of the international search report 26/03/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bonneau, Sébastien

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/051123

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Seung-Eek Park ET AL: "Variations of structure and dielectric properties on substituting A-site cations for Sr 2+ in (Na 1/2 Bi 1/2)TiO 3", Journal of Materials Research, 1 August 1997 (1997-08-01), pages 2152-2157, XP055176745, DOI: 10.1557/JMR.1997.0288 Retrieved from the Internet: URL:http://journals.cambridge.org/action/displayFulltext?type=1&fid=7981663&jid=JMR&volumeId=12&issueId=08&aid=7981661 [retrieved on 2015-03-16] abstract; figures 1-9 -----	1-5
A	WO 2011/012682 A1 (EPCOS AG [DE]; WANG YONGLI [AT]; KOUNGA NJIWA ALAIN BRICE [AT]; HOFFMA) 3 February 2011 (2011-02-03) page 5, line 26 - line 37; examples 1-6; table I -----	1-5
A	WO 2006/060191 A2 (UNIV AKRON [US]; CHEN ANG [US]; ZHI YU [US]) 8 June 2006 (2006-06-08) abstract; examples 1,2 -----	1-5
A	JP 2005 047748 A (TDK CORP) 24 February 2005 (2005-02-24) paragraphs [0057] - [0059], [0071]; table 2 abstract -----	1-5
A	JP 3 158553 B2 (MURATA MANUFACTURING CO) 23 April 2001 (2001-04-23) example 32; tables 2,5 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/051123

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012044313 A1	05-04-2012	CN 103119743 A	22-05-2013
		EP 2622662 A1	07-08-2013
		JP 2013545697 A	26-12-2013
		KR 20130128378 A	26-11-2013
		US 2013153812 A1	20-06-2013
		WO 2012044313 A1	05-04-2012

WO 2011012682 A1	03-02-2011	CN 102471166 A	23-05-2012
		DE 102009035425 A1	17-02-2011
		EP 2459497 A1	06-06-2012
		JP 2013500919 A	10-01-2013
		US 2012187325 A1	26-07-2012
		WO 2011012682 A1	03-02-2011

WO 2006060191 A2	08-06-2006	AT 532221 T	15-11-2011
		CN 101305480 A	12-11-2008
		CN 102942360 A	27-02-2013
		EP 1843987 A2	17-10-2007
		JP 4792039 B2	12-10-2011
		JP 2008520541 A	19-06-2008
		US 2010009841 A1	14-01-2010
		WO 2006060191 A2	08-06-2006

JP 2005047748 A	24-02-2005	JP 4387135 B2	16-12-2009
		JP 2005047748 A	24-02-2005

JP 3158553 B2	23-04-2001	JP 3158553 B2	23-04-2001
		JP H0578166 A	30-03-1993

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 井村 友哉
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

(72)発明者 廣瀬 正和
東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 5E001 AB01 AB03 AE01 AE03 AE04
5E082 AB03 FG04 FG26 FG27 PP03