

(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2月25日(25.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/021087 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/JP2009/003458
- (22) 国際出願日: 2009年7月23日(23.07.2009)
- (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 2008-213379 2008年8月21日(21.08.2008) 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): 伴野晃一 (BANNO, Koichi) [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). 古賀朋美 (KOGA, Tomomi) [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, 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, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

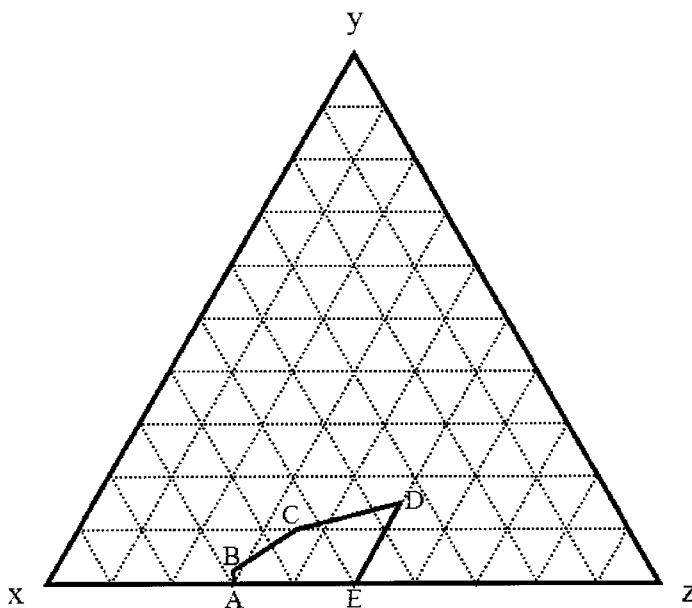
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

[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2]



(57) Abstract: Disclosed is a dielectric ceramic that has not only a high dielectric breakdown voltage but also a high permittivity ϵ . Also disclosed is a laminated ceramic capacitor that comprises the dielectric ceramic and is suitable for use in medium to high pressure applications. The dielectric ceramic is composed mainly of $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{TiO}_3$, where in x, y, and z represent a molar ratio provided that $x + y + z = 1$. In a ternary composition diagram, (x, y, z) is located in a region surrounded by and on a line of a pentagon ABCDE defined by a point A (0.70, 0.00, 0.30), a point B (0.69, 0.02, 0.29), a point C (0.55, 0.10, 0.35), a point D (0.35, 0.15, 0.50), and a point E (0.50, 0.00, 0.50), provided that the point A, the point E, and the line segment AE are excluded. The laminated ceramic capacitor comprises a laminate and an external electrode provided on the outer surface of the laminate. The laminate comprises a plurality of dielectric ceramic layers and a plurality of internal electrode layers. The dielectric ceramic

layers are formed of a dielectric ceramic having the above features.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/021087 A1



高い絶縁破壊電圧だけでなく、高い誘電率 ϵ を有する、誘電体セラミックを提供し、この誘電体セラミックを用いて構成される、中高圧用途に適した積層セラミックコンデンサを提供する。誘電体セラミックは、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{TiO}_3$ (x 、 y 、 z はモル比を表し、 $x+y+z=1$ を満たす)を主成分とし、 (x, y, z) が、三元系組成図において、点A (0.70, 0.00, 0.30)、点B (0.69, 0.02, 0.29)、点C (0.55, 0.10, 0.35)、点D (0.35, 0.15, 0.50)、および、点E (0.50, 0.00, 0.50)で構成される五角形ABCDEに囲まれる領域内および線上にある(ただし、点A、点E、および、線分AEを含まない)。積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体セラミック層と、複数の内部電極層とを含む積層体と、積層体の外表面上に形成された外部電極とを備え、誘電体セラミック層が、上述した特徴を有する誘電体セラミックからなる。

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、一般的に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し、特定的には、高い電界下で用いるのに適した誘電体セラミックおよび積層セラミックコンデンサに関するものである。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサにおいては、たとえば250～1000Vという高い電圧下において使用されるものがある。この場合、誘電体セラミック層の1層当たり、その厚みによっては、電界にして、25～100kV/mmという高い電圧がかかる。そのため、このような中高圧用途の積層セラミックコンデンサでは、誘電体セラミック層が絶縁破壊する懸念がある。

[0003] 上述した背景からわかるように、中高圧用途に向けられる積層セラミックコンデンサにおいては、絶縁破壊電圧（BDV：単位はkV/mm）が重要な指標となる。BDVは、電界を上昇させていった際に絶縁破壊が生じる電界の値をいい、負荷試験における寿命とは全く異なる現象によるものである。

[0004] 誘電体セラミックとして、たとえば、特許第3323801号公報（以下、特許文献1という）に記載されたものがある。特許文献1には、（Ca, Sr, Ba）（Zr, Ti）O₃系の誘電体セラミックが開示されている。この誘電体セラミックは、耐還元性を有し、容量温度特性の直線性と品質係数Qの向上を図りながら、BDVの向上を達成している。

[0005] 一般に、BDVの高い材料は、誘電率 ϵ が低い。上記特許文献1に記載された誘電体セラミックにあっても例外ではなく、120kV/mm以上のBDVを達成している一方、誘電率 ϵ が100前後と低い。このため、積層セラミックコンデンサの小型化にとって不利である。

- [0006] したがって、BDVおよび誘電率 ϵ の双方について高い値を与えることができる誘電体セラミックの開発が望まれる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第3323801号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] そこで、この発明の一つの目的は、高い絶縁破壊電圧だけでなく、高い誘電率 ϵ を有する、誘電体セラミックを提供することである。
- [0009] この発明のもう一つの目的は、上記の誘電体セラミックを用いて構成される、中高圧用途に適した積層セラミックコンデンサを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] この発明に従った誘電体セラミックは、 $(Ba_xSr_yCa_z)TiO_3$ (x, y, z はモル比を表し、 $x+y+z=1$ を満たす)を主成分とし、(x, y, z)が、三元系組成図において、点A (0.70, 0.00, 0.30)、点B (0.69, 0.02, 0.29)、点C (0.55, 0.10, 0.35)、点D (0.35, 0.15, 0.50)、および、点E (0.50, 0.00, 0.50)で構成される五角形ABCDEに囲まれる領域内および線上にある(ただし、点A、点E、および、線分AEを含まない)。
- [0011] この発明の誘電体セラミックは、さらに、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも1種の希土類元素を、主成分100モル部に対して、1モル部以上14モル部以下含むことが好ましい。
- [0012] また、この発明の誘電体セラミックは、さらに、Mg、MnおよびSiを、それぞれ、主成分100モル部に対して、0.1モル部以上3.0モル部以下、0.5モル部以上5.0モル部以下、および、1.0モル部以上5.0モル部以下含むことが好ましい。
- [0013] この発明に従った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、各々が複数の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複数の内部電極層とを含む積層体と、複数の内部電極層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。この発明の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が、上述した特徴を有する誘電体セラミックからなる。

- [0014] この発明の積層セラミックコンデンサは、使用電界が 25 kV/mm 以上 100 kV/mm 以下であり、保証絶縁破壊電圧が 120 kV/mm 以上である、積層セラミックコンデンサに対して有利に適用される。

発明の効果

- [0015] この発明に係る誘電体セラミックにおいて、 BaTiO_3 と SrTiO_3 と CaTiO_3 とは、全率固溶せず、3相に分離することがある。ここで、 BaTiO_3 は、単独では、その絶縁破壊電圧が低い、誘電率 ϵ が高い。他方、 CaTiO_3 は、単独では、その絶縁破壊電圧が高い、誘電率 ϵ が低い。したがって、 BaTiO_3 と CaTiO_3 とが共存するような領域に組成設計することにより、両者の長所を併せ持つ特性を引き出すことができる。これに対し、さらに適量の SrTiO_3 を共存させることにより、誘電率 ϵ と絶縁破壊電圧とをさらに向上させることができる。
- [0016] その結果、本発明に係る誘電体セラミックによれば、たとえば、誘電率 ϵ については 500 以上の値を得ながら、 120 kV/mm 以上の絶縁破壊電圧を保証することができる。
- [0017] また、本発明に係る誘電体セラミックが、前述したように、さらに、希土類元素を含む場合には、前述の誘電率 ϵ と絶縁破壊電圧とをさらに向上させることができる。
- [0018] さらに、本発明に係る誘電体セラミックによれば、 Mg 、 Mn および Si を所定量含む場合には、還元性雰囲気での焼成によっても、上述したような誘電率 ϵ および絶縁破壊電圧を得ることができる。したがって、 Ni を主成分とする内部電極を備える積層セラミックコンデンサにおいても、良好な特性を確保することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [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図解的に示す断面図である。

[図2]本発明の誘電体セラミックの主成分である $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{TiO}_3$ の Ba - Sr - Ca の三元系組成図において (x, y, z) の座標を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 図1に示すように、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層4および5とから構成されている。

[0021] 内部電極層4および5は、好ましくは、Niを主成分としている。内部電極層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。内部電極層4は、積層体2の一方側の端面6にまで引き出される。内部電極層5は、積層体2の他方側の端面7にまで引き出される。内部電極層4と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、内部電極層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、内部電極層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は、本発明に係る誘電体セラミック、すなわち、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{TiO}_3$ (x, y, zはモル比を表し、 $x+y+z=1$ である) を主成分とし、(x, y, z)が、

三元系組成図において、点A (0.70, 0.00, 0.30)、点B (0.69, 0.02, 0.29)、点C (0.55, 0.10, 0.35)、点D (0.35, 0.15, 0.50)、および、点E (0.50, 0.00, 0.50)で構成される五角形ABCDEに囲まれる領域内および線上にある(ただし、点A、点E、および、線分AEを含まない)誘電体セラミックから構成される。この $(Ba_xSr_yCa_z)TiO_3$ の (x, y, z) の座標と五角形ABCDEを説明する三元系組成図を図2に示す。

[0025] この誘電体セラミックの主成分において、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ は、互いに全率固溶せず、3相に分離することがある。そして、 $BaTiO_3$ については、単独では、絶縁破壊電圧(BDV)が低いが、誘電率 ϵ が高い。他方、 $CaTiO_3$ については、単独では、BDVが高いが、 ϵ が低い。発明者によれば、これら両者を共存させると、両者の平均ではなく、両者の相乗効果により、両者の長所を併せ持った特性が得られることがわかった。これに対し、さらに適量の $SrTiO_3$ を共存させることにより、誘電率 ϵ と絶縁破壊電圧とをさらに向上することがわかった。このような発明者の知見に基づいて本発明はなされたものである。本発明によれば、誘電率 ϵ については500以上の値を得ながら、140kV/mmのBDVを得ることができ、最低でも、120kV/mm以上のBDVを保証することができる。

[0026] 誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックは、さらに、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも1種の希土類元素を、上述の主成分100モル部に対して、1~14モル部含むことが好ましい。このような希土類元素は、上記の主成分による効果を高める作用を有しているので、希土類元素を所定量加えることにより、BDVおよび ϵ をともにさらに向上させることができる。

[0027] 誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックは、さらに、Mg、MnおよびSiを、それぞれ、前述の主成分100モル部に対して、0.1~3.0モル部、0.5~5.0モル部および1.0~5.0モル部含むこと

が好ましい。このように、Mn、MgおよびSiを所定量含むと、還元性雰囲気での焼成が要求される、Niを内部電極4および5の主成分とする積層セラミックコンデンサ1においても、高いBDVおよび高い ϵ を得ることができ、良好な信頼性を確保することができる。

[0028] 上述したように、誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックに、主成分の他に、希土類元素、ならびに／または、Mn、MgおよびSiを含有させる場合、誘電体セラミック層3となるべきセラミックグリーンシートを成形するために用意されるスラリーにおいて、BaTiO₃粉末、SrTiO₃粉末およびCaTiO₃粉末に加えて、希土類元素の酸化物もしくは炭酸化合物等の粉末、ならびに／または、Mn、MgおよびSiの酸化物もしくは炭酸化合物等の粉末が添加される。

[0029] この発明に係る誘電体セラミックは、Tiが、5モル%以下であれば、Zrおよび／またはHfで置換されてもよい。また、(Ba_xSr_yCa_z)／Tiのモル比は、1前後であるが、安定した特性を得るためには、0.950～1.025程度が好ましい。

実施例

[0030] 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。

[0031] まず、主成分の出発原料として、固相法によって合成したBaTiO₃粉末、SrTiO₃粉末およびCaTiO₃粉末を用意した。また、副成分の出発原料として、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₆O₁₁、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃およびLu₂O₃といった希土類元素の酸化物粉末を用意するとともに、MgO、MnO、SiO₂、ならびに、(Ba_xSr_yCa_z)／Tiのモル比mの調整用のBaCO₃粉末およびTiO₂粉末を用意した。

[0032] 次に、各試料において、上述のように用意されたBaTiO₃粉末、SrTiO₃粉末およびCaTiO₃粉末を、表1に示した組成となるように秤量し、これらの粉末を混合するとともに、さらに、表1の組成となるように、副

成分の出発原料粉末を添加した。表 1 において、希土類元素、Mg、Mn および Si の各酸化物粉末の添加量は、主成分 100 モル部に対するモル部で示している。次いで、上述した混合粉末を、直径 2 mm の PSZ 製メディアを用いて、ボールミルにより水中で 16 時間混合することにより、十分に分散させたスラリーを得た。このスラリーを乾燥することにより、誘電体セラミックスの原料粉末を得た。

[0033] [表1]

試料 番号	x	y	z	m	希土類元素 の種類	希土類元素 (モル部)	Mg (モル部)	Mn (モル部)	Si (モル部)
1	0.70	0.00	0.30	1.005	—	0	1	0.5	1.5
2	0.60	0.00	0.40	1.005	—	0	1	0.5	1.5
3	0.50	0.00	0.50	1.005	—	0	1	0.5	1.5
4	0.68	0.02	0.29	1.005	—	0	1	0.5	1.5
5	0.55	0.10	0.35	1.005	—	0	1	0.5	1.5
6	0.35	0.15	0.50	1.005	—	0	1	0.5	1.5
7	0.48	0.01	0.50	1.005	—	0	1	0.5	1.5
8	0.55	0.05	0.40	1.005	—	0	1	0.5	1.5
9	0.68	0.04	0.28	1.005	—	0	1	0.5	1.5
10	0.53	0.13	0.34	1.005	—	0	1	0.5	1.5
11	0.38	0.10	0.52	1.005	—	0	1	0.5	1.5
12	0.69	0.02	0.29	1.005	Dy	0.5	1	0.5	1.5
13	0.55	0.10	0.35	1.005	Dy	0.5	1	0.5	1.5
14	0.35	0.15	0.50	1.005	Dy	0.5	1	0.5	1.5
15	0.48	0.01	0.50	1.005	Dy	0.5	1	0.5	1.5
16	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	0.5	1	0.5	1.5
17	0.69	0.02	0.29	1.005	Dy	5	1	0.5	1.5
18	0.55	0.10	0.35	1.005	Dy	5	1	0.5	1.5
19	0.35	0.15	0.50	1.005	Dy	5	1	0.5	1.5
20	0.48	0.01	0.50	1.005	Dy	5	1	0.5	1.5
21	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	5	1	0.5	1.5
22	0.55	0.05	0.40	0.950	Dy	5	1	0.5	1.5
23	0.55	0.05	0.40	1.025	Dy	5	1	0.5	1.5
24	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	1	1	0.5	1.5
25	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	3	1	0.5	1.5
26	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	8	1	0.5	1.5
27	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	11	1	0.5	1.5
28	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	14	1	0.5	1.5
29	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	5	0.5	0.5	1.5
30	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	5	5	0.5	1.5
31	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	5	1	0.1	1.5
32	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	5	1	3	1.5
33	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	5	1	0.5	1.0
34	0.55	0.05	0.40	1.005	Dy	5	1	0.5	5.0
35	0.55	0.05	0.40	1.005	Y	5	1	0.5	1.5
36	0.55	0.05	0.40	1.005	La	5	1	0.5	1.5
37	0.55	0.05	0.40	1.005	Ce	5	1	0.5	1.5
38	0.55	0.05	0.40	1.005	Pr	5	1	0.5	1.5
39	0.55	0.05	0.40	1.005	Nd	5	1	0.5	1.5
40	0.55	0.05	0.40	1.005	Sm	5	1	0.5	1.5
41	0.55	0.05	0.40	1.005	Eu	5	1	0.5	1.5
42	0.55	0.05	0.40	1.005	Gd	5	1	0.5	1.5
43	0.55	0.05	0.40	1.005	Tb	5	1	0.5	1.5
44	0.55	0.05	0.40	1.005	Ho	5	1	0.5	1.5
45	0.55	0.05	0.40	1.005	Er	5	1	0.5	1.5
46	0.55	0.05	0.40	1.005	Tm	5	1	0.5	1.5
47	0.55	0.05	0.40	1.005	Yb	5	1	0.5	1.5
48	0.55	0.05	0.40	1.005	Lu	5	1	0.5	1.5

- [0034] 次に、上記原料粉末に、ポリビニルブチラル系バイндаおよびエタノールを加えて、ボールミルにより混合することにより、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することにより、セラミックグリーンシートを得た。
- [0035] 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することにより、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11枚のセラミックグリーンシートを、導電性ペースト膜が外側面に露出して引き出される側が互い違いになるように積層することにより、生の積層体を得た。
- [0036] 次に、生の積層体を、窒素ガス雰囲気中において300℃の温度に加熱し、バイндаを燃焼させた後、 $H_2-N_2-H_2O$ ガスからなる還元性雰囲気中において、1150℃の温度で2時間焼成することにより、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を焼結して得られた誘電体層と、導電性ペースト膜を焼結して得られた内部電極層とを備えているものである。
- [0037] 次に、積層体の両端面上に、ガラスフリットを含有するとともにCuを主成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素ガス雰囲気中において800℃の温度で焼付けることにより、内部電極層と電氣的に接続された外部電極を形成し、さらに、外部電極の上に、Niめっき膜およびSnめっき膜を形成することにより、積層セラミックコンデンサの各試料を得た。
- [0038] このようにして得られた各試料の積層セラミックコンデンサの外形寸法は、長さ2.0mm、幅1.2mmおよび厚み0.5mmであり、内部電極層間に介在する誘電体セラミック層の厚みは10μmであった。また、静電容量の形成に有効な誘電体セラミック層の数は10であり、誘電体セラミック層1層当たりの対向電極面積は1.3mm²であった。
- [0039] 上記の積層セラミックコンデンサの各試料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℃、1kHz、1V_{rms}の条件下で測定した積層セラミックコンデンサの静電容量から求めた。また、誘電体

セラミック層を構成する誘電体セラミックの抵抗率 ρ を、 25°C の温度にて 300 V の電圧を 60 秒間チャージして測定した絶縁抵抗から求めた。また、積層セラミックコンデンサに、直流電圧を 50 V ／秒の速さで昇圧しながら印加して、BDV（平均値）を求めた。

[0040] 以上のようにして求められた誘電率 ε 、 $\log \rho$ およびBDVが表2に示されている。なお、表2には、誘電率 ε とBDVの両立を定量的に判断可能にするための指標としての $\varepsilon \times (\text{BDV})^2$ も示されている。

[0041]

[表2]

試料 番号	ϵ	BDV (kV/mm)	$\epsilon \times \text{BDV}^2$ ($10^7 \text{kV}^2/\text{mm}^2$)	$\log$ ($\rho/\Omega \cdot \text{m}$)
1	900	100	0.90	11.7
2	700	110	0.85	11.5
3	550	120	0.79	11.2
4	900	140	1.76	11.8
5	650	160	1.66	11.3
6	550	180	1.78	11.0
7	550	160	1.41	11.1
8	600	150	1.35	11.4
9	950	70	0.47	11.7
10	600	80	0.38	11.4
11	450	140	0.88	11.1
12	1000	170	2.89	11.6
13	750	180	2.43	11.3
14	600	200	2.40	11.0
15	650	190	2.35	11.1
16	700	180	2.27	11.4
17	1500	210	6.62	10.9
18	950	230	5.03	10.6
19	800	250	5.00	10.5
20	900	240	5.18	10.4
21	950	230	5.03	10.7
22	700	180	2.27	10.5
23	600	190	2.17	10.4
24	800	160	2.05	11.1
25	1000	170	2.89	10.7
26	800	190	2.89	10.4
27	700	200	2.80	10.3
28	600	200	2.40	10.2
29	1200	180	3.89	10.4
30	800	190	2.89	10.4
31	1000	190	3.61	10.2
32	900	190	3.25	10.0
33	1100	190	3.97	10.5
34	800	190	2.89	10.0
35	950	190	3.43	10.7
36	1000	190	3.61	10.7
37	900	190	3.25	10.6
38	950	190	3.43	10.7
39	900	190	3.25	10.8
40	900	190	3.25	10.8
41	850	190	3.07	10.7
42	850	190	3.07	10.8
43	900	190	3.25	10.7
44	1000	190	3.61	10.7
45	1000	190	3.61	10.7
46	950	190	3.43	10.6
47	900	190	3.25	10.6
48	900	190	3.25	10.6

[0042] 試料番号 1 ~ 11 の試料は、表 1 に示すように、希土類元素を含まない組成において、 (x, y, z) を変化させたものである。これらの試料番号 1 ~ 11 の試料のうち、 (x, y, z) が本発明の範囲にある試料番号 4 ~ 8 の試料によれば、500 以上の ϵ および 140 kV/mm 以上の BDV を得ることができ、中高圧対応の目安である 120 kV/mm の BDV が保証されることがわ

かる。 $\varepsilon \times (BDV)^2$ としては、 $1 \times 10^7 \text{ kV}^2/\text{mm}^2$ 以上の値が得られることがわかる。これに対し、 (x, y, z) が本発明の範囲外である試料番号1～3、9～11の試料では、BDVと ε がともに高くなく、 $\varepsilon \times (BDV)^2$ は、 $1 \times 10^7 \text{ kV}^2/\text{mm}^2$ に満たない値となっていることがわかる。

[0043] 試料番号12～21の試料は、上述した試料番号4～8の試料と比較しながら、希土類元素としてのDyの添加による効果を評価したものである。試料番号12～21の試料によれば、試料番号4～8の試料と比較して、 ε およびBDVがともに向上しており、このことは、 $\varepsilon \times (BDV)^2$ において顕著に現れていることがわかる。

[0044] 試料番号24～28の試料は、希土類元素Dyの添加量を変化させて、添加量による影響を評価するためのものである。希土類元素の添加量が1～14モル部の範囲内において、希土類元素を含まない試料4～8と同等またはそれ以上の ε およびBDVが得られていることがわかる。

[0045] 試料番号22～23の試料は、mを変化させたものであり、試料番号29～34の試料は、Mg、MnまたはSiの添加量を変化させたものである。mについては0.95～1.025、Mgについては0.5～5.0モル部、Mnについては0.1～3.0モル部、Siについては1.0～5.0モル部の範囲において、還元雰囲気中で焼成された積層セラミックコンデンサにおいても、十分に絶縁性を備え、十分な ε とBDVが得られていることがわかる。

[0046] 試料番号35～48の試料は、希土類元素として、Dy以外のものでも適用可能であることを確認したものである。

[0047] 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

[0048] 高い絶縁破壊電圧だけでなく、高い誘電率 ε を有する誘電体セラミックを

得ることができるので、相対的に高い電界下で用いられる中高圧用途に適した積層セラミックコンデンサを提供することができる。

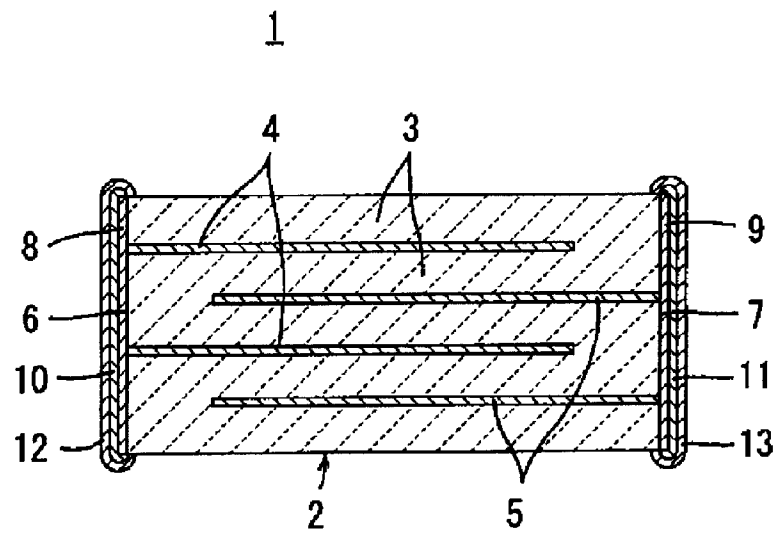
符号の説明

- [0049]
- 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 内部電極層
 - 8, 9 外部電極

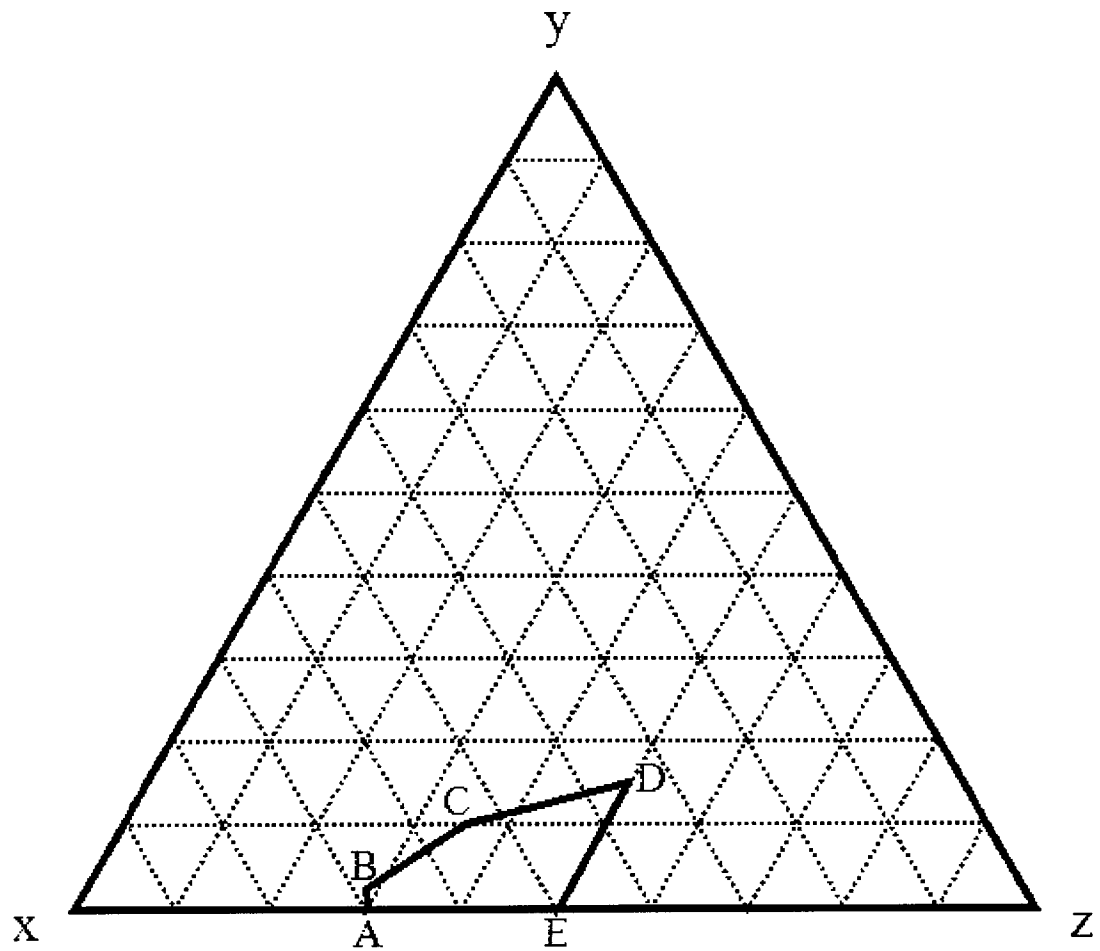
請求の範囲

- [請求項1] $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{TiO}_3$ (x, y, z はモル比を表し、 $x+y+z=1$ を満たす)を主成分とし、前記 (x, y, z) が、三元系組成図において、点A (0.70, 0.00, 0.30)、点B (0.69, 0.02, 0.29)、点C (0.55, 0.10, 0.35)、点D (0.35, 0.15, 0.50)、および、点E (0.50, 0.00, 0.50)で構成される五角形ABCDEに囲まれる領域内および線上にある(ただし、点A、点E、および、線分AEを含まない)、誘電体セラミック。
- [請求項2] さらに、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも1種の希土類元素を、前記主成分100モル部に対して、1モル部以上14モル部以下含む、請求項1に記載の誘電体セラミック。
- [請求項3] さらに、Mg、MnおよびSiを、それぞれ、前記主成分100モル部に対して、0.1モル部以上3.0モル部以下、0.5モル部以上5.0モル部以下、および、1.0モル部以上5.0モル部以下含む、請求項1または請求項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と、各々が前記複数の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複数の内部電極層とを含む積層体と、
前記複数の内部電極層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が、請求項1から請求項3までのいずれか1項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] 使用電界が25kV/mm以上100kV/mm以下であり、保証絶縁破壊電圧が120kV/mm以上である、請求項4に記載の積層セラミックコンデンサ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003458

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)

C04B35/46-35/493, 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)

CA/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 Y	JP 2006-237273 A (Kyocera Corp.), 07 September, 2006 (07.09.06), Par. No. [0081]; table 2, sample Nos. 24, 28; Figs. 5, 7 (Family: none)	1 2-5
X Y	JP 3245984 B2 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 18 February, 1994 (18.02.94), Claim 1; Par. Nos. [0013], [0016] to [0019]; tables 1 to 4, sample Nos. 8, 26, 56, 74 & US 5424707 A	1 2-5
Y	JP 6-199570 A (TDK Corp.), 19 July, 1994 (19.07.94), Claims 3 to 5; Par. Nos. [0001], [0004] (Family: none)	2, 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
19 August, 2009 (19.08.09)

Date of mailing of the international search report
01 September, 2009 (01.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003458

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 6-275459 A (TDK Corp.), 30 September, 1994 (30.09.94), Claims 1, 3, 5; Par. Nos. [0002], [0006], [0007]; Fig. 1 & US 5319517 A	2-5
Y	JP 11-340075 A (Philips Japan, Ltd.), 10 December, 1999 (10.12.99), Claims 1, 2; Par. Nos. [0017] to [0019] & EP 0960868 A1 & US 6174831 B1	2-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003458

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

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

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

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

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

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

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

The invention of claim 1 is described in the following document 1 and thus does not have a special technical feature, and the inventions of claims 1 to 5 are not so linked as to form a single general inventive concept.

Document 1: JP 2006-237273 A (Kyocera Corp.) 07 September, 2006 (07.09.06), [0081] Table 2, sample Nos. 24 and 28, Figs. 5 and 7.

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

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

Remark on Protest
the

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (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. C04B35/46-35/493, 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)

CA/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 Y	JP 2006-237273 A (京セラ株式会社) 2006.09.07, 【0081】表 2 試料 No. 24, 28, 図 5, 7 (ファミリーなし)	1 2-5
X Y	JP 3245984 B2 (株式会社村田製作所) 1994.02.18, 請求項 1, 【0013】, 【0016】 - 【0019】表 1-4 試料番号 8, 26, 56, 74 & US 5424707 A	1 2-5
Y	JP 6-199570 A (ティーディーケー株式会社) 1994.07.19, 請求項 3-5, 【0001】, 【0004】 (ファミリーなし)	2, 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

1 9 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 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

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 請求項の番号
Y	JP 6-275459 A (ティーディーケー株式会社) 1994. 09. 30, 請求項 1, 3, 5, 【0002】 , 【0006】 , 【0007】 , 図 1 & US 5319517 A	2-5
Y	JP 11-340075 A (日本フィリップス株式会社) 1999. 12. 10, 請求項 1, 2, 【0017】 - 【0019】 & EP 0960868 A1 & US 6174831 B1	2-5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、特別な技術的特徴がなく、請求項1～5に係る発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

文献1：JP 2006-237273 A(京セラ株式会社)2006.09.07, 【0081】表2試料No. 24, 28, 図5, 7

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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