

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/157952 A1

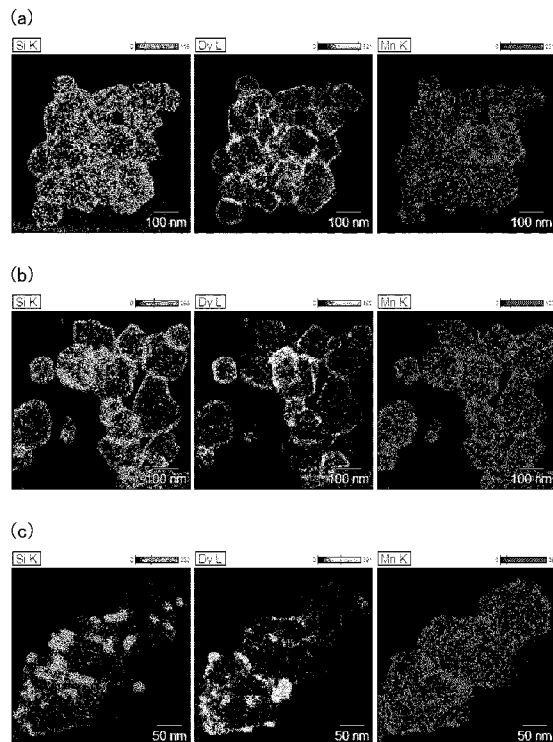
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/626 (2006.01) H01G 4/12 (2006.01)
C04B 35/468 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051855
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 22 日(22.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-067162 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., 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: 小西 伸弥(KONISHI, Shinya); 〒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). 東出 和彦(HIGASHIDE, Kazuhiko); 〒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). 中尾 修也(NAKAO, Shuya); 〒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: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 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, 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, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIELECTRIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 誘電体材料の製造方法

FIG.1



(57) Abstract: This method for producing a dielectric material is characterized by comprising: a preparation step of preparing a slurry by mixing a dielectric powder, water, an organic acid metal salt, and an alkoxysilane represented by general formula (1), said organic acid metal salt being a metal salt of at least one type of organic acid selected from the group consisting of a monocarboxylic acid having six or more carbon atoms, dicarboxylic acid, polyvalent carboxylic acid having a valence of three or more, and hydroxy carboxylic acid; and a drying step of drying the slurry to obtain a dielectric powder. $\text{Si}(\text{OR})_4$ (1) (In the general formula (1), R is a methyl group or an ethyl group, and the four Rs may be the same or different.)

(57) 要約: 本発明の誘電体材料の製造方法は、誘電体粉末と、水と、炭素数 6 以下のモノカルボン酸、ジカルボン酸、3 価以上の多価カルボン酸及びヒドロキシカルボン酸からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機酸の金属塩である有機酸金属塩と、下記一般式 (1) で表されるアルコキシシランとを混合してスラリーを準備する準備工程と、上記スラリーを乾燥して誘電体粉末を得る乾燥工程と、を含むことを特徴とする。 $\text{Si}(\text{OR})_4$ (1) (一般式 (1) 中、R はメチル基又はエチル基であり、4 つの R は同一であっても異なってもよい。)



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：誘電体材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、誘電体材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサ（以下、MLCCとも表記）の誘電体層を形成するための誘電体材料の製造方法としては、チタン酸バリウムなどの基本粉末に種々の金属化合物を混合し、分散させることが知られている。これらの金属化合物は、誘電体材料の電気特性や焼結性を向上するために混合されている。金属化合物は、金属の炭酸塩及び金属酸化物を含む。

近年のMLCCは小型化しており、誘電体層は薄層化が要求されている。そのため、誘電体材料の微粒化が必要となっているが、基本粉末と微量の金属化合物とを粉末同士で混合させてもミクロに均一分散させることは困難となっている。

[0003] 特許文献1には、有機溶媒中で、疎水性金属塩と、ケイ素化合物としてのシランカップリング剤と、基本粉末とを混合することにより、添加する金属元素を基本粉末に均一に分散させるようにする技術が開示されている。

[0004] 特許文献2には、ケイ素化合物としてシリカゾルを用いて水系スラリーを調製し、誘電体材料粉末を製造する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平4－338152号公報

特許文献2：特開2003－176180号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載された技術では、有機溶媒を用いるため、誘電体材料の製造にあたり防爆装置、防爆施設が必要であり、製造コストを抑えることが困

難となっている。

また、シランカップリング剤として用いているテトラエトキシシラン（TEOS）などの有機溶媒に可溶な安価なSiアルコキシドは、乾燥時に揮発するため、ゾルとして安定化させるための有機物を添加する必要がある。

上記有機物を添加すると、上記有機物を含んだ粉末を成形し焼成する際に成形用バインダーとの反応による成形体への不具合や有機物の分解による焼結体へのクラックの発生などの不具合を引き起こすため、成形する前に誘電体材料粉末中の有機物を分解除去する熱処理工程が設けられることが一般的である。この熱処理時に有機物の分解における発熱で焼結が促進され、粗大粒子が生成しやすくなり、製造された誘電体材料粒子の分散性が悪化するなどの問題がある。

[0007] 特許文献2では、ケイ素化合物としてシリカゾルが用いられている。シリカゾルの粒子径は通常は5～20nm程度であり、あるpH領域でのみ分散安定な状態となる。そのため、各種金属塩の添加の際にケイ素化合物の凝集が起こり、ミクロな均一コーティングが困難となるなどの問題がある。

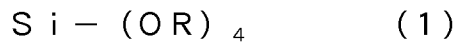
また、シリカゾルの安定化のために各種有機物が多く含有されている。そのため、熱処理時に有機物の分解における発熱で焼結が促進され、粗大粒子が生成しやすくなり、製造された誘電体材料粒子の分散性が悪化するなどの問題がある。

[0008] 本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、水系スラリーを用いて、金属元素とSi成分を誘電体粉末の表面に均一分布させた誘電体材料を製造する方法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

[0009] 上記目的を達成するための、本発明の誘電体材料の製造方法は、誘電体粉末と、水と、炭素数6以下のモノカルボン酸、ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸及びヒドロキシカルボン酸からなる群から選択された少なくとも1種の有機酸の金属塩である有機酸金属塩と、下記一般式（1）で表されるアルコキシシランとを混合してスラリーを準備する準備工程と、

上記スラリーを乾燥して誘電体粉末を得る乾燥工程と、を含むことを特徴とする。



(一般式(1)中、Rはメチル基又はエチル基であり、4つのRは同一であっても異なってもよい。)

[0010] 本発明の誘電体材料の製造方法では、有機溶剤を極力必要としないため、防爆装置、防爆施設が不要であり、製造コストを抑えて安全に誘電体材料の製造を行うことができる。なお、防爆装置、防爆設備が不要な範囲内で、スラリーに有機溶剤や界面活性のための有機物を少量加えてもよい。

また、スラリーを準備するにあたり、水に可溶な金属塩である有機酸金属塩を用いているため、金属元素を金属イオンの形で水系スラリー中に溶解させることができる。そのため、誘電体粉末の粒子の表面に金属元素をより均一に分布させることができ、均一な特性を有する信頼性の高い誘電体材料を製造することができる。

また、ケイ素化合物として一般式(1)で表されるアルコキシシランを使用しているが、アルコキシシランはそのままでは水に溶解しにくい。本発明では、有機酸金属塩を使用しており、有機酸金属塩が水系スラリー中で電離した有機酸イオンを触媒として利用し、アルコキシシランの加水分解を促進している。アルコキシシランを加水分解して得られたケイ素化合物は少なくとも一つのヒドロキシル基を有しており、アルコキシシランよりも水に対する溶解度が高い。そのため、水媒質中でアルコキシシランに由来するケイ素化合物の少なくとも一部が分散した状態で、ケイ素化合物を誘電体粉末の粒子の表面に吸着させることができる。

上記のとおり、誘電体粉末を含み、金属元素とアルコキシシラン由来のケイ素化合物とがともに溶解した水系スラリーを調製することができるので、このスラリーを乾燥することによって金属元素とSi成分を誘電体粉末の表面に均一に分布させた誘電体材料を製造することができる。

乾燥工程を経て得られた誘電体材料を熱処理すると、誘電体材料の表面には

金属元素とSi成分とが均一に分布したアモルファス膜が形成されている。
この材料を用いれば、積層セラミックコンデンサの製造工程における焼結時において、誘電体粉末を構成する結晶粒子内に金属元素を均一に短時間で固溶させることができる。

その結果、信頼性に優れ、かつ、耐電圧特性のバラツキの少ない積層セラミックコンデンサを得ることができる。

また、有機酸金属塩に含まれる有機酸は焼成により除去することができるので、本発明で製造した誘電体材料を焼成して作製したセラミックコンデンサ内に有機酸が残留することがなく、電気特性に悪影響を与えない。

[0011] 本発明の誘電体材料の製造方法では、上記準備工程において、上記スラリーをアルカリ性スラリーとして準備することが好ましい。

アルカリ性スラリーとすると、アルコキシシランの加水分解が促進されるため、アルコキシシランを加水分解するための処理時間が短縮され、誘電体材料の製造効率を向上させることができる。

[0012] 本発明の誘電体材料の製造方法では、上記アルコキシシランとアルカリ性水溶液を混合してアルカリ性アルコキシシラン溶液を調製し、

上記アルカリ性アルコキシシラン溶液を、上記誘電体粉末、上記水及び上記有機酸金属塩と混合することによって、上記アルカリ性スラリーを準備することが好ましい。

アルカリ性スラリーを準備する方法として、アルコキシシランとアルカリ性水溶液を混合しておき、アルコキシシランの加水分解を進めておくと、誘電体粉末、水及び有機酸金属塩と混合した場合に水系スラリーとするまでの処理時間を短くすることができる。

[0013] また、本発明の誘電体材料の製造方法では、上記誘電体粉末、上記水、上記有機酸金属塩及び上記アルコキシシランを混合してスラリーを調製し、さらにアルカリ性水溶液を加えて上記アルカリ性スラリーを準備することが好ましい。

アルカリ性スラリーを準備する方法として、誘電体粉末、水、有機酸金属塩

及びアルコキシシランを混合した後にアルカリ性水溶液を加えても、アルカリ性水溶液の添加によりアルコキシシランの加水分解を促進させることができるため、水系スラリーとするまでの処理時間を短くすることができる。

[0014] 本発明の誘電体材料の製造方法では、上記乾燥工程における乾燥方法が噴霧乾燥であることが好ましい。

乾燥方法を噴霧乾燥とすることにより、乾燥時に金属元素と Si 成分が誘電体粉末の粒子間で偏析することを抑制することができる。

[0015] 本発明の誘電体材料の製造方法では、上記誘電体粉末が、チタン酸バリウム粉末、又は、チタン酸バリウムのバリウムの一部がカルシウムで置換されたチタン酸バリウム系粉末であることが好ましい。

このような誘電体粉末から形成される誘電体材料は、積層セラミックコンデンサの誘電体層を形成するために好適に使用することができる。

[0016] 本発明の誘電体材料の製造方法では、上記有機酸金属塩に含まれる金属元素が、Dy、Gd、Y、Mn、Mg、Sr、Nb、Nd、V、Co、Ni、Ce、Er、Ca、Ba 及び Li のうち少なくとも 1 種であることが好ましい。

これらの金属元素を添加物として加えることにより、誘電体材料の電気特性や焼結性が向上する。

[0017] 本発明の誘電体材料の製造方法では、上記有機酸が酢酸であることが好ましい。

酢酸金属塩は、一般的に水への溶解性が高いので、水系スラリー中に金属元素を溶解させるための原料として適している。

発明の効果

[0018] この発明によれば、金属元素と Si 成分を誘電体粉末の表面に均一に分布させた誘電体材料を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1(a)、図1(b)及び図1(c)は、それぞれ実施例2、比較例2及び比較例3で作製した誘電体材料の表面のSTEM-EDXマッピング

画像である。

[図2]図2 (a) は実施例2で作製した誘電体材料のSTEM像であり、図2 (b) は実施例2での処理を行う前の誘電体粉末のSTEM像である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の誘電体材料の製造方法について説明する。

しかしながら、本発明は、以下の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。

以下に示す各実施形態は例示であり、異なる実施形態で示した構成の部分的な置換又は組み合わせが可能であることは言うまでもない。

以下において記載する本発明の個々の好ましい構成を2つ以上組み合わせたものもまた本発明である。

[0021] (1) スラリーを準備する準備工程

まず、誘電体粉末と、水と、有機酸金属塩と、アルコキシシランとを混合してスラリーを準備する。

誘電体粉末としては、Ba及びTiを含むペロブスカイト型化合物からなる粉末が好ましい。具体的には、一般式 ABO_3 (AサイトはBaであって、Ba以外にSr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよく、また、BサイトはTiであって、Ti以外にZr及びHfからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよく、Oは酸素) で表されるペロブスカイト型化合物が挙げられる。

そして、上記ペロブスカイト型化合物の好ましい例としては、チタン酸バリウム (つまり、 $BaTiO_3$)、又は、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$) のバリウムの一部がカルシウムで置換されたチタン酸バリウム系化合物が挙げられる。

[0022] 誘電体粉末の平均粒径は20nm以上、300nm以下であることが好ましい。

本発明の方法であると、このような微細な粒径の誘電体粉末に対しても金属元素とSi成分を誘電体粉末の表面に均一に分布させることができる。

従来の方法ではこのような微細な粒径の誘電体粉末に対して金属元素と Si 成分を誘電体粉末の表面に均一に分布させることは難しい。

[0023] 水としては、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等を使用することが好ましい。

[0024] 有機酸金属塩としては、水に可溶な金属塩を使用する。本明細書における「水に可溶」とは、添加物として加える金属元素の量に相当する有機酸金属塩が水に溶解できる程度の溶解度を有することを意味する。

誘電体粉末に対して加える金属元素の量は通常は微量であるので、有機酸金属塩の溶解度としてはそれほど高い値である必要はない。そのため、通常の定義では「難溶性塩」に分類される有機酸金属塩であっても、本明細書における「水に可溶」の有機酸金属塩として使用できる場合はある。

[0025] 有機酸金属塩としては、炭素数 6 以下のモノカルボン酸、ジカルボン酸、3 価以上の多価カルボン酸及びヒドロキシカルボン酸からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機酸の金属塩である有機酸金属塩が挙げられる。

有機酸金属塩は 1 種類のみを使用することもでき、複数の種類を組み合わせ使用することもできる。例えば、炭素数 6 以下のモノカルボン酸の金属塩を 2 種類以上組み合わせてもよいし、炭素数 6 以下のモノカルボン酸の金属塩とヒドロキシカルボン酸の金属塩を組み合わせてもよい。

また、有機酸金属塩を 2 種類以上組み合わせる際には、有機酸の種類が異なり金属元素の種類が同一である 2 種類以上の有機酸金属塩の組み合わせであってもよく、有機酸の種類が同一で金属元素の種類が異なる 2 種類以上の有機酸金属塩の組み合わせであってもよい。

[0026] 有機酸としては、以下の有機酸が好ましい。

炭素数 6 以下のモノカルボン酸としては、ギ酸、酢酸及びプロピオン酸が好ましく、酢酸がより好ましい。

[0027] ジカルボン酸としては、炭素数 6 以下のジカルボン酸が好ましく、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸及びグルタル酸がより好ましい。多価カルボン酸としては、炭素数 6 以下の多価カルボン酸が好ましい。

[0028] ヒドロキシカルボン酸としては、炭素数6以下のヒドロキシカルボン酸が好ましく、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸及びグルコン酸がより好ましい。

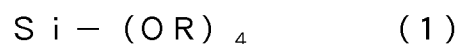
また、上記ヒドロキシカルボン酸のうち、カルボキシ基が1つのもの（乳酸、グルコン酸）は炭素数6以下のモノカルボン酸でもあり、カルボキシ基が2つのもの（リンゴ酸、酒石酸）はジカルボン酸でもあり、カルボキシ基が3つ以上のもの（クエン酸）は多価カルボン酸であるともいえる。

[0029] 有機酸金属塩に含まれる金属元素としては、Dy、Gd、Y、Mn、Mg、Sr、Nb、Nd、V、Co、Ni、Ce、Er、Ca、Ba及びLiのうち少なくとも1種であることが好ましい。これらの金属元素を添加物として加えることにより、誘電体材料の電気特性や焼結性が向上する。

これらの中でも、Dy、Mn及びMgのうち少なくとも1種であることがより好ましい。

[0030] また、有機酸金属塩に含まれる有機酸と金属元素の組み合わせとしては、上記有機酸と上記金属元素のいずれの組み合わせも可能である。好ましい組み合わせとして、酢酸ディスプレイウム、酢酸マンガン、酢酸マグネシウムが挙げられる。

[0031] ケイ素化合物としてのアルコキシシランは、アルコキシ基を4つ有する。アルコキシシランは一般式(1)で表される。



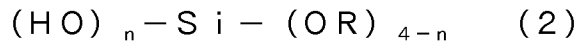
(一般式(1)中、Rはメチル基又はエチル基であり、4つのRは同一であっても異なってもよい。)

好ましいアルコキシシランとしては、4つのRが全てエチル基であるテトラエトキシシラン(TEOS)、4つのRが全てメチル基であるテトラメトキシシラン(TMOS)が挙げられ、テトラエトキシシラン(TEOS)がより好ましい。

これらのアルコキシシランはそのままでは水に溶解しないが、4つのアルコキシ基のうち少なくとも1つを加水分解して得られるケイ素化合物は水に溶

解することができる。

アルコキシシランの4つのアルコキシ基のうち少なくとも1つを加水分解して得られるケイ素化合物は、以下の一般式(2)で表される。



一般式(2)中、 n は1以上4以下の整数である。 R はメチル基又はエチル基である。 n が1又は2の場合、ケイ素化合物は複数の R を有する。この場合、 R は同一であっても異なってもよい。さらに加水分解したアルコキシ基の数 n はすべてが同一である必要はなく、 n が異なる状態でもよい。

[0032] 中性領域ではアルコキシ基の加水分解速度が遅いため、水系スラリーをアルカリ性スラリーとすることが好ましい。

アルカリ性スラリーとすると、アルコキシシランの加水分解が促進されるため、アルコキシシランを加水分解するための処理時間が短縮され、誘電体材料の製造効率を向上させることができる。

アルコキシシランの加水分解を促進するためには、スラリーの pH を10以上13以下にすることが好ましい。

pH が上記範囲内であると、加水分解が促進され、かつ、縮合反応がそれほど進まないで $S i O _ 2$ 粒子が析出しにくいために好ましい。

[0033] アルカリ性スラリーを準備する方法としては、誘電体粉末、水、有機酸金属塩、アルコキシシランと、アルカリ成分を混合することのできる方法であれば特に限定されるものではなく、各成分の混合順序も特に限定されるものではない。

アルカリ成分としては、アルカリ性水溶液を使用することができ、アンモニア水を好適に使用することができる。

アンモニア水を使用した場合、アンモニアは揮発しやすいため、アルカリ成分が誘電体材料に残留して誘電体材料の特性を低下させることを抑制することができる。また、アンモニア水を使用した場合、焼成時に発熱することが少なく、局所的な発熱による粒子同士の焼結を抑制することができ、粗粒が少なく平均粒径の小さい誘電体材料の粉末を得ることができる。

[0034] アルカリ性スラリーを準備する方法の具体例としては、アルコキシシランとアルカリ性水溶液を混合してアルカリ性アルコキシシラン溶液を調製し、アルカリ性アルコキシシラン溶液を、誘電体粉末、水及び有機酸金属塩と混合することによって、アルカリ性スラリーを準備する方法（アルカリ性スラリー準備方法１）が挙げられる。

また、誘電体粉末、水、有機酸金属塩及びアルコキシシランを混合してスラリーを調製し、さらにアルカリ性水溶液を加えてアルカリ性スラリーを準備する方法（アルカリ性スラリー準備方法２）も挙げられる。

アルカリ性スラリー準備方法１、２のいずれの方法であっても、アルカリ性水溶液の添加によりアルコキシシランの加水分解を促進させることができるため、水系スラリーとするまでの処理時間を短くすることができる。

[0035] 上記アルカリ性スラリー準備方法１において、アルコキシシランとアルカリ性水溶液を混合してアルカリ性アルコキシシラン溶液を調製してから、他の成分と混合するまでの保持時間は２０分以下であることが好ましく、１０分以下であることがより好ましい。

上記保持時間が２０分以下であると、加水分解に続いて縮合反応が生じることが防止され、スラリーが白濁化することを抑制することができる。

[0036] （２）乾燥工程

乾燥工程では、スラリーを乾燥して誘電体粉末を得る。

乾燥工程で乾燥させる誘電体粉末の表面には、スラリー中に含まれる有機酸金属塩とアルコキシシランを加水分解して得られたケイ素化合物とが均一に付着している。

この誘電体粉末を乾燥することによって、金属元素とＳｉ成分を誘電体粉末の表面に均一に分布させた誘電体材料を製造することができる。

[0037] また、乾燥工程における乾燥方法は特に限定されるものではないが、スラリーを攪拌しながら乾燥するロータリーエバポレータ等を用いた乾燥や、瞬時に乾燥するドラムドライヤー等を用いた薄膜乾燥や、微粒液滴乾燥等の噴霧乾燥であることが好ましい。これらのなかでも噴霧乾燥がより好ましい。

また、加熱しながら乾燥を行う場合は、乾燥温度は40℃以上、250℃以下であることが好ましい。

[0038] 本発明の誘電体材料の製造方法で製造された誘電体材料は、積層セラミックコンデンサの誘電体層の原料粉末として適している。

積層セラミックコンデンサを製造する場合、本発明の誘電体材料の製造方法で製造された誘電体材料に、必要に応じて有機バインダー、可塑剤及び有機溶剤を加えてボールミル等を用いて混合し、セラミックスラリーを調製する。

[0039] その後、上記セラミックスラリーを用いたセラミックグリーンシートの作製、内部電極層となるべき導電性ペースト膜の形成、導電性ペースト膜を形成したセラミックグリーンシートの積層及び焼成を行い、誘電体セラミック層と複数の内部電極層とを有する積層体を得る。

最後に、積層体の両端面に外部電極を形成することにより積層セラミックコンデンサを製造することができる。

これらの各工程においては公知の技術及び工程条件を使用することができる。

なお、セラミックグリーンシートの積層後の焼成条件は、1150℃以上、1350℃以下で、酸素分圧 10^{-9} MPa以下、 10^{-12} MPa以上の $H_2-N_2-H_2O$ ガスからなる還元性雰囲気中で行うことが好ましい。

また、外部電極の形成方法としては、セラミックグリーンシートの焼成前に外部電極となる導電性ペースト層を塗布形成しておき、積層体の焼成時に合わせて導電性ペースト層を焼き付ける方法も挙げられる。

実施例

[0040] 以下、本発明の誘電体材料の製造方法をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0041] (実施例1)

水300g中に1.76gの酢酸ディスプロシウム、0.53gの酢酸マンガンを添加して混合攪拌させ、酢酸ディスプロシウム及び酢酸マンガンが水

に溶解した水溶液を調製した。この水溶液に平均粒径150nmのチタン酸バリウムの粒子（以下、BT粒子と称する）100gを添加してスラリーを調製した。調製したスラリー中に、攪拌しながら1.9gのテトラエトキシシラン（以下、TEOSと称する）を添加し、8時間攪拌を実施した。その後スラリーを静置したが、TEOSの分離は確認されず、TEOSの加水分解が進んだことを確認した。その後、スラリーを噴霧乾燥器で蒸発乾燥し、500℃で熱処理し酢酸ディスプロシウム及び酢酸マンガン进行分解させ、この粉末を走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法（STEM-EDX）で確認したところBT粒子表面にSi, Dy, Mnが均一に分布している様子を確認できた。

さらに波長分散型蛍光X線分析（WDX）のマッピングにて粒子間でのDy, Mn, Siの分布も確認したが、これらDy, Mn, Siの偏析は確認されなかった。ICP発光分光分析法を用いて組成分析を行ったところ、分析されたSi, Dy, Mnの量が、各投入量と誤差10%以内で一致した。

[0042]（実施例2）

水230g中に1.76gの酢酸ディスプロシウム、0.53gの酢酸マンガン进行添加して混合攪拌させ、酢酸ディスプロシウム及び酢酸マンガンが水に溶解した水溶液を調製した。この水溶液に平均粒径150nmのBT粒子100gを添加してBT粒子のスラリーを調製した。別途1Nのアンモニア水70g中に攪拌しながら1.9gのTEOSを添加し、10分攪拌したものを、先に調製したBT粒子のスラリーと混合して30分攪拌し、直後に、噴霧乾燥器で蒸発乾燥した。そして、500℃で熱処理し酢酸ディスプロシウム及び酢酸マンガン进行分解させた。この粉末をSTEM-EDXで確認したところBT粒子表面にSi, Dy, Mnが均一に分布しており、Si, Dy, Mnを含んだアモルファス膜が形成されている様子を確認できた（図2（a）も参照）。

さらにWDXのマッピングにて粒子間でのDy, Mn, Siの分布も確認したが、これらDy, Mn, Siの偏析は確認できなかった。ICP発光分光

分析法で組成分析を行った結果、各元素の投入量と誤差 10%以内で一致した。

得られた粉末をヘキサメタリン酸水溶液中に 0.6 g/L となるように投入し 300W の超音波分散機で分散させ、湿式フロー式粒子径・形状分析装置を用いて画像解析を行い、粒径が 1 μ m 以上の粗粒の割合（これを、粗粒化率と定義する）を確認したところ、粗粒化率は 0.16% であった。

[0043] （比較例 1）

水 230 g に 10.5 g のオクチル酸ジスプロシウムのキシレン溶液（溶液のジスプロシウム濃度は 7.8 wt%）、1.55 g のオクチル酸マンガンのミネラルスピリット溶液（溶液のマンガン濃度は 8.04 wt%）を添加して液を調製し、この液と平均粒径 150 nm の BT 粒子 100 g とを混合し、BT 粒子のスラリーを調製した。さらに、スラリーに 1.9 g の TEOS を添加し、30 分攪拌を実施した。しかしながら、オクチル酸ジスプロシウム及びオクチル酸マンガンは水に不溶のため均一に BT 粒子の表面にコーティングできなかった。また、TEOS も充分に加水分解されず分離したままのようであった。これは、TEOS が非水溶性であり、水系スラリー中では加水分解速度が遅いためだと思われる。

[0044] （比較例 2）

エタノール 32 g とトルエン 128 g の混合溶剤中に 10.5 g のオクチル酸ジスプロシウムのキシレン溶液（溶液のジスプロシウム濃度は 7.8 wt%）と、1.55 g のオクチル酸マンガンのミネラルスピリット溶液（溶液のマンガン濃度は 8.04 wt%）とを添加して溶液を調製した。この溶液に平均粒径 150 nm の BT 粒子 100 g を加えて攪拌し BT 粒子のスラリーを調製した。スラリーに 1.9 g の TEOS を添加し、30 分攪拌を実施した。その後、スラリーをロータリーエバポレータで蒸発乾燥し、さらに、500°C で熱処理した。

この粉末の表面の Si, Dy, Mn の分布を STEM-EDX で確認した。得られた粉末を実施例 2 と同じ方法で画像解析をして粒径が 1 μ m 以上の粗

粒の割合（粗粒化率）を確認したところ、粗粒化率は0.25%と高かった。

[0045]（比較例3）

水300g中に9.59gの水溶性ディスプロシウムゾル（ゾル中のディスプロシウム濃度は7.22wt%）と、2.12gの水溶性マンガンゾル（ゾル中のマンガン濃度は5.52wt%）を添加した。このようにして得られた液に、平均粒径150nmのBT粒子100gを加えて攪拌しBT粒子のスラリーを調製した。スラリー中に、1.69gのシリカゾル（ゾル中のシリカ濃度はSiO₂換算で30.39wt%）を添加し、30分攪拌を実施した。その後、スラリーを噴霧乾燥機で蒸発乾燥し、さらに、500℃で熱処理した。

この粉末の表面のSi, Dy, Mnの分布をSTEM-EDXで確認した。得られた粉末を実施例2と同じ方法で画像解析をして粒径が1μm以上の粗粒の割合（粗粒化率）を確認したところ、粗粒化率は0.30%であり、かなり高かった。

これは、金属ゾル（つまり、水溶性ディスプロシウムゾルおよび水溶性マンガンゾル）には粒子を安定化させるための有機物を使用しているので、熱処理時に有機物が分解により発熱し、粒子同士が結合する割合が高くなったものと思われる。

[0046]（STEM-EDXマッピング）

図1（a）、図1（b）及び図1（c）は、それぞれ実施例2、比較例2及び比較例3で作製した誘電体材料の表面のSTEM-EDXマッピング画像である。

STEMは、日本電子社（JEOL）製「JEM-2200FS」が用いられ、加速電圧は200kVとされる。検出器EDX（EDS）は、日本電子社製「JED-2300T」が用いられ、60mm²口径のSDD検出器を用い、EDXシステムは、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製「Noran System 7」が用いられる。

[0047] この結果から、図1（a）に示す実施例2ではSi, Dy, Mnが均一に分布していることが分かる。

図1（b）に示す比較例2は均一性（特にDy）が実施例2に比べやや劣っている。また、有機溶媒であるエタノール及びトルエンを溶媒として使用しているのでその点でも不利な方法である。

図1（c）に示す比較例3は各元素につき均一性が大きく劣っている。これは各元素源としてゾルを使用していることに起因している。

[0048] （処理前後のSTEM像）

図2（a）は実施例2で作製した誘電体材料のSTEM像であり、図2（b）は実施例2での処理を行う前の誘電体粉末のSTEM像である。ここでのSTEM像の撮影は日本電子社（JEOL）製のARM-200Fを用いて加速電圧200kVで行ったものである。

この写真から、約0.7nmの厚さのアモルファス層がBT粒子の表面に均一に形成されていることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 誘電体粉末と、水と、炭素数 6 以下のモノカルボン酸、ジカルボン酸、3 価以上の多価カルボン酸及びヒドロキシカルボン酸からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機酸の金属塩である有機酸金属塩と、下記一般式 (1) で表されるアルコキシシランとを混合してスラリーを準備する準備工程と、
前記スラリーを乾燥して誘電体粉末を得る乾燥工程と、を含むことを特徴とする誘電体材料の製造方法。
- $$\text{Si} - (\text{OR})_4 \quad (1)$$
- (一般式 (1) 中、R はメチル基又はエチル基であり、4 つの R は同一であっても異なってもよい。)
- [請求項2] 前記準備工程において、前記スラリーをアルカリ性スラリーとして準備する請求項 1 に記載の誘電体材料の製造方法。
- [請求項3] 前記アルコキシシランとアルカリ性水溶液を混合してアルカリ性アルコキシシラン溶液を調製し、
前記アルカリ性アルコキシシラン溶液を、前記誘電体粉末、前記水及び前記有機酸金属塩と混合することによって、前記アルカリ性スラリーを準備する請求項 2 に記載の誘電体材料の製造方法。
- [請求項4] 前記誘電体粉末、前記水、前記有機酸金属塩及び前記アルコキシシランを混合してスラリーを調製し、さらにアルカリ性水溶液を加えて前記アルカリ性スラリーを準備する請求項 2 に記載の誘電体材料の製造方法。
- [請求項5] 前記乾燥工程における乾燥方法が噴霧乾燥である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の誘電体材料の製造方法。
- [請求項6] 前記誘電体粉末が、チタン酸バリウム粉末、又は、チタン酸バリウムのバリウムの一部がカルシウムで置換されたチタン酸バリウム系粉末である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の誘電体材料の製造方法。
- [請求項7] 前記有機酸金属塩に含まれる金属元素が、Dy、Gd、Y、Mn、M

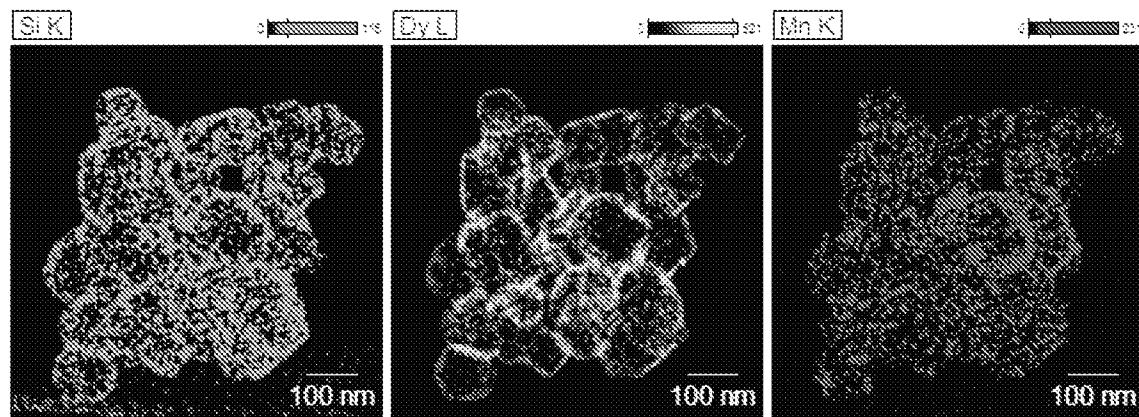
g、S r、N b、N d、V、C o、N i、C e、E r、C a、B a及びL iのうち少なくとも1種である請求項1～6のいずれかに記載の誘電体材料の製造方法。

[請求項8] 前記有機酸が酢酸である請求項1～7のいずれかに記載の誘電体材料の製造方法。

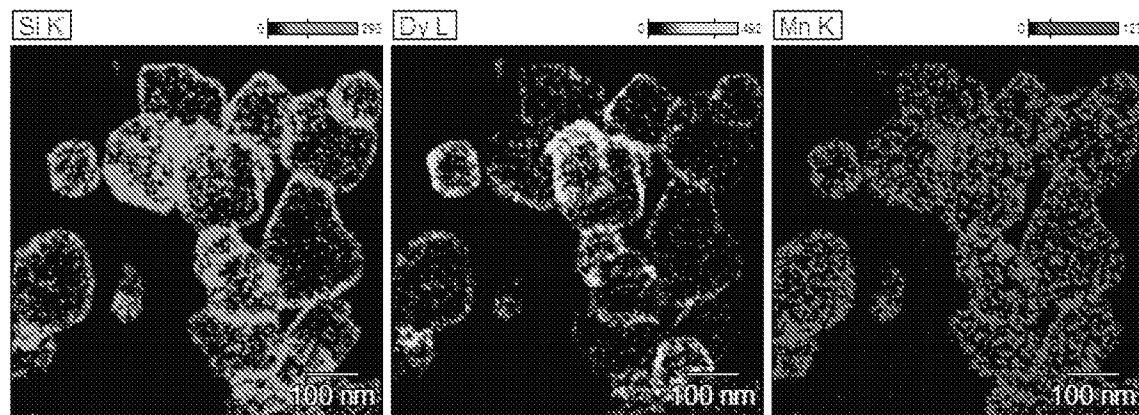
[図1]

FIG.1

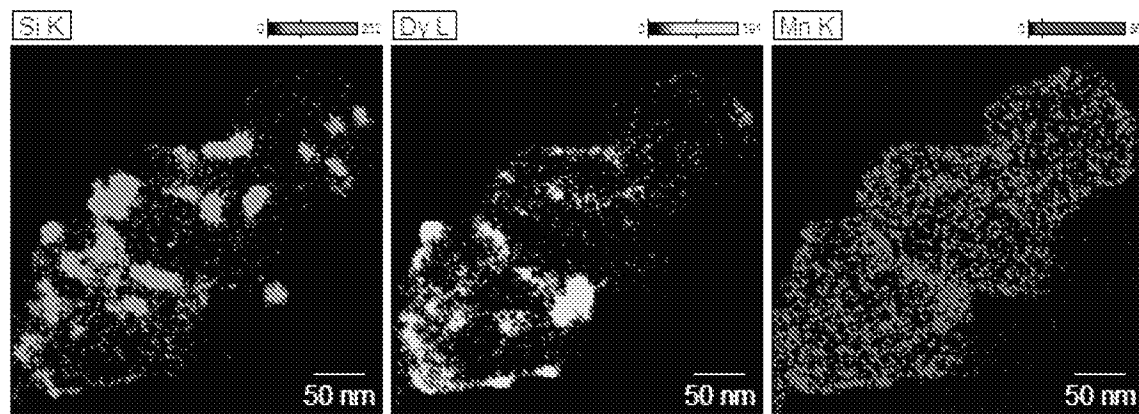
(a)



(b)

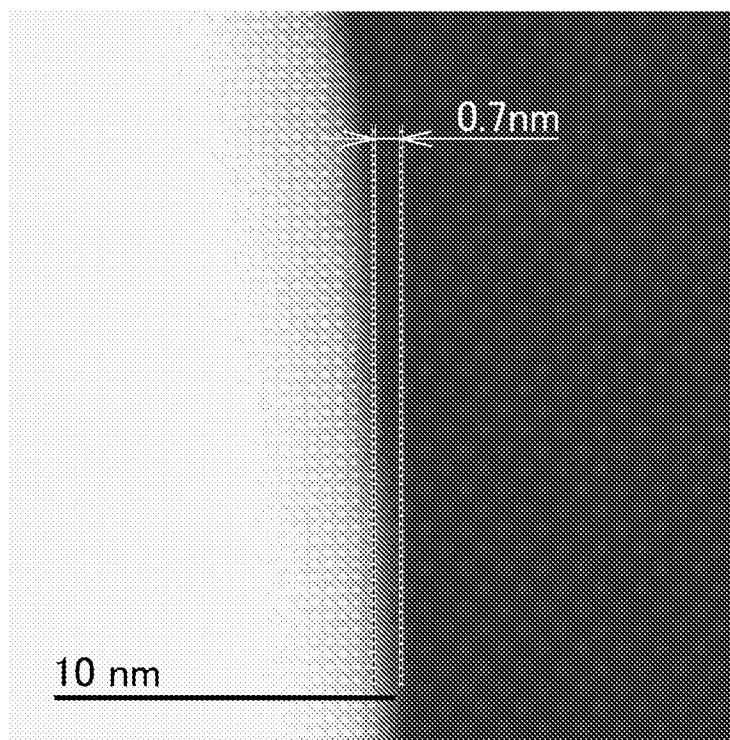


(c)

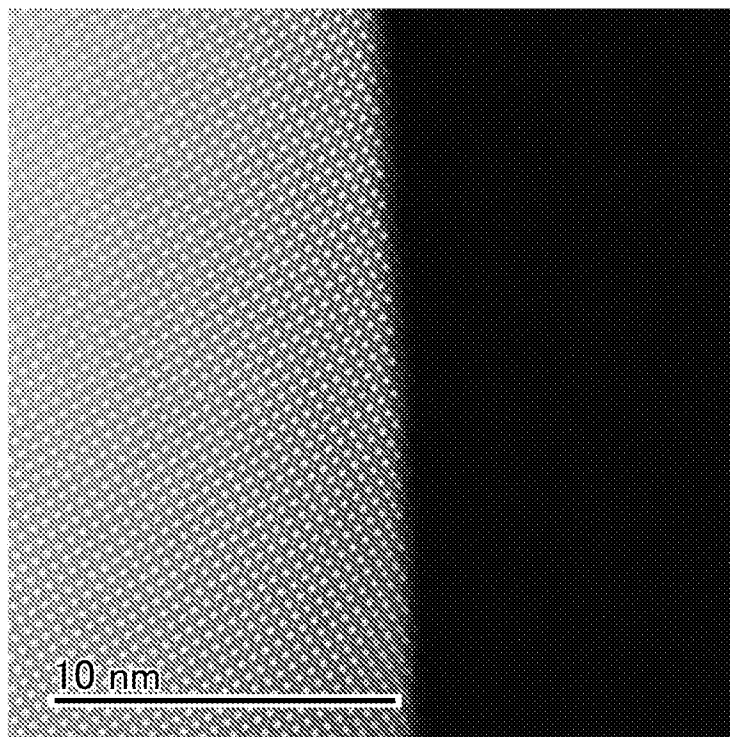


[図2]
FIG.2

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/626(2006.01)i, C04B35/468(2006.01)i, H01G4/12(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)

C04B35/626, C04B35/468, H01G4/12

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 2010-024098 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0011] to [0018], [0021], [0024] to [0026], [0033], [0034], [0083] & US 2011/0190432 A1 claims; paragraphs [0025] to [0033], [0036], [0039] to [0044], [0053], [0054], [0123] to [0125] & US 2014/0179826 A1 & WO 2010/008040 A1 & KR 10-2011-0042184 A & CN 102131732 A	1-8
X	JP 2005-015275 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), claims; paragraphs [0037], [0038] (Family: none)	1-4, 7, 8

☒ 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
12 April 2016 (12.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-213126 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 August 2005 (11.08.2005), claims; paragraphs [0038], [0039] (Family: none)	1-4, 7, 8
A	JP 2000-203942 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 25 July 2000 (25.07.2000), entire text; all drawings & US 6436862 B1 & NL 1013849 A & NL 1013849 C & MY 117697 A & NL 1013849 A1	1-8
A	JP 2007-145675 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C04B35/626(2006.01)i, C04B35/468(2006.01)i, H01G4/12(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. C04B35/626, C04B35/468, H01G4/12

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 請求項の番号
X	JP 2010-024098 A（日本化学工業株式会社）2010.02.04, 特許請求の範囲、[0011]-[0018]、[0021]、[0024]-[0026]、[0033]、[0034]、[0083] & US 2011/0190432 A1、請求の範囲、[0025]-[0033]、[0036]、[0039]-[0044]、[0053]、[0054]、[0123]-[0125] & US 2014/0179826 A1 & WO 2010/008040 A1 & KR 10-2011-0042184 A & CN 102131732 A	1-8

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

12.04.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

國方 恭子

4 T

9540

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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
X	JP 2005-015275 A (松下電器産業株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲、[0037]、[0038] (ファミリーなし)	1-4, 7, 8
X	JP 2005-213126 A (松下電器産業株式会社) 2005.08.11, 特許請求の範囲、[0038]、[0039] (ファミリーなし)	1-4, 7, 8
A	JP 2000-203942 A (株式会社村田製作所) 2000.07.25, 全文、全図 & US 6436862 B1 & NL 1013849 A & NL 1013849 C & MY 117697 A & NL 1013849 A1	1-8
A	JP 2007-145675 A (旭硝子株式会社) 2007.06.14, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8