(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
2008 年8 月28 日 (28.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/102608 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/00 (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/JP2008/051234

(22) 国際出願日: 2008 年1 月29 日 (29.01.2008)

(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2007-042330 2007 年2 月22 日 (22.02.2007) 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): 竹田 敏和 (TAKEDA, Toshikazu) [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).

(74) 代理人: 甲田 一幸 (KODA, Kazuyuki); 〒5810038 大阪府八尾市若林町１丁目８４番地の２ 八尾南ガーデンテラス２０８－Ｂ号 Osaka (JP).

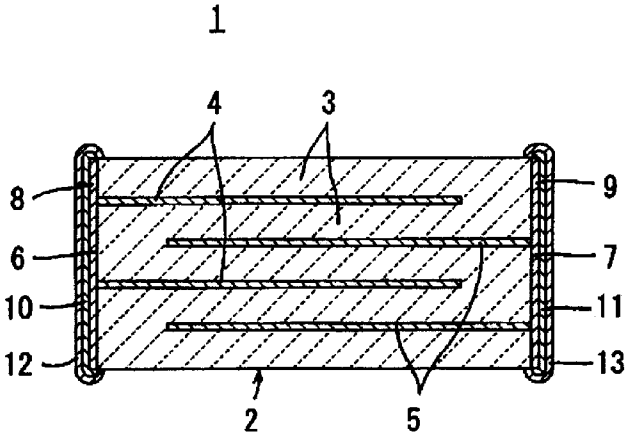
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[続葉有]

(54) **Title:** DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサ

[図1]



(57) **Abstract:** Disclosed is a dielectric ceramic material used for a multilayer ceramic capacitor, namely a dielectric ceramic composition having a high resistivity which can be fired together with an internal electrode mainly composed of Ni at a temperature not more than 1200°C. This dielectric ceramic composition mainly contains a tungsten bronze type complex oxide represented by the chemical composition: $(K_{1-x}Na_x)Sr_2Nb5O_{15}$ (wherein $0 \leqq x < 0.2$), while containing, as minor components, 0.05-20 parts by mole of R (R is at least one element selected from the group consisting of Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) and 0.05-40 parts by mole of M (M is at least one element selected from the group consisting of Mn, V, Li, Si, Ni, Cr, Co, Fe, Zn, Mg and Zr) per 100 parts by mole of the main component.

(57) 要約: 積層セラミックコンデンサに用いられる誘電体セラミック材料であって、１２００℃以下の温度にて主成分がＮｉである内部電極と共焼成可能であり、かつ、

[続葉有]

WO 2008/102608 A1

(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, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

抵抗率が高い誘電体セラミック組成物を提供する。誘電体セラミック組成物は、組成式（$K_{1-x}Na_x$）$Sr_2Nb_5O_{15}$（ただし、0≦ｘ＜０．２）で表されるタングステンブロンズ型複合酸化物を主成分として含む誘電体セラミック組成物であって、上記の主成分１００モル部に対して、０.０５～２０モル部のＲ（ただし、Ｒは、Ｙ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕからなる群より選ばれた少なくとも１種）と、０.０５～４０モル部のＭ（ただし、Ｍは、Ｍｎ、Ｖ、Ｌｉ、Ｓｉ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｚｒからなる群より選ばれた少なくとも１種）とを、副成分として含む。

明 細 書

誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、一般的には誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサに関し、特定的には、タングステンブロンズ構造を有する$KSr_2Nb_5O_{15}$を基本組成とする誘電体セラミック組成物、及びこの誘電体セラミック組成物を用いた積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 本発明の主用途である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、所望のパターンで内部電極となる導電材料がその表面に付与された、誘電体セラミック原料を含むセラミックグリーンシートが用意される。

[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ることによって、焼結後の積層体が得られる。この積層体の内部には、上述した導電材料から構成された内部電極が形成されている。

[0006] 次いで、特定の内部電極に電気的に接続されるように、積層体の外表面上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。このようにして、積層セラミックコンデンサが完成される。

[0007] 積層セラミックコンデンサの製造原価を下げるために、その内部電極の材料として価格の安いNiが用いられることが望まれる。内部電極の材料としてNiを用いる場合、Niは卑金属であることから、積層体の焼成時におけるNiの酸化を防ぐために、焼成時の雰囲気を還元雰囲気にする必要がある。

[0008] 還元雰囲気にて積層体を焼成するためには、誘電体セラミック材料に耐還元性が求められる。耐還元性を有し、かつ優れた電気特性を有する材料として、国際公開

第WO2006／114914号パンフレット(以下、特許文献1という)には、$KSr_2Nb_5O_{15}$系セラミック組成物が開示されている。このセラミック組成物は、結晶構造がタングステンブロンズ構造であり、ペロブスカイト構造を有するチタン酸バリウムとは全く異なるものである。

特許文献1:国際公開第WO2006／114914号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1の$KSr_2Nb_5O_{15}$系セラミック組成物は、主成分がNiである内部電極を有する積層セラミックコンデンサにおいて、優れた誘電率を示している。

[0010] しかしながら、特許文献1の$KSr_2Nb_5O_{15}$系セラミック組成物は、誘電率εは高いものの、抵抗率ρがまだ不十分であった。このため、駆動電圧の高い環境においては、動作が不安定になることが懸念された。

[0011] 本発明は、このような問題点に鑑み、なされたものであって、十分な抵抗率を示す誘電体セラミック組成物、およびそれを用いた積層セラミックコンデンサを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] すなわち、本発明の誘電体セラミック組成物は、組成式$(K_{1-x}Na_x)Sr_2Nb_5O_{15}$(ただし、$0 \leq x < 0.2$)で表されるタングステンブロンズ型複合酸化物を主成分として含む誘電体セラミック組成物であって、上記の主成分100モル部に対して、0.05～20モル部のR(ただし、Rは、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群より選ばれた少なくとも1種)と、0.05～40モル部のM(ただし、Mは、Mn、V、Li、Si、Ni、Cr、Co、Fe、Zn、Mg、Zrからなる群より選ばれた少なくとも1種)とを、副成分として含む。

[0013] また、本発明の誘電体セラミック組成物は、主成分におけるSrのうち一部が、BaおよびCaからなる群より選ばれた少なくとも1種により置換されていてもよい。

[0014] さらに、本発明は、上述したいずれかの誘電体セラミック組成物を誘電体セラミック層を形成するために用いた積層セラミックコンデンサにも向けられる。

[0015] すなわち、本発明の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、この複数の誘電体セラミック層の間に配置された内部電極と、この複数の内部電極に電気的に接続された外部電極と、を備えた積層セラミックコンデンサにおいて、上記の誘電体セラミック層が上述したいずれかの誘電体セラミック組成物によって形成され、内部電極の主成分がNiである。

発明の効果

[0016] 本発明の誘電体セラミック組成物によれば、副成分であるRとMとの相乗作用により、高い誘電率 ε を保ちつつ、十分に高い抵抗率 ρ を得ることができる。したがって、駆動電圧の高い用途においても安定した特性を有する積層セラミックコンデンサを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサを模式的に示す断面図である。

符号の説明

[0018] 1:積層セラミックコンデンサ、2:セラミック積層体、3:誘電体セラミック層、4，5:内部電極、8，9:外部電極

発明を実施するための最良の形態

[0019] まず、本発明の誘電体セラミック組成物の主要な用途である、積層セラミックコンデンサについて説明する。図1は一般的な積層セラミックコンデンサの構成を示す断面図である。

[0020] 積層セラミックコンデンサ1は、直方体状のセラミック積層体2を備えている。セラミック積層体2は、複数の積層された誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3間の界面に沿って形成された複数の内部電極4および5とを備えている。内部電極4および5は、セラミック積層体2の外表面にまで到達するように形成されている。セラミック積層体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、セラミック積層体2の内部において、誘電体セラミック層3を介して静電容量を取得できるように交互に配置されている。

[0021] 内部電極4および5の導電材料の主成分は、コスト低減の点から、ニッケルまたはニ

ッケル合金であることが好ましい。

[0022] 前述した静電容量を取り出すために、セラミック積層体2の外表面上であって、端面6および7上には、内部電極4および5のいずれか特定のものに電気的に接続されるように、外部電極8および9がそれぞれ形成されている。外部電極8および9に含まれる導電材料としては、内部電極4および5の場合と同じ導電材料を用いることができ、さらに、銀、パラジウム、銀－パラジウム合金なども用いることができる。外部電極8および9は、上記の金属または合金の粉末にガラスフリットを添加して得られた導電性ペーストを付与し、焼き付けることによって形成される。

[0023] また、外部電極8および9上には、必要に応じて、ニッケル、銅などからなる第1のめっき層10および11がそれぞれ形成され、さらにその上には、半田、錫などからなる第2のめっき層12および13がそれぞれ形成される。

[0024] 次に、本発明の誘電体セラミック組成物の詳細について説明する。

[0025] 主成分である$(K_{1-x}Na_x)Sr_2Nb_5O_{15}$（ただし、$0 \leqq x < 0.2$）は、タングステンブロンズ型の結晶構造を有し、これはチタン酸バリウムに代表されるペロブスカイト構造とは全く異なるものである。

[0026] 主成分における各Kサイト、Srサイト、Nbサイト、Oサイトのモル比は、基本的に1:2:5:15であるが、タングステンブロンズ構造を保持できる限りは、多少増減しても構わない。ただし、組成式を$(KSr_2)_mNb_5O_{15}$とするとき、mが1.16より大きくなるか、または0.96より小さくなると、焼結性が悪くなるため好ましくない。

[0027] 副成分であるRは、主成分100モル部に対し、0.05～20モル部含有される。また、副成分であるMは、主成分100モル部に対し、0.05～40モル部含有される。MとRのうち、いずれか一方でも欠くと、抵抗率ρの向上の効果が低下する。また、RまたはMの含有量が上記範囲の上限値を超えると、異相の出現により、抵抗率ρが低下する。

[0028] なお、主成分におけるKサイトは、Naで置換されないことが望ましいが、置換量が20モル％未満の範囲内でNaで置換されるのであれば置換されてもよい。仮にNaの置換量が20モル％以上となると、誘電率が下がるばかりか、RとMとの相乗作用による抵抗率向上の効果が抑制される。

[0029] 主成分におけるSrサイトは、その一部がBaおよび／またはCaで置換されてもよい。置換の許容量は要求特性に応じて適宜設計できるものであるが、許容量の上限値は、BaとCaとの合計で70モル％程度である。

[0030] 本発明の誘電体セラミック組成物の製造方法は、公知の方法が採用されてもよい。例えば、本発明の誘電体セラミック組成物は、酸化物粉末や炭酸化物等の出発原料を混合し、得られた混合粉体を熱処理合成する固相法により得られる。また、本発明の誘電体セラミック組成物は、蓚酸法、水熱合成法、加水分解法などの湿式合成法によって製造されてもよい。一般的には、まず、タングステンブロンズ型化合物$KSr_2Nb_5O_{15}$の粉末を合成し、この合成によって得られた主成分としての粉末にMnO、Y_2O_3等の副成分を混合して成形し、焼成する方法が採用される。ただし、$KSr_2Nb_5O_{15}$の粉末を合成する際に、予め主成分の素原料に対して副成分の素原料を混合しておくことにより、副成分で変性された$KSr_2Nb_5O_{15}$の粉末を得て、この得られた粉末をセラミック原料粉末としてもよい。

実施例

[0031] 以下、本発明の誘電体セラミック組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサの実施例について、実験例1～2にて説明する。

[0032] ［実験例1］

本実験例は、主成分（$KSr_2Nb_5O_{15}$）に対して、副成分のRおよびMの元素種と含有量を変化させることによる電気特性への影響を調べたものである。作製した試料の試料番号は1～35であり、各試料の組成と電気特性の測定結果を表1に示す。以下、詳細に説明する。

[0033] まず、主成分の出発原料として、K_2CO_3、$SrCO_3$、Nb_2O_5を準備し、これらの出発原料を、組成式：$KSr_2Nb_5O_{15}$で表わされる組成になるように秤量し、溶媒中でボールミルにて混合した上で、乾燥後、1000℃にて2時間熱処理合成することにより、$KSr_2Nb_5O_{15}$からなる主成分粉末を得た。

[0034] 主成分100モル部に対して表1の試料番号1～35に示すR含有モル部、R元素の内訳、M含有モル部、M元素の内訳になるように、上記の主成分粉末に対し、Y_2O_3、La_2O_3、Pr_6O_{11}、Nd_2O_3、Sm_2O_3、Eu_2O_3、Gd_2O_3、Tb_2O_3、Dy_2O_3、Ho_2O_3、Er_2O_3、

Tm_2O_3、Yb_2O_3、Lu_2O_3、MnO、V_2O_5、Li_2CO_3、SiO_2、NiO、Cr_2O_3、CoO、Fe_2O_3、ZnO、MgO、ZrO_2の粉末を秤量した。これらの粉末を溶媒中でボールミルにて混合した後、乾燥して、試料番号1～35のセラミック原料粉末を得た。

[0035] 次いで、試料番号1～35の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及びエタノールを添加した後、ボールミルによって湿式混合してセラミックスラリーをそれぞれ調製した。そして、それぞれのセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、厚み8μmの矩形状のセラミックグリーンシートを得た後、試料毎に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印刷し、内部電極用の導電性ペースト膜を形成した。

[0036] 引き続き、各試料のセラミックグリーンシートそれぞれについて、図1に示すように導電性ペースト膜が引き出されて外部に露出している端部が互い違いになるように複数枚積層し、生の積層体を得た。これらの生の積層体を、N_2ガス雰囲気中において350℃の温度に加熱し、バインダを分解、燃焼させた後、酸素分圧10^{-9}～10^{-12}MPaのH_2－N_2－H_2Oガスからなる還元性雰囲気中において表1に示す温度で2時間焼成して、セラミック積層体を得た。その後、各試料の積層体の両端面にB_2O_3－SiO_2－BaO系のガラスフリットを含有するAgペーストをそれぞれ塗布し、N_2ガス雰囲気において800℃の温度で焼き付け、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成した。

[0037] このようにして、試料番号1～35の積層セラミックコンデンサの試料を得た。これらの積層セラミックコンデンサの外径寸法は、幅が3.2mm、長さが4.5mm、厚さが0.5mm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6μmであった。また、有効誘電体セラミック層の層数は5であり、一層当たりの対向電極の面積は$2.5\times10^{-6}m^2$であった。

[0038] 上記各試料について、自動ブリッジ式測定器を用い、25℃、周波数1kHz、1Vrmsの条件下で静電容量C及び誘電損失D.F.をそれぞれ測定し、得られた静電容量Cから誘電率εを算出した。また、各試料について、絶縁抵抗計を用い、25℃において30Vの直流電圧を1分間印加し、絶縁抵抗Rを測定し、得られた絶縁抵抗Rから抵抗率ρを算出した。この結果を表1に示す。

[0039] [表1]

試料番号	R含有モル部	R元素の内訳	M含有モル部	M元素の内訳	焼成温度(℃)	誘電率 ε	誘電損失 D.F.(%)	抵抗率 Log(ρ/Ωm)
1	0.03	Y:0.03	0.05	Mn:0.02 Cr:0.01 Co:0.01 Fe:0.01	1150	2300	7.0	8.9
2	0.05	Y:0.05	1.1	Mn:1.0 Cr:0.1	1175	2600	7.1	9.8
3	3.0	Y:3.0	11.0	Mn:10 Cr:0.50 Co:0.30 Fe:0.20	1150	3900	8.2	10.6
4	10.0	Y:10	24.1	Mn:20 Cr:4.0 Co:0.10	1125	4400	11.7	11.0
5	20.0	Y:20	40.0	Mn:40	1125	4750	19.6	11.2
6	25.0	Y:25	15.6	Mn:10 Ni:0.1 Cr:2.5 Co:2.0 Fe:1.0	1125	4850	25.3	6.2
7	2.0	La:2	2.5	V:0.50 Co:1.0 Fe:1.0	1175	3750	7.8	10.3
8	10.0	La:10	12.1	V:12, Ni:0.10	1150	4400	11.7	10.9
9	20.0	La:20	21.0	V:20 Ni:1.0	1125	4750	19.6	11.1
10	2.0	Nd:2	10.0	Li:5.0 Ni:3.0 Mg:1.0 Zr:1.0	1150	3750	7.8	10.3
11	5.0	Nd:5	20.0	Li:15 Ni:5.0	1125	4100	9.1	11.0
12	18.0	Nd:18	28.0	Li:25 Ni:2.0 Zn:1.0	1125	4700	17.7	11.2
13	0.04	Gd:0.04	5.0	Mn:3.0 V:2.0	1150	2400	7.1	9.0
14	2.0	Gd:2	8.0	Mn:1.0 V:2.0 Ni:4.5 Zn:0.5	1150	3750	7.8	10.3
15	8.0	Gd:8	8.1	V:6.0 Si:1.0 Zn:0.1 Mg:0.5 Zr:0.5	1150	4300	10.6	10.7
16	19.0	Gd:19	8.5	Li:3.0 Si:0.5 Zn:1.0 Mg:2.0 Zr:2.0	1150	4700	18.6	11.1
17	2.0	Dy:2	12.0	Li:5.0 Si:4.0 Zn:3.0	1150	3750	7.8	10.3
18	7.0	Dy:7	6.0	Mn:1.0 V:1.0 Li:3.0 Mg:0.5 Zr:0.5	1150	4250	10.1	10.6
19	20.0	Dy:20	8.0	Mn:2.0 Li:2.0 Mg:2.0 Zr:2.0	1150	4750	19.6	10.9
20	2.0	Ho:2	10.0	Mg:5.0 Zr:5.0	1150	3750	7.8	10.3
21	11.0	Ho:11	9.4	Mn:1.0 V:1.0 Li:1.0 Si:1.0 Ni:0.2 Cr:3.0 Co:0.5 Fe:0.5 Zn:1.0 Mg:0.1 Zr:0.1	1150	4450	12.4	10.8
22	16.0	Ho:16	7.0	Mn:3.0 Li:2.0 Co:1.0 Fe:1.0	1150	4600	16.0	11.0
23	2.0	Er:2	0.1	Ni:0.1	1175	3750	7.8	10.3
24	9.0	Er:9	6.0	Mn:3.0 V:2.0 Ni:1.0	1150	4350	11.2	11.0
25	19.0	Er:19	1.0	Ni:1.0	1175	4700	18.6	11.2
26	1.0	Yb:1	0.03	Mn:0.03	1200	3500	7.4	8.8
27	2.0	Yb:2	5.0	Ni:3.0 Mg:1.0 Zr:1.0	1150	3750	7.8	10.3
28	12.0	Yb:12	5.0	Ni:5.0	1150	4500	13.0	11.0
29	20.0	Yb:20	3.0	Ni:2.0 Zn:1.0	1175	4750	19.6	11.2
30	7.0	Pr:7	6.4	Si:1.0 Ni:0.2 Cr:3.0 Co:0.5 Fe:0.5 Zn:1.0 Mg:0.1 Zr:0.1	1150	4250	10.1	11.1
31	6.0	Sm:6	2.0	Co:1.0 Fe:1.0	1175	4200	9.6	11.1
32	10.0	Eu:10	5.1	V:5.0 Ni:0.1	1150	4400	11.7	11.0
33	17.0	Tb:17	3.5	V:2.0 Li:0.5 Ni:1.0	1175	4650	16.8	11.2
34	16.0	Tm:16	11.0	Mn:5.0 V:1.0 Ni:3.0 Mg:1.0 Zr:1.0	1150	4600	16.0	11.1
35	20.0	Lu:20	10.0	V:2.0 Li:3.0 Ni:5.0	1150	4750	19.6	11.3

[0040] 表1に示す結果によれば、試料番号1～35のうち、RおよびMの含有量が本発明の範囲内にある試料では、還元性雰囲気中において1200℃以下の温度でNiを主成分とする内部電極と誘電体セラミック層とを同時に焼成することができ、高い誘電

率εおよび高い抵抗率ρを有する積層セラミックコンデンサが得られた。

[0041] これに対し、RおよびMの含有量のうちいずれかが本発明の範囲外である試料番号1、6、13および26の積層セラミックコンデンサでは、抵抗率ρのlog(ρ／Ω・m)値が9．5未満と低い値になった。

[0042] ［実験例2］

本実験例は、主成分($KSr_2Nb_5O_{15}$)に対して副成分のRおよびMを含有させた組成において、Kサイトの一部をNaで置換することによる電気特性への影響を調べたものである。作製した試料の試料番号は101～123であり、各試料の組成と電気特性の測定結果を表2に示す。以下、詳細に説明する。

[0043] まず、組成式:$(K_{1-x}Na_x)Sr_2Nb_5O_{15}$におけるxの値が表2の試料番号101～123に示すxの値になるように、主成分の出発原料として、K_2CO_3、Na_2CO_3、$SrCO_3$、Nb_2O_5を秤量し、これらの出発原料を溶媒中でボールミルにて混合した上で、乾燥後、1000℃にて2時間熱処理合成することにより、$(K_{1-x}Na_x)Sr_2Nb_5O_{15}$の主成分粉末を得た。

[0044] 主成分100モル部に対して表2の試料番号101～123に示すR含有モル部、R元素の内訳、M含有モル部、M元素の内訳になるように、上記の主成分粉末に対し、Y_2O_3、La_2O_3、Nd_2O_3、Eu_2O_3、Gd_2O_3、Dy_2O_3、Ho_2O_3、Er_2O_3、Yb_2O_3、MnO、V_2O_5、Li_2CO_3、SiO_2、NiO、Cr_2O_3、CoO、Fe_2O_3、ZnO、MgO、ZrO_2の粉末を秤量した。これらの粉末を溶媒中でボールミルにて混合した後、乾燥して、試料番号101～123のセラミック原料粉末を得た。

[0045] 次いで、試料番号101～123のセラミック原料粉末を用いて、実験例1と同じ工程を経て、生の積層体を得た。これらの生の積層体を、N_2ガス雰囲気中において350℃の温度に加熱し、バインダを分解、燃焼させた後、酸素分圧10^{-9}～10^{-12}MPaのH_2－N_2－H_2Oガスからなる還元性雰囲気中において表3に示す温度で2時間焼成して、セラミック積層体を得た。

[0046] 得られたセラミック積層体に、実験例1と同じ工程を経て、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成した。このようにして、試料番号101～123の積層セラミックコンデンサの試料を得た。

[0047] 上記の各試料について、実験例1と同じ方法にて、誘電率ε、誘電損失D.F.、25℃抵抗率ρを評価した。この結果を表2に示す。

[0048] [表2]

試料番号	x	R含有モル部	R元素の内訳	M含有モル部	M元素の内訳	焼成温度(℃)	誘電率ε	誘電損失D.F.(%)	抵抗率Log(ρ/Ωm)
101	0.05	0.03	Y:0.03	6.0	Mn:5.0 Cr:0.5 Co:0.3 Fe:0.2	1150	2350	6.5	8.8
102	0.10	0.05	Y:0.05	1.1	Mn:1.0 Cr:0.1	1175	2250	6.2	9.7
103	0.19	3.0	La:3.0	11.0	La:10 Cr:0.5 Co:0.3 Fe:0.2	1150	2500	5.0	10.6
104	0.05	20.0	La:20.0	40.0	Mn:40	1125	4500	18.0	9.5
105	0.10	25.0	Nd:25.0	15.6	Mn:10 Ni:0.1 Cr:2.5 Co:2.0 Fe:1.0	1125	4200	22.3	7.0
106	0.15	2.0	Nd:2.0	2.5	V:0.5 Co:1.0 Fe:1.0	1175	2700	5.9	9.7
107	0.19	10.0	Gd:10.0	12.1	V:12 Ni:0.1	1150	2900	7.1	10.5
108	0.05	2.0	Gd:2.0	10.0	Li:5.0 Ni:3.0 Mg:1.0 Zr:1.0	1150	3550	7.1	10.3
109	0.10	5.0	Dy:5.0	20.0	Li:15 Ni:5.0	1125	3600	8.0	10.6
110	0.15	18.0	Dy:18.0	28.0	Li:25 Ni:2.0 Zn:1.0	1125	3700	13.5	10.9
111	0.25	0.04	Ho:0.04	5.0	Mn:3.0 V:2.0	1150	1600	4.3	8.9
112	0.05	2.0	Ho:2.0	8.0	Mn:1.0 V:2.0 Ni:4.5 Zn:0.5	1150	3550	7.1	10.1
113	0.10	8.0	Er:8.0	8.1	V:6.0 Si:1.0 Zn:0.1 Mg:0.5 Zr:0.5	1150	3770	9.3	10.4
114	0.15	19.0	Er:19.0	8.5	Li:3.0 Si:0.5 Zn:1.0 Mg:2.0 Zr:2.0	1150	3550	14.2	10.6
115	0.19	2.0	Yb:2.0	12.0	Li:5.0 Si:4.0 Zn:3.0	1150	2400	4.7	10.1
116	0.10	7.0	Yb:7.0	6.0	Mn:1.0 V:1.0 Li:3.0 Mg:0.5 Zr:0.5	1150	3700	8.9	10.3
117	0.30	2.0	Dy:2.0	5.0	Mn:5.0	1150	900	6.0	8.3
118	0.30	8.0	Dy:8.0	5.0	Mn:5.0	1150	1000	6.5	8.2
119	0.30	10.0	Dy:10.0	5.0	Mn:5.0	1175	1050	6.5	8.2
120	0.50	3.0	Dy:3.0	5.0	Mn:5.0	1150	800	5.0	8.1
121	0.50	9.0	Dy:9.0	5.0	Mn:5.0	1150	750	5.0	8.0
122	0.70	4.0	Dy:4.0	5.0	Mn:5.0	1150	650	4.5	8.2
123	0.70	11.0	Dy:11.0	5.0	Mn:5.0	1175	700	4.5	8.2

[0049] 表2に示す結果によれば、本発明の組成範囲内にある試料番号102～104、106～110、112～116では、還元性雰囲気中において1200℃以下の温度でNiを主成分とする内部電極と誘電体セラミック層とを同時に焼成することができ、高い誘電率εおよび高い抵抗率ρを有する積層セラミックコンデンサが得られた。

[0050] これに対し、Naの置換量xが0.2以上である試料番号117～123の積層セラミックコンデンサでは、RおよびMの含有量が本発明の範囲内であるにもかかわらず、抵抗率ρのlog(ρ／Ω・m)値が9．5未満と低い値になった。なお、Naの置換量xが0.2以上であり、かつ、Rの含有量が本発明の範囲外である試料番号111の積層セラミックコンデンサでも、抵抗率ρのlog(ρ／Ω・m)値が9．5未満と低い値になった。

[0051] 今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正や変形を含むものであることが意図される。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明の誘電体セラミック組成物は、高い誘電率εを保ち、かつ、十分に高い抵抗率ρを有するので、駆動電圧の高い積層セラミックコンデンサに適用可能である。

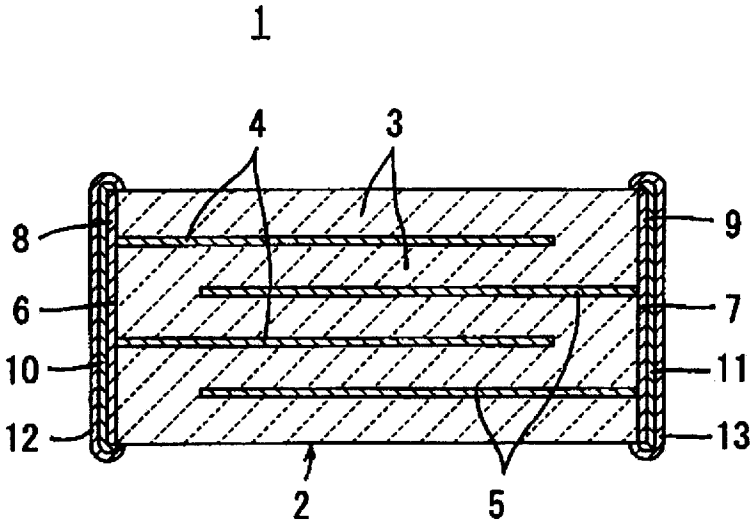
請求の範囲

[1] 組成式$(K_{1-x}Na_x)Sr_2Nb_5O_{15}$（ただし、$0 \leqq x < 0.2$）で表されるタングステンブロンズ型複合酸化物を主成分として含む誘電体セラミック組成物であって、前記主成分100モル部に対して、0.05～20モル部のR（ただし、Rは、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群より選ばれた少なくとも1種）と、0.05～40モル部のM（ただし、Mは、Mn、V、Li、Si、Ni、Cr、Co、Fe、Zn、Mg、Zrからなる群より選ばれた少なくとも1種）とを、副成分として含む、誘電体セラミック組成物。

[2] 前記主成分におけるSrのうち一部が、BaおよびCaからなる群より選ばれた少なくとも1種により置換されている、請求項1に記載の誘電体セラミック組成物。

[3] 積層された複数の誘電体セラミック層と、前記複数の誘電体セラミック層の間に配置された複数の内部電極と、前記複数の内部電極に電気的に接続された外部電極と、を備え、前記誘電体セラミック層は、請求項1または請求項2に記載の誘電体セラミック組成物によって形成され、前記内部電極の主成分がNiである、積層セラミックコンデンサ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/051234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/00(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)
C04B35/00, 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	WO 2006/114914 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 November, 2006 (02.11.06), Claims 1 to 5; Par. No. [0006]; tables 1 to 6 (Family: none)	1-3
Y	JP 2006-8498 A (TDK Corp.), 12 January, 2006 (12.01.06), Par. Nos. [0003], [0037], [0054] & US 2005/0260410 A1 Par. Nos. [0005], [0055], [0078] & KR 2006-0048046 A & CN 1715239 A	1-3
A	JP 11-240759 A (Kyocera Corp.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims 3 to 5 (Family: none)	1-3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 April, 2008 (08.04.08)	22 April, 2008 (22.04.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/051234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-20275 A (Hitachi, Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Claims 1 to 4; Par. No. [0023]; table 1 (Family: none)	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５１２３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/00(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.　C04B35/00, 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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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	ＷＯ　２００６／１１４９１４　Ａ１（株式会社村田製作所）２００６．１１．０２，請求の範囲１－５，段落［０００６］，表１－６（ファミリーなし）	１－３
Ｙ	ＪＰ　２００６－８４９８　Ａ（ＴＤＫ株式会社）２００６．０１．１２，段落【０００３】，【００３７】，【００５４】 ＆　ＵＳ　２００５／０２６０４１０　Ａ１，段落［０００５］，［００５５］，［００７８］　＆　ＫＲ　２００６－００４８０４６　Ａ ＆　ＣＮ　１７１５２３９　Ａ	１－３

☑　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 ０８．０４．２００８	国際調査報告の発送日 ２２．０４．２００８
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	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　３９４８ 相田　悟 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００７年４月）

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
Ａ	ＪＰ　１１－２４０７５９　Ａ（京セラ株式会社）１９９９．０９．０７，請求項３－５　（ファミリーなし）	１－３
Ａ	ＪＰ　２００３－２０２７５　Ａ（株式会社日立製作所）２００３．０１．２４，請求項１－４，段落【００２３】，表１（ファミリーなし）	１－３