

(43) 国際公開日
2006 年 4 月 6 日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035535 A1

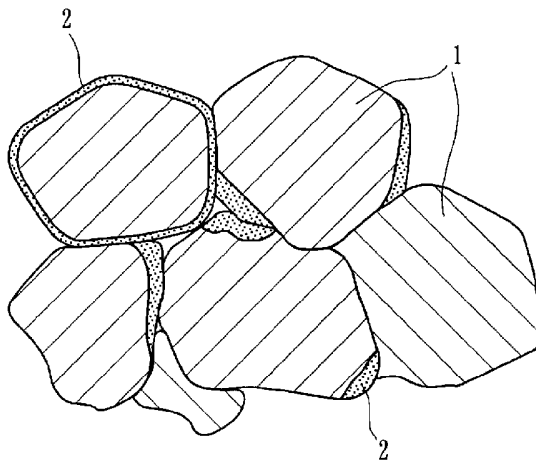
- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/468, H01B 3/12, H01G 4/12
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011827
 (22) 国際出願日: 2005 年 6 月 28 日 (28.06.2005)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2004-281408 2004 年 9 月 28 日 (28.09.2004) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD) [JP/JP]; 〒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): 加藤 成 (KATO, Akira) [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). 中村 友幸 (NAKAMURA, Tomoyuki) [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). 武藤 和夫 (MUTO, Kazuo) [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). 笹林 武久 (SASABAYASHI, Takehisa) [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). 佐野 晴信 (SANO, Harunobu) [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: 国弘 安俊 (KUNIHIRO, Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 14-10 カトキチ新大阪ビル 10 階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

/ 続葉有 /

(54) Title: DIELECTRIC CERAMIC, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 誘電体セラミック、誘電体セラミックの製造方法、及び積層セラミックコンデンサ



(57) Abstract: A dielectric ceramic comprising as a main component $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,X})\text{O}_3$ (wherein X is an element of valence greater than that of Ti) and, per 100 mol of the main component, 0.1 to 4.0 mol of each of 1st to 3rd addition components. The 1st addition component is a given rare earth element, the 2nd addition component a given element of valence smaller than that of Ti, and the 3rd addition component a sintering auxiliary containing Si. In $\geq 90\%$ of main component particles (1), the sum of solid-solution ratios exhibiting the states of solid solution of individual addition components (2) in the main component particles (1) is $\leq 10\%$ in terms of sectional area ratio. The molar ratio of Ca loaded is in the range of 0 to 0.20 (preferably 0.02 to 0.20), and the molar ratio (y) of element X loaded in B-site is in the range of 0.0001 to 0.005. As a result, even when the thickness of the dielectric layer is reduced to about 1 to 3 μm , a high specific inductive capacity can be exhibited, and excellent insulation and high-temperature load life can be attained without detriment to the temperature characteristic of electrostatic capacity.

(57) 要約: 本発明の誘電体セラミックは、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ (ただし、XはTiよりも価数の大きな元素)を主成分とし、第1～第3の添加成分が主成分100モルに対しそれぞれ0.1～4.0モルの含有されている。第1の添加成分が所定の希土類元素、第2の添加成分がTiよりも価数の小

/ 続葉有 /



WO 2006/035535 A1



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, 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

(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,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

さい所定の元素、第3の添加成分がSiを含有した焼結助剤からなる。主成分粒子1のうちの90%以上は、各添加成分2の主成分粒子1への固溶状態を示す固溶率の総計が断面積比で10%以下である。Caの配合モル比は0~0.20（好ましくは0.02~0.20）であり、Bサイト中の元素Xの配合モル比yは0.0001~0.005である。これにより、誘電体層を1~3μm程度まで薄層化しても、高比誘電率を有し、静電容量の温度特性を損なうことなく、良好な絶縁性や高温負荷寿命を得ることができる。

明 細 書

誘電体セラミック、誘電体セラミックの製造方法、及び積層セラミックコンデンサ

技術分野

- [0001] 本発明は誘電体セラミック、誘電体セラミックの製造方法、及び積層セラミックコンデンサに関し、より詳しくは小型・大容量の積層セラミックコンデンサの誘電体材料に適した誘電体セラミック、その製造方法、及び該誘電体セラミックを使用して製造された積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

- [0002] 近年におけるエレクトロニクス技術の発展に伴い、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化が進行しているが、この種の積層セラミックコンデンサは、セラミック焼結体の内部に内部電極が埋設されており、誘電体層を薄層化・多層化することにより、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化が図られている。
- [0003] そして、従来より、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_a\text{TiO}_{2+a}$ からなる主組成物100モルに対し、 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_b\text{SiO}_{2+b}$ で表される酸化物ガラス0.3～1.5モルと、 $\text{MgO}-\text{MnO}-\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$ から選択された少なくとも1種)を添加した誘電体磁器組成物が提案されている(特許文献1)。
- [0004] この特許文献1では、誘電体磁器組成物が上述した組成を有することにより、誘電体層の厚みが $20\mu\text{m}$ 以上において誘電率が3000以上を示し、 $5\text{V}/\mu\text{m}$ の高電界強度で使用しても静電容量Cと絶縁抵抗Rの積であるCR積が 20°C で $3000\Omega\cdot\text{F}$ 以上を有し、かつ温度特性等のその他諸特性が良好な積層セラミックコンデンサを得ることができる。
- [0005] また、他の従来技術としては、一般式 $\text{BaCa}_x\text{TiO}_3$ で表されるカルシウム変性チタン酸バリウムを主成分とし、所定量の MgO 、 MnO 、 BaO 、 CaO 、 SiO_2 、及び所定の希土類酸化物を添加した誘電体磁器組成物が提案されている(特許文献2)。
- [0006] この特許文献2では、Ba成分の一部をCa成分で置換することにより、耐還元性を改善すると共に、所定量の MgO 、 MnO 、 BaO 、 CaO 、 SiO_2 、及び所定の希土類酸

化物を前記主成分に添加することにより、誘電率の低下や静電容量の温度特性を悪化させることもなく、絶縁性が良好で高温負荷時の耐久性にも優れた積層セラミックコンデンサを得ている。

[0007] さらに、その他の従来技術としては、一般式 ABO_3 (AはBa、Ba + Ca、Ba + Sr、又はBa + Ca + Sr、BはTi、Ti + Zr、Ti + R、又はTi + Zr + R (ただし、Rは希土類元素))を主成分とし、強誘電体相部分(コア部)と該強誘電体相部分を囲む常誘電体相部分(シェル部)を有し、Mn、V、Cr、Co、Ni、Fe、Nb、Mo、Ta、及びWから選択された1種以上の添加成分が、結晶粒界から中心までの全域にほぼ均一に分布させた誘電体磁器も提案されている(特許文献3)。

[0008] この特許文献3では、耐還元性の向上に寄与するMn、V、Cr、Co、Ni、Fe、Nb、Mo、Ta、及びWから選択された1種以上の添加成分が、結晶粒界から中心までの全域にほぼ均一に分布しているので、強誘電体相部分も耐還元性が向上して半導体化するのを回避することができ、強誘電体相部分が高抵抗となり、これにより絶縁性を向上させている。

[0009] 特許文献1:特開2003-160378号公報

特許文献2:特開2002-29836号公報

特許文献3:特開平10-330160号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、上記特許文献1、2は、誘電体層の厚みが $20\mu\text{m}$ 以上の場合には良好な絶縁性や高温負荷時の耐久性を確保することが可能であるが、誘電体層が $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度にまで薄層化してくると、これら絶縁性や高温負荷時の耐久性が悪化し、信頼性低下を招くという問題点があった。

[0011] また、特許文献2については、誘電体セラミック組成物が、誘電率の低い常誘電体相部分が存在するコア-シェル構造を有しているため、誘電体層が $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度にまで薄層化してくると、誘電率の低下を招くという問題点があった。

[0012] また、特許文献3も、特許文献2と同様、誘電率の低い常誘電体相部分が存在するコア-シェル構造を有しているため、誘電体層が $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度にまで薄層化してく

ると、誘電率の低下を招くという問題点があった。

- [0013] 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、誘電体層を1〜3 μ m程度まで薄層化しても、高比誘電率を有し、静電容量の温度特性を損なうことなく、良好な絶縁性や高温負荷寿命を得ることができる誘電体セラミック、誘電体セラミックの製造方法、及び該誘電体セラミックを使用して製造された高比誘電率で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサ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

- [0014] 誘電体セラミック材料としては、ペロブスカイト型結晶構造(一般式 ABO_3)を有する BaTiO_3 やBa成分の一部をCa成分で置換した $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 等のチタン酸バリウム系材料が広く知られている。
- [0015] また、一般に、チタン酸バリウム系材料を主成分とし、該主成分に各種の添加成分を含有させることにより、耐還元性の向上を図ることができ、かつ絶縁性や高温負荷寿命等の信頼性を向上させることができる。
- [0016] 例えば、Tiよりも価数の大きい5価のV、Nb、Ta、Cr、Mo、又は6価のWをチタン酸バリウム系材料に添加すると、これら添加成分はTiサイトに固溶して絶縁性や高温負荷寿命の改善に寄与し、信頼性を向上させることができる。
- [0017] また、Tiよりも価数の小さい2価のMn、Ni、Mg、3価のFe、Cr、Alをチタン酸バリウム系材料に添加すると、耐還元性を向上させることができる。
- [0018] また、Yやランタノイド等の希土類元素をチタン酸バリウム系材料に添加すると、絶縁性や高温負荷寿命を改善することが可能となり、信頼性向上に寄与することができる。
- [0019] さらに、チタン酸バリウム系材料に少なくともSiを含有したガラス成分を焼結助剤として添加させると、焼結性が向上し、低温焼成が可能となる。
- [0020] そこで、本発明者らは、チタン酸バリウム系材料の中から BaTiO_3 よりも信頼性に優れている $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ を使用し、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ に各種添加成分を含有させ、誘電体層をより一層薄層化させても比誘電率 ϵ_r が高く、しかも信頼性の優れた誘電体セラミック材料を得るべく鋭意研究を行ったところ、V、Nb、Ta、Cr、Mo、又はWを $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ に固溶させて $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ (XはV、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWの

中から選択された少なくとも1種)からなる主成分を形成する一方、その他の添加成分(Mn、Ni等や希土類元素、焼結助剤など)を $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ に殆ど固溶させず、主成分粒子の90%以上を、添加成分の前記主成分粒子への固溶状態を示す固溶率の総計が断面積比で10%以下となるように制御することにより、誘電体層を $1\sim 3\mu\text{m}$ に薄層化しても、比誘電率 ϵ_r が2500以上の高誘電率を有する誘電体セラミックを得ることのできるという知見を得た。

- [0021] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る誘電体セラミックは、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ (ただし、XはV、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWの中から選択された少なくとも1種の元素を示す)を主成分とし、少なくとも第1～第3の添加成分に分類された複数種の添加成分が含有され、前記第1の添加成分が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYの中から選択された少なくとも1種を含むと共に、前記第2の添加成分が、Mn、Ni、Fe、Co、Mg及びAlの中から選択された少なくとも1種を含み、さらに第3の添加成分が少なくともSiを含有した焼結助剤からなり、主成分粒子のうちの90%以上は、前記第1～第3の添加成分の前記主成分粒子への固溶状態を示す固溶率の総計が断面積比で10%以下であることを特徴としている。
- [0022] また、静電容量の温度特性や絶縁性、高温負荷寿命を良好なものとし、優れた信頼性を確保するためには、前記第1～第3の添加成分の含有量、Aサイト中のCa含有量、及びBサイト中の元素Xの含有量を所定範囲に制御するのが好ましい。
- [0023] すなわち、本発明の誘電体セラミックは、前記第1～第3の添加成分の含有量は、前記主成分100モルに対し、各々0.1～4.0モルであり、かつ、前記 (Ba, Ca) 中の前記Caの配合モル比 x が $0 \leq x \leq 0.20$ であり、前記 (Ti, X) 中の前記元素Xの配合モル比 y が $0.0001 \leq y \leq 0.005$ であることを特徴としている。
- [0024] また、高温負荷時における信頼性をより一層向上させるためには、前記配合モル比 x は $0.02 \leq x \leq 0.20$ となるように調製するのが好ましい。
- [0025] すなわち、本発明の誘電体セラミックは、前記配合モル比 x が $0.02 \leq x \leq 0.20$ であることを特徴としている。
- [0026] そして、上記誘電体セラミックは、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ のBサイトに元素Xを固溶させて主

成分を作製した後、第1～第3の添加成分が主成分粒子に固溶しないように該主成分粒子に前記第1～第3の添加成分を含有させることにより製造することができる。

[0027] すなわち、本発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、及びV、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWの中から選択された少なくとも1種の元素Xを含有したX化合物を混合して反応させ、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ で表される主成分を作製する主成分作製工程と、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYの中から選択された少なくとも1種を含む第1の添加成分を含有した化合物と、Mn、Ni、Fe、Ag及びAlの中から選択された少なくとも1種を含む第2の添加成分を含有した化合物と、少なくともSiを含む第3の添加成分を含有した化合物とを前記主成分に添加して混合し、配合物を作製する配合物作製工程と、前記配合物に焼成処理を施してセラミック焼結体を作製するセラミック焼結体作製工程とを含むことを特徴としている。

[0028] また、本発明に係る積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体層を積層したセラミック積層体からなるセラミック焼結体と、該セラミック焼結体の内部に並列状に埋設された複数の内部電極と、前記セラミック焼結体の外表面に形成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、前記セラミック焼結体が、上述した誘電体セラミックで形成されていることを特徴としている。

[0029] さらに、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記内部電極が、卑金属材料を含有していることを特徴とし、前記外部電極が、卑金属材料を含有していることを特徴とするのも好ましい。

発明の効果

[0030] 本発明の誘電体セラミックによれば、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ （ただし、XはV、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWの中から選択された少なくとも1種の元素を示す）を主成分とし、La、Ce、Pr等の第1の添加成分、Mn、Ni、Fe等の第2の添加成分、及び焼結助剤としての第3の添加成分が主成分に添加され、主成分粒子のうちの90%以上は、前記第1～第3の添加成分の前記主成分粒子への固溶状態を示す固溶率の総計が断面積比で10%以下であるので、誘電体層を1～3 μm 程度にまで薄層化しても、比誘電率 ϵ_r が2500以上の高誘電率を有する誘電体セラミックを得ることができる。

- [0031] また、前記第1～第3の添加成分の含有量が、前記主成分100モルに対し、各々0.1～4.0モルであり、かつ、前記Caに対する前記Baの配合モル比 x が $0 \leq x \leq 0.2$ 0(好ましくは、 $0.02 \leq x \leq 0.20$)であり、前記Tiに対する前記元素Xの配合モル比 y が $0.0001 \leq y \leq 0.005$ であるので、高誘電率を有し、しかも温度特性や、絶縁性、高温負荷寿命等の信頼性に優れた誘電体セラミックを得ることができる。
- [0032] また、本発明の誘電体セラミックの製造方法によれば、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、及びX化合物を混合して反応させ、 $(Ba, Ca)(Ti, X)O_3$ で表される主成分を作製する主成分作製工程と、第1の添加成分を含有した化合物と、第2の添加成分を含有した化合物と、第3の添加成分を含有した化合物とを前記主成分に添加して混合し、配合物を作製する配合物作製工程と、前記配合物に焼成処理を施してセラミック焼結体を作製するセラミック焼結体作製工程とを含むので、高誘電率を有し、しかも静電容量の温度特性を損なうこともなく、良好な絶縁性や高温負荷寿命を有する信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを得ることのできる誘電体セラミックを容易に製造することが可能となる。
- [0033] また、前記主成分作製工程は結晶化度を高くするために仮焼温度の適正化等を行う。これにより、第1～第3の添加成分を主成分に添加しても該主成分に殆ど固溶することのない誘電体セラミックを容易に製造することができる。
- [0034] また、本発明に係る積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体層を積層したセラミック積層体からなるセラミック焼結体と、該セラミック焼結体の内部に並列状に埋設された複数の内部電極と、前記セラミック焼結体の外表面に形成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、前記セラミック焼結体が、上述した誘電体セラミックで形成されているので、誘電率が高く、静電容量の温度特性を損なうことなく、絶縁性や高温負荷寿命が良好で信頼性に優れた小型・大容量の積層セラミックコンデンサを容易に得ることができる。
- [0035] また、本発明の積層セラミックコンデンサは、前記内部電極が、卑金属材料を含有し、前記外部電極が、卑金属材料を含有しているので、上述した諸特性が良好で信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを低コストで得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明に係る誘電体セラミックのセラミック構造を模式的に示した断面図である。

[図2]X線スペクトルの半値幅 ΔH を説明するための図である。

[図3]本発明の誘電体セラミックを使用して製造された積層セラミックコンデンサの一実施の形態を示す断面図である。

符号の説明

- [0037] 1 主成分粒子
2 添加成分
3 セラミック焼結体
4 内部電極
5 外部電極

発明を実施するための最良の形態

[0038] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0039] 本発明に係る誘電体セラミックは、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ (ただし、XはV、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWの中から選択された少なくとも1種の元素を示す) で表される主成分に、表1に示す第1～第3の添加成分が含有されている。

[0040] [表1]

第1の添加成分	La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びYの中から選択された少なくとも一種
第2の添加成分	Mn、Ni、Fe、Mg、及びAlの中から選択された少なくとも一種
第3の添加成分	少なくともSiを含む焼結助剤

そして、本誘電体セラミックは、主成分粒子のうちの90%以上の主成分粒子は、前記第1～第3の添加成分の前記主成分粒子への固溶状態を示す固溶率の総計(以下、「固溶率総計」という。)が断面積比で10%以下とされている。

[0041] 図1は本誘電体セラミックのセラミック構造を模式的に示した断面図であって、図中

、1は主成分の各結晶粒子(以下、「主成分粒子」という。)、2は該主成分粒子1に固溶している各添加成分(第1～第3の添加成分)を示している。

[0042] すなわち、主成分粒子1は、Tiよりも価数の大きいV、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWの中から選択された少なくとも1種、すなわち元素XがTiサイトに固溶され、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ で表される組成物を形成している。

[0043] そして、主成分粒子1には、上述した各添加成分が含有されるが、その添加形態は、各添加成分の主成分粒子1への固溶状態を示す固溶率総計が断面積比で10%以下とされ、各添加成分2の90%以上は主成分粒子1に固溶することなく、粒界に析出したり、2次相を形成して存在している(不図示)。

[0044] そして、このように主成分粒子1のうちの90%以上の主成分粒子1が、各添加成分2の前記主成分粒子1への固溶状態を示す固溶率総計が、断面積比で10%以下となるように誘電体セラミックを形成することにより、誘電体層を1～3 μm 程度に薄層化しても、比誘電率 ϵ_r が2500以上の高誘電率を有する誘電体セラミックを実現することが可能となる。

[0045] すなわち、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ のTiサイトにTiよりも価数の大きな元素X(V、Nb、Ta、Cr、Mo、W)を完全固溶させることにより、絶縁性や高温負荷寿命を向上させることができ、信頼性の向上を図ることが可能である。

[0046] また、Yやランタノイド等の希土類元素を第1の添加成分として $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ に添加することにより、絶縁性や高温負荷寿命を改善することが可能となり、信頼性向上に寄与することができ、Tiよりも価数の小さいMn、Ni、Mg、Fe、Cr、Alを第2の添加成分として $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ に添加することにより、耐還元性を向上させることができ、さらに第3の添加成分としてSiを含有した焼結助剤(例えば、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 等)を添加することにより、焼結性が向上し、低温焼成が可能となる。

[0047] しかしながら、上述した各添加成分2を主成分粒子1に所定比率以上の割合で固溶させてしまうと、比誘電率 ϵ_r が2500未満に低下し、誘電体セラミックとしての実用性を欠くことになる。

[0048] そこで、本発明者らが鋭意研究をしたところ、製造条件等を調整して各添加成分2

を主成分粒子1に殆ど固溶させないようにし、具体的には上述したように主成分粒子1のうちの90%以上を、前記固溶率総計が断面積比で10%以下となるようにすることにより、比誘電率 ϵ_r が2500以上の高誘電率を有する誘電体セラミックを得ることができることが分かった。

[0049] 第1～第3の添加成分の含有量は、主成分である $(\text{Ba}, \text{Ca}) (\text{Ti}, \text{X}) \text{O}_3$ 100モルに対し、それぞれ0.1～4.0モルとするのが好ましい。これは主成分粒子1のうちの90%以上の主成分粒子1を、前記固溶率総計が断面積比で10%以下となるようにすることにより、比誘電率 ϵ_r を2500以上とすることができるが、第1～第3の添加成分の含有量が、上述の範囲外となると、絶縁性が低下したり高温負荷寿命が低下して信頼性の低下を招くおそれがあるからである。

[0050] また、Aサイト中のCaの配合モル比xは、0～0.20とするのが好ましい。これは配合モル比xが0.20を超えると、2500以上の比誘電率 ϵ_r を得ることができるものの、絶縁性や高温負荷寿命が劣化し、信頼性低下を招くおそれがあるからである。尚、高温負荷時の信頼性をより一層向上させるためには配合モル比xを0.02以上とするのがより好ましい。

[0051] さらに、Bサイト中の元素Xの配合モル比yは、0.0001～0.005とするのが好ましい。これは配合モル比yが0.0001未満の場合は、比誘電率 ϵ_r は良好であるが静電容量の温度特性が悪化して温度安定性に欠けると共に高温負荷寿命が低下して信頼性に欠けるからであり、一方、配合モル比yが0.005を超えた場合も比誘電率 ϵ_r は良好であるが、絶縁性や高温負荷寿命が低下し、信頼性低下を招くおそれがあるからである。

[0052] 次に、上記誘電体セラミックの製造方法を詳述する。

[0053] まず、上述した配合モル比x、yがそれぞれ0.02～0.20、0.0001～0.005となるように、 BaCO_3 等のBa化合物、 CaCO_3 等のCa化合物、及び TiO_2 等のTi化合物、及び V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、及び WO_3 の中から選択された少なくとも1種類以上のX化合物をそれぞれ秤量してボールミルに投入し、湿式で混合粉碎した後、1100～1200℃の温度で1時間熱処理を施し、これにより高結晶化処理された $(\text{Ba}, \text{Ca}) (\text{Ti}, \text{X}) \text{O}_3$ が作製される。

- [0054] このように $(\text{Ba}, \text{Ca}) (\text{Ti}, \text{X}) \text{O}_3$ の結晶化度を高めたのは、結晶化度を高めることにより、後述する第1～第3の添加成分を添加した場合に、これら各添加成分が主成分粒子に固溶し難くなるためであり、これにより、各添加成分の主成分粒子への固溶を制御することができる。
- [0055] また、主成分 $(\text{Ba}, \text{Ca}) (\text{Ti}, \text{X}) \text{O}_3$ の結晶化度は、例えば、結晶粒子のX線強度の特定結晶面 (hkl) における半値幅 ΔH を計測することにより確認することができる。
- [0056] 図2はX線回折スペクトルを模式的に示した図であり、横軸は回折角 2θ 、縦軸はX線強度 (cps) を示している。
- [0057] すなわち、X線強度のピークが急峻である程、結晶粒子の結晶性が高いことから、主成分の高さHの1/2に相当する半値幅 $\Delta H(^{\circ})$ を求めることにより、主成分粒子の結晶化度を評価することができる。
- [0058] 次に、第1の添加成分を含有した希土類酸化物、すなわち La_2O_3 、 CeO_2 、 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 、及び Y_2O_3 の中から選択された少なくとも1種以上の希土類酸化物を用意する。
- [0059] また、第2の添加成分を含有した金属化合物、すなわち MnO 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、及び Al_2O_3 の中から選択された少なくとも1種以上を用意する。
- [0060] さらに、第3の添加成分として少なくともSiを含有した SiO_2 を用意し、必要に応じて Li_2O 、 B_2O_3 等を用意する。
- [0061] 次いで、第1～第3の添加成分を、主成分100モルに対し0.1～4.0モルとなるように秤量し、ボールミルに投入し、主成分と混合させて湿式粉碎し、これにより配合物を得る。
- [0062] 本実施の形態では、上記熱処理条件を制御して結晶化度を調整することにより、主成分粒子のうちの90%以上の主成分粒子が、各添加成分の主成分粒子への固溶率総計が断面積比で10%以下となるように配合物が形成される。
- [0063] そして、この配合物が、後述するように積層セラミックコンデンサの製造過程で焼成処理に付され、本発明の誘電体セラミックとなる。
- [0064] 図3は本発明に係る誘電体セラミックを使用して製造された積層セラミックコンデン

サの一実施の形態を模式的に示した断面図である。

- [0065] 該積層セラミックコンデンサは、本発明の誘電体セラミックからなるセラミック焼結体3に内部電極4(4a～4f)が埋設されると共に、該セラミック焼結体3の両端部には外部電極5a、5bが形成され、さらに該外部電極5a、5bの表面には第1のめっき皮膜6a、6b及び第2のめっき皮膜7a、7bが形成されている。
- [0066] 具体的には、各内部電極4a～4fは積層方向に並設されると共に、内部電極4a、4c、4eは外部電極5aと電氣的に接続され、内部電極4b、4d、4fは外部電極5bと電氣的に接続されている。そして、内部電極4a、4c、4eと内部電極4b、4d、4fとの対向面間で静電容量を形成している。
- [0067] 上記積層セラミックコンデンサは、上記配合物を使用して以下のような方法で製造される。
- [0068] すなわち、上記配合物をバインダや有機溶剤と共にボールミルに投入して湿式混合し、セラミックスラリーを作製し、ドクターブレード法等によりセラミックスラリーに成形加工を施し、焼成後の厚みが1～3 μ mとなるようにセラミックグリーンシートを作製する。
- [0069] 次いで、内部電極用導電性ペーストを使用してセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷を施し、前記セラミックグリーンシートの表面に所定パターンの導電膜を形成する。
- [0070] 尚、内部電極用導電性ペーストに含有される導電性材料としては、低コスト化の観点から、Ni、Cuやこれら合金を主成分とした卑金属材料を使用するのが好ましい。
- [0071] 次いで、導電膜が形成されたセラミックグリーンシートを所定方向に複数枚積層し、導電膜の形成されていないセラミックグリーンシートで挟持し、圧着し、所定寸法に切断してセラミック積層体を作製する。そしてこの後、温度300～500℃で脱バインダ処理を行ない、さらに、酸素分圧が 10^{-9} ～ 10^{-12} MPaに制御された $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気下、温度1000～1300℃で約2時間焼成処理を行なう。これにより導電膜とセラミック材とが共焼成され、内部電極4が埋設されたセラミック焼結体3が得られる。
- [0072] 次に、セラミック焼結体3の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布し、焼付処

理を行い、外部電極5a、5bを形成する。

[0073] 尚、外部電極用導電性ペーストに含有される導電性材料についても、低コスト化の観点から、Cuやこれら合金を主成分とした卑金属材料を使用するのが好ましい。

[0074] また、外部電極5a、5bの形成方法として、セラミック積層体の両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布した後、セラミック積層体と同時に焼成処理を施すようにしてもよい。

[0075] そして、最後に、電解めっきを施して外部電極5a、5bの表面にNi、Cu、Ni-Cu合金等からなる第1のめっき皮膜6a、6bを形成し、さらに該第1のめっき皮膜6a、6bの表面にはんだやスズ等からなる第2のめっき皮膜7a、7bを形成し、これにより積層セラミックコンデンサが製造される。

[0076] このように本積層セラミックコンデンサは、上述した誘電体セラミックを使用して製造されているので、誘電体層がより薄層化されても高誘電率を有し、温度特性を損なうことなく、絶縁性や高温負荷寿命が良好で信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを容易に得ることができる。

[0077] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、上記実施の形態では、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ を、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、及びX化合物をセラミック素原料(出発原料)とした固相法により作製し、熱処理を施して結晶性を高めているが、加水分解法や水熱合成法等により所望の結晶性を得ることもでき、また、10～30nmの超微粉状のセラミック素原料を使用して $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ を作製し、結晶性を高めるようにしてもよい。

[0078] また、Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物についても、炭酸塩や酸化物以外に、硝酸塩、水酸化物、有機酸塩、アルコキンド、キレート化合物等、合成反応の形態に応じて適宜選択することができる。

[0079] また、上述した積層セラミックコンデンサの製造過程で、Al、Sr、Zr、Fe、Hf、Na、Co等が不純物として混入し、結晶粒子内や結晶粒界に存在するおそれがあるが、コンデンサの電気特性に影響を及ぼすものではない。

[0080] また、積層セラミックコンデンサの焼成処理で内部電極成分が結晶粒子内や結晶粒界に拡散するおそれがあるが、この場合もコンデンサの電気特性に影響を及ぼす

ことはない。

[0081] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例 1

[0082] まず、セラミック素原料として平均粒径が50nmの BaCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、及び V_2O_5 を用意し、これらセラミック素原料を所定量秤量し、該秤量物をボールミルに投入した後、湿式で24時間混合粉碎した。次いで、1000～1150℃の温度で熱処理を施し、組成式 $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.999}\text{V}_{0.001})\text{O}_3$ で表される実施例1～3及び比較例1～3の主成分を作製した。

[0083] 次に、これら各主成分のX線スペクトルをXRD (X-Ray Diffraction: X線回折装置) で測定し、半値幅 $\Delta H(^{\circ})$ を測定した。

[0084] 次に、第1の添加成分としてのYを含有した Y_2O_3 、第2の添加成分としてのMnを含有した MnCO_3 、第3の添加成分としてのSiを含有した SiO_2 を用意した。

[0085] そして、主成分100モルに対し、Y:1.0モル、Mn:0.5モル、Si:2.5モルとなるように Y_2O_3 、 MnCO_3 、 SiO_2 をそれぞれ秤量し、ボールミルに投入して主成分と共に湿式で24時間混合粉碎し、実施例1～3及び比較例1～3の配合物を得た。

[0086] 表2は、実施例1～3及び比較例1～3の各配合物の主成分組成、主成分粒子の半値幅、各添加成分種とその含有モル量を示している。

[0087] [表2]

		主成分	半値幅 $\Delta H(^{\circ})$	第1の添加成分	第2の添加成分	第3の添加成分
実施例	1	$100(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.999}\text{V}_{0.001})\text{O}_3$	0.26	1.0Y	0.5Mn	2.5Si
	2	$100(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.999}\text{V}_{0.001})\text{O}_3$	0.28	1.0Y	0.5Mn	2.5Si
	3	$100(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.999}\text{V}_{0.001})\text{O}_3$	0.33	1.0Y	0.5Mn	2.5Si
比較例	1	$100(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.999}\text{V}_{0.001})\text{O}_3$	0.37	1.0Y	0.5Mn	2.5Si
	2	$100(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.999}\text{V}_{0.001})\text{O}_3$	0.41	1.0Y	0.5Mn	2.5Si
	3	$100(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.999}\text{V}_{0.001})\text{O}_3$	0.45	1.0Y	0.5Mn	2.5Si

この表2から明らかなように、比較例1～3の半値幅 ΔH は $0.37^\circ \sim 0.45^\circ$ であるのに対し、実施例1～3の半値幅 ΔH は $0.26^\circ \sim 0.33^\circ$ と小さく、実施例1～3は比較例1～3に比べて結晶性の高いことが分かる。

- [0088] 次いで、前記各配合物をポリビニルブチラル系バインダや有機溶剤としてのエチルアルコールと共にボールミルに投入して湿式混合し、セラミックスラリーを作製し、さらにドクターブレード法等によりセラミックスラリーに成形加工を施し、矩形状のセラミックグリーンシートを作製した。
- [0089] そして、Niを主成分とした導電性ペーストを前記セラミックグリーンシートにスクリーン印刷し、該セラミックグリーンシートの表面に導電膜を形成した。
- [0090] 次いで、導電膜が形成されたセラミックグリーンシートを所定方向に複数枚積層し、導電膜の形成されていないセラミックグリーンシートで挟持し、圧着し、所定寸法に切断してセラミック積層体を作製した。そしてこの後、窒素雰囲気下、温度 300°C で脱バインダ処理を行ない、さらに、酸素分圧が 10^{-10}MPa に制御された $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中で、温度 1250°C で2時間焼成処理を施し、内部電極が埋設されたセラミック焼結体を作製した。
- [0091] その後、 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$ 系ガラス成分を含有したCuペーストをセラミック焼結体の両端面に塗布し、窒素雰囲気下、温度 800°C で焼付処理を施し、外部電極を形成し、実施例1～3及び比較例1～3の積層セラミックコンデンサを作製した。
- [0092] 尚、各積層セラミックコンデンサは、外形寸法が、縦 0.8mm 、横 1.6mm 、厚み 0.8mm 、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは $2\mu\text{m}$ であった。また、有効誘電体セラミック層の積層枚数は150であり、1層あたりの対向電極面積は 0.9mm^2 であった。
- [0093] 次に、上記各実施例及び比較例について、TEM (Transmission Electron Microscope: 透過型電子顕微鏡) で観察された結晶粒子を、直径 2nm のプローブ径を使用してEDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: エネルギー分散型X線分析法) で分析し、添加成分の各主成分粒子への固溶率総計 (%) を求め、さらに、固溶率総計が10%以下の主成分粒子の割合 (主成分比率) を求めた。尚、結晶粒子の分析個数は、各実施例及び比較例について20個ずつとし、10点で分析してその平均値を

算出し、固溶率総計及び固溶率総計が10%以下の主成分比率を算出した。

[0094] また、自動ブリッジ式測定器を使用し、周波数1kHz、実効電圧1Vrms、温度25℃の条件で静電容量Cを測定し、静電容量Cから比誘電率 ϵ_r を算出した。

[0095] また、絶縁抵抗計を使用し、温度25℃及び125℃で20V(10kV/mm)の直流電圧を2分間印加したときの絶縁抵抗Rを測定し、静電容量Cと絶縁抵抗Rとを乗算してCR積を算出した。

[0096] 静電容量の温度特性については、EIA(米国電子工業会)で規定するX7R特性を満足する必要があることから、+25℃での静電容量を基準とした-55℃から+125℃の範囲における容量変化率($\Delta C/C_{25}$)を測定し評価した。ここで、X7R特性とは+25℃を基準とした静電容量の容量変化率 $\Delta C/C_{25}$ が-55℃~+125℃の温度範囲で±15%以内を満足する特性をいう。

[0097] また、高温負荷試験を行い、高温負荷寿命を評価した。すなわち、実施例及び比較例の試験片各100個について、温度175℃の高温下、40V(20kV/mm)の電圧を印加し、絶縁抵抗の経時変化を測定した。そして、試験開始後1000時間及び2000時間経過時に絶縁抵抗Rが200kΩ以下に低下した試験片を不良品と判断し、該不良品の個数を計数して高温負荷寿命を評価した。

[0098] 表3は各実施例1~3及び比較例1~3における各測定結果を示している。

[0099] [表3]

	固溶率総計	固溶率総計が10%以下の 主成分比率(%)	比誘電率 ϵ_r (—)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	CR積($\Omega \cdot F$)		最大容量変化率 $\Delta C/C_{25}$ (%)		高温負荷寿命	
					25°C	125°C			1000時間	2000時間
実施例	1	0.8	3490	7.8	3937	762	-11.5		0/100	0/100
	2	4.6	3318	7.4	3442	433	-11.1		0/100	0/100
	3	7.5	3145	7.1	2946	104	-10.6		0/100	0/100
比較例	1	9.5	2276	5.3	1841	20	-7.5		0/100	0/100
	2	12.8	2000	4.8	1049	1	-6.8		0/100	0/100
	3	18.2	1655	4.1	58	0	-5.9		0/100	0/100

比較例1は、固溶率総計は9.5%であるが、固溶率総計が10%以下の主成分比率が85%と低いため、比誘電率 ϵ_r が2276と低く、またCR積も25°Cで1841 $\Omega \cdot F$ 、125°Cで20 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性に劣ることが分かった。

[0100] 比較例2及び3は、固溶率総計がそれぞれ12.8%、18.2%と大きく、しかも固溶率総計が10%以下の主成分比率がそれぞれ75%、20%と低いため、比誘電率 ϵ_r もそれぞれ2000、1655と低く、またCR積も25°Cで1049 $\Omega \cdot F$ 、58 $\Omega \cdot F$ 、125°Cで1 $\Omega \cdot F$ 、0 $\Omega \cdot F$ と低く、絶縁性に劣ることが分かった。

[0101] これに対し実施例1～3は、固溶率総計がそれぞれ0.8～7.5%と10%以下であり、しかも固溶率総計が10%以下の主成分比率が90～100%と90%以上であるので、比誘電率 ϵ_r も3145～3490と2500以上の高比誘電率を有し、CR積も25°Cで2946～3937 $\Omega \cdot F$ 、125°Cで104 $\Omega \cdot F$ ～762 $\Omega \cdot F$ と高く絶縁性が良好であり、高温負荷試験では2000時間経過しても不良品は生じず、良好な信頼性を得ることができることが分かった。また静電容量の温度特性も、容量変化率($\Delta C/C_{25}$)が-10.6～-11.5%とX7R特性を満足することが分かった。

実施例 2

[0102] $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、及び WO_3 を用意し、[実施例1]と略同様の方法・手順により、表4に示すような配合モル比を有する実施例11～33の $(Ba,Ca)(Ti,X)O_3$ ($X=V, Nb, Ta, Cr, Mo$ 、及び W のうちの少なくとも1種)からなる主成分を作製し、この主成分についてXRDでX線スペクトルを計測し、半値幅 ΔH を測定した。

[0103] 次に、希土類酸化物としての La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 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 、及び Y_2O_3 を用意し、また、金属酸化物として MnO 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 を用意し、さらに、焼結助剤として SiO_2 、 Li_2O_3 、 B_2O_3 、 Dy_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Li_2O_3 の各添加成分を用意し、各添加成分が表2のような組成を有するように秤量し、その後は[実施例1]と略同様の方法・手順で、主成分にこれら添加成分を添加して湿式混合を行い、実施例11～33の配合物を得た。

[0104] 表4は実施例11～33の各配合物の主成分組成、主成分粒子の半値幅、各添加成

分種とその含有モル量を示している。

[0105] [表4]

	主成分	半値幅Δ H (°)	第1の 添加成分	第2の 添加成分	第3の 添加成分
11	100(Ba _{0.80} Ca _{0.20})(Ti _{0.996} V _{0.004})O ₃	0.28	2.OY	0.5Al	2.0Si
12	100(Ba _{0.85} Ca _{0.15})(Ti _{0.998} V _{0.002})O ₃	0.29	0.5Lu	1.5Mg	0.5(0.7Si-0.1Li-0.2B)
13	100(Ba _{0.97} Ca _{0.03})(Ti _{0.996} Nb _{0.004})O ₃	0.27	2.0Tm+0.5Er	2.5Ni	0.5Si
14	100(Ba _{0.87} Ca _{0.13})(Ti _{0.998} Nb _{0.002})O ₃	0.28	3.5Ho	3.0Fe	2.0(0.8Si-0.1Li-0.1B)
15	100(Ba _{0.94} Ca _{0.06})(Ti _{0.998} Ta _{0.002})O ₃	0.27	0.5Dy	2.0Co	4.0(0.9Si-0.1Li)
16	100(Ba _{0.92} Ca _{0.08})(Ti _{0.996} Ta _{0.004})O ₃	0.28	2.5Tb	4.0Ni	1.5(0.8Si-0.2B)
17	100(Ba _{0.90} Ca _{0.10})(Ti _{0.992} Mo _{0.008})O ₃	0.27	0.5Gd+2.5Eu	0.3Mn	2.5Si
18	100(Ba _{0.92} Ca _{0.08})(Ti _{0.995} V _{0.003} W _{0.002})O ₃	0.28	0.2Nd	3.5Fe	1.5Si
19	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.9959} Nb _{0.004} Mo _{0.0001})O ₃	0.27	1.0Pr	1.5Al+2.0Co	3.0(0.8Si-0.2Li)
20	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.994} Cr _{0.003} Mo _{0.003})O ₃	0.28	4.0Ce	0.5Co+2.5Ni	1.0(0.8Si-0.05Li-0.15B)
21	100(Ba _{0.96} Ca _{0.04})(Ti _{0.996} Ta _{0.004})O ₃	0.28	0.1Y	1.5Mg	1.0(0.8Si-0.2B)
22	100(Ba _{0.87} Ca _{0.13})(Ti _{0.995} Cr _{0.005})O ₃	0.27	1.5Er	0.1Mn	2.5(0.8Si-0.2Li)
23	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.997} V _{0.003})O ₃	0.28	1.0Ce	1.0Co	3.5Si
24	100(Ba _{0.87} Ca _{0.13})(Ti _{0.998} Mo _{0.002})O ₃	0.28	4.5Yb	5Al	4.5Si
25	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.998} Nb _{0.002})O ₃	0.29	3.5Ho	4.5Co	1.5(0.7Si-0.3Li)
26	100(Ba _{0.93} Ca _{0.07})(Ti _{0.9995} Ta _{0.0005})O ₃	0.27	1Dy+5Y	0.4Fe	0.5(0.8Si-0.2B)
27	100(Ba _{0.8} Ca _{0.2})(Ti _{0.9945} Nb _{0.0004} V _{0.0015})O ₃	0.28	0.3Nd	0.1Al+0.1Co	5(0.9Si-0.1Li)
28	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.9955} Cr _{0.0005} Ta _{0.0004})O ₃	0.28	5Ce	1.5Mg	6.5(0.8Si-0.15Li-0.05B)
29	100(Ba _{0.92} Ca _{0.08})(Ti _{0.9995} Nb _{0.0005})O ₃	0.27	6Sm	5.5Al	3.5(0.8Si-0.2Li)
30	100(Ba _{0.90} Ca _{0.10})(Ti _{0.997} Mo _{0.003})O ₃	0.27	1.3Lu	5Ni	5.5(0.75Si-0.2Li-0.05B)
31	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.995} V _{0.005})O ₃	0.27	1Tb	3Mn	5(0.85Si-0.05Li-0.1B)
32	100(Ba _{0.90} Ca _{0.10})(Ti _{0.9995} V _{0.0005})O ₃	0.29	2.5Yb	0.08Fe	2.0(0.7Si-0.2Li-0.1B)
33	100(Ba _{0.92} Ca _{0.08})(Ti _{0.998} V _{0.002})O ₃	0.27	3.0La	4.0Al	0.05Si

実施例

次いで、上記各配合物を使用し、〔実施例1〕と同様の方法・手順で実施例11～33の積層セラミックコンデンサを作製した。

[0106] 次に、実施例11～33の各積層セラミックコンデンサについて、〔実施例1〕と同様の方法・手順で固溶率総計、固溶率総計が10%以下の主成分比率、比誘電率 ϵ_r 、容量変化率 ($\Delta C / C_{25}$)、25℃及び125℃で20V (10V/mm) の直流電圧を印加したときのCR積を求め、さらに高温負荷試験を行った。

[0107] 表5はその結果を示している。

[0108] [表5]

	固溶率総計	固溶率総計が10%以下の 主成分比率(%)	比誘電率 ϵ_r (—)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	CR積 ($\Omega \cdot F$)		最大容量変化率 $\Delta C/C_{25}$ (%)	高温負荷寿命	
					25°C	125°C		1000時間	2000時間
11	4.1	100	3045	7.1	2839	338	-6.3	0/100	0/100
12	5.4	95	3236	7.1	3099	617	-8.1	0/100	0/100
13	3.2	100	3394	6.8	2735	547	-6.4	0/100	0/100
14	4.0	100	3118	7.6	2859	541	-8.4	0/100	0/100
15	3.6	95	4313	9.0	4500	827	-14.2	0/100	0/100
16	4.3	100	3316	8.0	2951	645	-12.9	0/100	0/100
17	3.8	100	3685	7.8	3804	740	-12.6	0/100	0/100
18	4.8	95	3738	9.0	3692	868	-5.2	0/100	0/100
19	3.7	100	3574	8.9	3673	1010	-6.5	0/100	0/100
20	4.2	95	3196	6.8	2567	165	-0.8	0/100	0/100
21	4.8	95	3994	8.3	4010	791	-7.8	0/100	0/100
22	4.2	100	3782	8.3	4042	497	-4.4	0/100	0/100
23	4.4	95	4260	9.2	4392	568	-11.5	0/100	0/100
24	4.6	100	3300	9.7	3101	1007	-10.4	30/100	98/100
25	5.2	90	3151	7.6	1832	48	-9.5	11/100	76/100
26	4.0	100	3043	5.0	1255	3	-9.9	41/100	100/100
27	4.5	100	3717	10.3	3737	273	-6.3	8/100	85/100
28	4.3	95	4142	10.4	4036	423	-9.0	61/100	100/100
29	3.8	95	2897	8.2	1878	277	-12.2	48/100	100/100
30	3.6	100	3975	11.8	3870	1122	-12.0	6/100	64/100
31	3.9	100	4343	11.3	4364	856	-9.0	5/100	49/100
32	3.8	100	3935	10.5	4298	1109	-14.2	15/100	85/100
33	4.8	90	2863	4.9	1985	24	-7.6	25/100	100/100

実施例

実施例11～33は、固溶率総計が3.2～5.4%と10%以下であり、固溶率総計が10%以下の主成分比率が90～100%であるので、比誘電率 ϵ_r は2863～4343と2500以上の高比誘電率を有している。また静電容量の温度特性も、容量変化率 ($\Delta C/C_{25}$) が-0.8～-14.5%とX7R特性を満足している。

- [0109] しかしながら、実施例24は、第1～第3の添加成分の添加量がいずれも主成分100モルに対し4.0モルを超えているため、高温負荷試験では1000時間で100個中30個の不良品が発生し、2000時間で100個中98個の不良品が発生した。
- [0110] また、実施例25は、第2の添加成分であるCoの添加量が主成分100モルに対し4.5モルと4.0モルを超えているため、CR積が25℃で1832 $\Omega \cdot F$ 、125℃で48 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性が悪化し、高温負荷試験では1000時間で100個中11個の不良品が発生し、2000時間で100個中76個の不良品が発生した。
- [0111] 実施例26は、第1の添加成分であるDyとYの添加量総計が主成分100モルに対し6モルと4.0モルを超えているため、CR積が25℃で1255 $\Omega \cdot F$ 、125℃で3 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性が悪化し、高温負荷試験では1000時間で100個中41個の不良品が発生し、2000時間で全数が不良品となった。
- [0112] 実施例27は、第3の添加成分であるSiを含有した焼結助剤の添加量総計が主成分100モルに対し5モルと4.0モルを超えているため、高温負荷試験では1000時間で100個中8個の不良品が発生し、2000時間で100個中85個の不良品が発生した。
- [0113] 実施例28は、第1の添加成分であるCeと第3の添加成分であるSiを含有した焼結助剤の添加量が主成分100モルに対しそれぞれ4.0モルを超えているため、高温負荷試験では1000時間で100個中61個の不良品が発生し、2000時間では全数が不良品となった。
- [0114] 実施例29は、第1の添加成分であるSmと第2の添加成分であるAlの添加量が主成分100モルに対しそれぞれ4.0モルを超えているため、高温負荷試験では1000時間で100個中48個の不良品が発生し、2000時間では全数が不良品となった。
- [0115] 実施例30は、第2の添加成分であるNiと第3の添加成分であるSiを含有した焼結助剤の添加量が主成分100モルに対しそれぞれ4.0モルを超えているため、高温

負荷試験では1000時間で100個中6個の不良品が発生し、2000時間で100個中64個の不良品が発生した。

[0116] 実施例31は、第3の添加成分であるSiを含有した焼結助剤の添加量が主成分100モルに対し5モルと4.0モルを超えているため、高温負荷試験では1000時間で100個中5個の不良品が発生し、2000時間で100個中49個の不良品が発生した。

[0117] 実施例32は、第2の添加成分であるFeの添加量が主成分100モルに対し0.08モルと0.1モル未満であるため、高温負荷試験では1000時間で100個中15個の不良品が発生し、2000時間で100個中85個の不良品が発生した。

[0118] 実施例33は、第3の添加成分であるSiを含有した焼結助剤の添加量が主成分100モルに対し0.05モルと0.1モル未満であるため、CR積が25℃で1985Ω・F、125℃で24Ω・Fと低く絶縁性が悪化し、高温負荷試験では1000時間で100個中25個の不良品が発生し、2000時間では全数が不良品となった。

[0119] 以上、実施例24～33は、高温負荷時の信頼性には劣るが、比誘電率 ϵ_r は2500以上を満足することができる。

[0120] これに対し実施例11～23は、第1～第3の添加成分の添加量も0.1～4.0モルであるので、CR積も25℃で2567～4500Ω・F、125℃でも165Ω・F～1135Ω・Fと高く絶縁性が良好であり、高温負荷試験では2000時間経過しても不良品は生じず、良好な信頼性を得ることができることが分かった。

[0121] このように固溶率総計を10%以下、固溶率総計が10%以下の主成分比率を90%以上とし、かつ第1～第3の添加成分の添加量も0.1～4.0モルとすることにより、比誘電率 ϵ_r が2500以上の高比誘電率を有し、しかも静電容量の温度特性を損なうことなく良好な絶縁性や高温負荷寿命を有する信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができることが分かった。

実施例 3

[0122] BaCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、及び Nb_2O_5 を用意し、[実施例1]と略同様の方法・手順により、表6に示すような配合モル比を有する実施例41～53の(Ba, Ca)(Ti, Nb) O_3 からなる主成分を作製し、この主成分についてXRDでX線スペクトルを計測し、半値幅 ΔH を測定した。

[0123] 次に、 Dy_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Li_2O の各添加成分を用意し、各添加成分が表6のような組成を有するように秤量し、その後は〔実施例1〕と略同様の方法・手順で、主成分にこれら添加成分を添加して湿式混合を行い、実施例41～53の配合物を得た。

[0124] 表6は実施例41～53の各配合物の主成分組成、主成分粒子の半値幅、各添加成分種とその含有モル量を示している。

[0125] [表6]

	主成分	半値幅 ΔH (°)	第1の 添加成分	第2の 添加成分	第3の 添加成分
41	100(Ba _{0.98} Ca _{0.02})(Ti _{0.9999} Nb _{0.0001})O ₃	0.28	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
42	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.997} Nb _{0.003})O ₃	0.28	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
43	100(Ba _{0.80} Ca _{0.20})(Ti _{0.995} Nb _{0.005})O ₃	0.29	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
44	100(Ba _{0.82} Ca _{0.18})(Ti _{0.9995} Nb _{0.0005})O ₃	0.27	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
45	100(Ba _{0.97} Ca _{0.03})(Ti _{0.996} Nb _{0.004})O ₃	0.28	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
46	100(Ba _{0.96} Ca _{0.04})(Ti _{0.9996} Nb _{0.0004})O ₃	0.28	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
47	100(Ba _{0.85} Ca _{0.15})(Ti _{0.9997} Nb _{0.0003})O ₃	0.28	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
48	100(Ba _{0.9} Ca _{0.1})(Ti _{0.9998} Nb _{0.0002})O ₃	0.29	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
49	100(Ba _{0.99} Ca _{0.01})(Ti _{0.999} Nb _{0.001})O ₃	0.28	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
50	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	0.27	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
51	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.99} Nb _{0.01})O ₃	0.28	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
52	100(Ba _{0.75} Ca _{0.25})(Ti _{0.999} Nb _{0.001})O ₃	0.29	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)
53	100Ba(Ti _{0.999} Nb _{0.001})O ₃	0.27	0.5Dy	1.5Mg	3.5(0.9Si-0.1Li)

実施例

次いで、上記各配合物を使用し、〔実施例1〕と同様の方法・手順で実施例41～53の積層セラミックコンデンサを作製した。

[0126] 次に、実施例41～53の積層セラミックコンデンサについて、〔実施例1〕と同様の方法・手順で固溶率総計、固溶率総計が10%以下の主成分比率、比誘電率 ϵ_r 、容量

変化率($\Delta C / C_{25}$)、25℃及び125℃で20V(10V/mm)の直流電圧を印加したときのCR積を求め、さらに高温負荷試験を行った。

[0127] 表7はその結果を示している。

[0128] [表7]

	固溶率総計	固溶率総計が10%以下の 主成分比率(%)	比誘電率 ϵ_r (—)	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	CR積($\Omega \cdot F$)		最大容量変化率 $\Delta C/C_{25}$ (%)	高温負荷寿命	
					25°C	125°C		1000時間	2000時間
41	4.3	100	3915	9.0	4127	743	-13.5	0/100	0/100
42	4.3	95	3720	8.9	3824	622	-9.6	0/100	0/100
43	4.9	100	2875	8.1	2818	429	-6.3	0/100	0/100
44	3.5	95	3030	8.2	3119	589	-11.3	0/100	0/100
45	4.3	95	3820	8.9	3909	608	-8.1	0/100	0/100
46	3.9	100	3804	8.9	4002	725	-12.9	0/100	0/100
47	4.2	95	3199	8.4	3323	630	-13.0	0/100	0/100
48	4.4	100	3475	8.6	3632	673	-14.4	0/100	0/100
49	4.1	95	4015	4.1	4212	729	-14.1	0/100	19/100
50	4.0	95	3750	8.9	3942	717	-15.8	0/100	73/100
51	4.5	100	3650	8.8	2150	2	-6.4	0/100	5/100
52	5.1	90	2640	7.9	2342	10	-8.4	0/100	40/100
53	3.8	100	4025	4.1	4251	761	-14.5	0/100	32/100

実施例

実施例41～53は、固溶率総計が3.5～5.1%と10%以下であり、その主成分比

率も90～100%であるので、比誘電率 ϵ_r も2640～4015と2500以上の高比誘電率を有している。

- [0129] しかしながら、実施例49は、Aサイト中のCaの配合モル比が0.01と少ないため、高温負荷試験は1000時間では不良品が発生しなかったが2000時間で100個中19個の不良品が発生した。
- [0130] 実施例50は、Bサイト中にV、Nb等の元素Xが固溶していないため、最大容量変化率 $\Delta C / C_{25}$ が-15.8%と-15%を超えて負側に偏位し、したがってX7R特性を充足しなくなり、また、高温負荷試験では2000時間で100個中73個の不良品が発生した。
- [0131] 実施例51は、Bサイト中のNbの配合モル比が0.01と多いため、CR積が25℃で2150 $\Omega \cdot F$ 、125℃で2 $\Omega \cdot F$ と低く絶縁性に劣り、また、高温負荷試験では2000時間で100個中5個の不良品が発生し、信頼性に劣ることが分かった。
- [0132] 実施例52は、Aサイト中のCaの配合モル比が0.25と多いため、CR積が25℃で342 $\Omega \cdot F$ 、125℃で10 $\Omega \cdot F$ と小さく絶縁性に劣り、また、高温負荷試験では2000時間で100個中40個の不良品が発生し、信頼性に劣ることが分かった。
- [0133] 実施例53は、Aサイト中にCaが含有されていないため、高温負荷試験は1000時間では不良品が発生しなかったが2000時間で100個中32個の不良品が発生した。
- [0134] これに対し実施例41～48は、Caの配合モル比が0.02～0.20であり、Nb(元素X)の配合モル比が0.0001～0.005であるので、CR積も25℃で2818～4127 $\Omega \cdot F$ 、125℃で429 $\Omega \cdot F$ ～743 $\Omega \cdot F$ と高く絶縁性が良好であり、高温負荷試験では2000時間経過しても不良品は生じず、良好な信頼性を得ることができることが分かった。また静電容量の温度特性も、容量変化率($\Delta C / C_{25}$)が-6.3～-14.4%とX7R特性を満足することが分かった。
- [0135] このように固溶率総計を10%以下、固溶率総計が10%以下の主成分比率を90%以上とし、かつAサイト中のCaの配合モル比を0～0.20とし、Bサイト中の元素Xの配合モル比を0.0001～0.005とすることにより、比誘電率 ϵ_r が2500以上の高比誘電率を有し、しかも静電容量の温度特性を損なうことなく良好な絶縁性や1000時

間以上の高温負荷寿命を有する信頼性の優れた積層セラミックコンデンサを得ることができた。また、Caの配合モル比を0.02～0.20とすることにより、2000時間以上の高温負荷寿命を得ることができることも分かった。

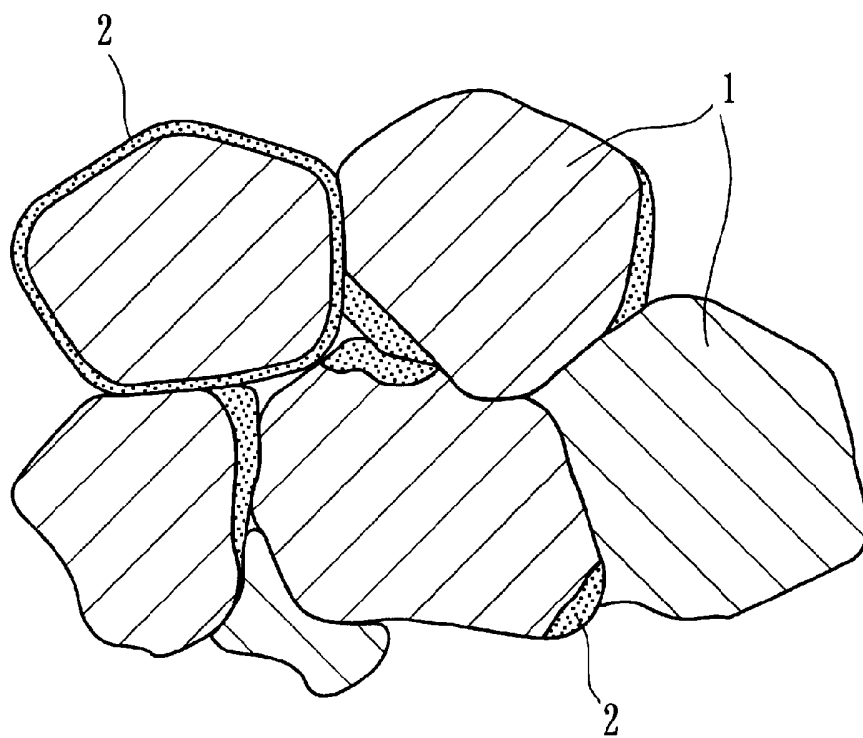
請求の範囲

- [1] $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ (ただし、XはV、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWの中から選択された少なくとも1種の元素を示す)を主成分とし、少なくとも第1～第3の添加成分に分類された複数種の添加成分が含有され、
- 前記第1の添加成分が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYの中から選択された少なくとも1種を含むと共に、前記第2の添加成分が、Mn、Ni、Fe、Co、Mg及びAlの中から選択された少なくとも1種を含み、さらに第3の添加成分が少なくともSiを含有した焼結助剤からなり、
- 主成分粒子のうちの90%以上の主成分粒子は、前記第1～第3の添加成分の前記主成分粒子への固溶状態を示す固溶率の総計が断面積比で10%以下であることを特徴とする誘電体セラミック。
- [2] 前記第1～第3の添加成分の含有量は、前記主成分100モルに対し、各々0.1～4.0モルであり、
- かつ、前記(Ba, Ca)中の前記Caの配合モル比 x が $0 \leq x \leq 0.20$ であり、
- 前記(Ti, X)中の前記元素Xの配合モル比 y が $0.0001 \leq y \leq 0.005$ であることを特徴とする請求項1記載の誘電体セラミック。
- [3] 前記配合モル比 x は、 $0.02 \leq x \leq 0.20$ であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の誘電体セラミック。
- [4] Ba化合物、Ca化合物、Ti化合物、及びV、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWの中から選択された少なくとも1種の元素Xを含有したX化合物を混合して反応させ、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{X})\text{O}_3$ で表される主成分を作製する主成分作製工程と、
- La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYの中から選択された少なくとも1種を含む第1の添加成分を含有した化合物と、Mn、Ni、Fe、Cr、Mg及びAlの中から選択された少なくとも1種を含む第2の添加成分を含有した化合物と、少なくともSiを含む第3の添加成分を含有した化合物とを前記主成分に添加して混合し、配合物を作製する配合物作製工程と、
- 前記配合物に焼成処理を施してセラミック焼結体を作製するセラミック焼結体作製工程と、

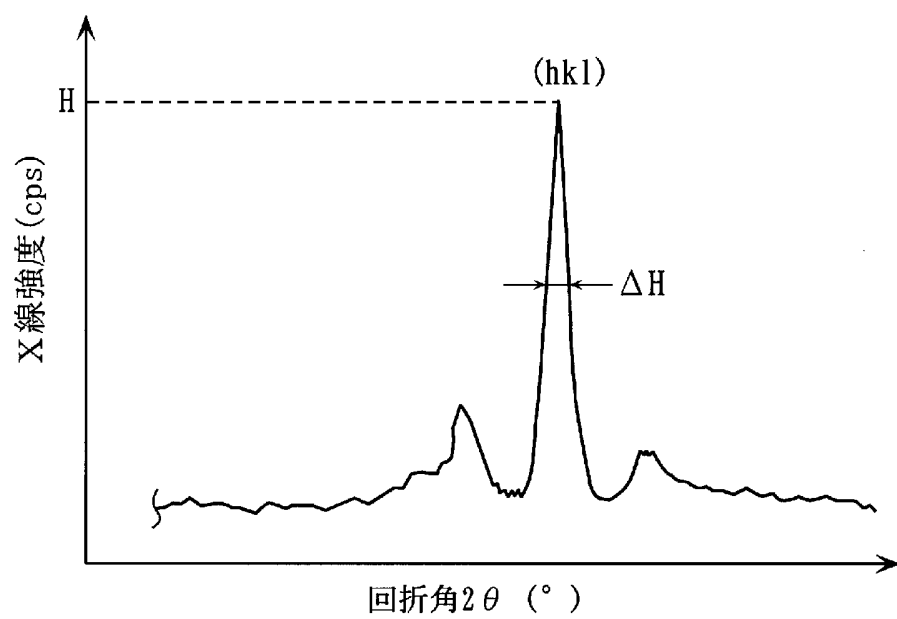
を含むことを特徴とする誘電体セラミックの製造方法。

- [5] 複数の誘電体層を積層したセラミック積層体からなるセラミック焼結体と、該セラミック焼結体の内部に並列状に埋設された複数の内部電極と、前記セラミック焼結体の外表面に形成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、
前記セラミック焼結体が、請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の誘電体セラミックで形成されていることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。
- [6] 前記内部電極が、卑金属材料を含有していることを特徴とする請求項5記載の積層セラミックコンデンサ。
- [7] 前記外部電極が、卑金属材料を含有していることを特徴とする請求項5又は請求項6記載の積層セラミックコンデンサ。

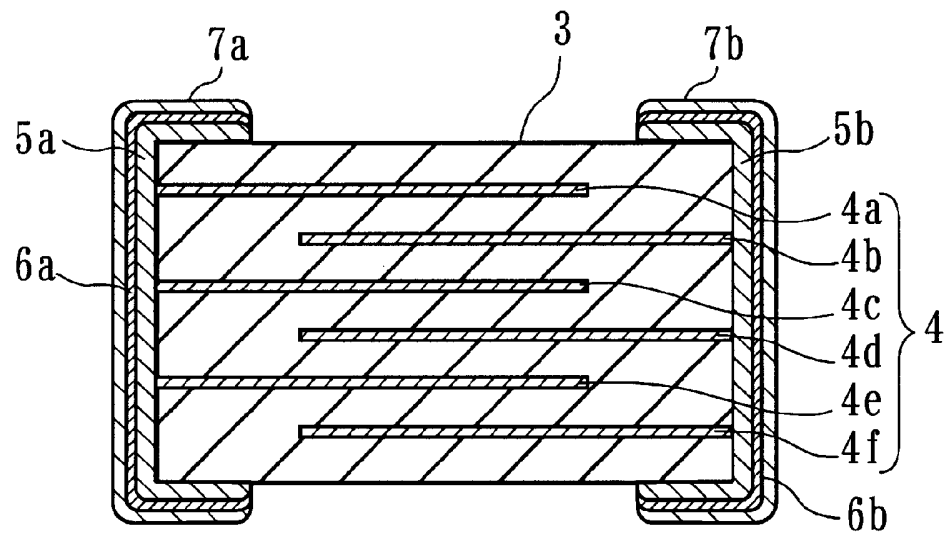
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C04B35/468, H01B3/12, H01G4/12 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) Int.Cl. ⁷ C04B35/00-35/64 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 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	JP 2004-224653 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 12 August, 2004 (12.08.04), Claims 1, 3 to 5, 7 to 9 & US 2004/0145856 A1 Claims 1 to 20	1-7
Y	JP 2003-176180 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 June, 2003 (24.06.03), Claim 3 & US 2003/0113446 A1 Claim 3	1-7
Y	JP 10-330160 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Par. No. [0002] (Family: none)	1-7
☒ 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 27 September, 2005 (27.09.05)		Date of mailing of the international search report 18 October, 2005 (18.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011827

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 2004-262717 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 September, 2004 (24.09.04), Claims 1 to 9 & US 2004/0176239 A1 Claims 1 to 20	1-7
A	JP 2004-155649 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 June, 2004 (03.06.04), Claims 1 to 6 & WO 2004/035503 A1 Claims 1 to 6	1-7
A	JP 2004-189588 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims 1 to 8 & US 2004/0105214 A1 Claims 1 to 20	1-7
A	JP 2004-217520 A (TDK Corp.), 05 August, 2004 (05.08.04), Claims 1 to 8 & WO 2004/051147 A1 Claims 1 to 13 & US 6485672 B1 & EP 1096518 A1	1-7
A	JP 2004-055727 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-7
A	JP 2002-080276 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims 1 to 20 & US 2002/0016249 A1 Claims 1 to 14	1-7
A	JP 2002-201065 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims 1 to 6 & US 6620753 B2 Claims 1 to 20 & GB 2369354 A	1-7
A	JP 2004-214539 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), Claims 1 to 5 & US 2004/0169967 A1 Claims 1 to 20	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011827

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 58-142704 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 August, 1983 (24.08.83), Claim 1 & US 4616289 A Claim 1 & EP 0104257 A1 & WO 1983/002270 A1	1-7
A	JP 58-009877 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 January, 1983 (20.01.83), Claim 1 & US 4558020 A Claim 1 & EP 0086840 A1 & WO 1983/000145 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/468, H01B 3/12, H01G 4/12

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. ⁷ C04B 35/00-35/64

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 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005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	J P 2004-224653 A (株式会社村田製作所) 2004. 08. 12, 【請求項1】, 【請求項3】 - 【請求項5】, 【請求項7】 - 【請求項9】 & US 2004/0145856 A1, Claim 1-20	1-7
Y	J P 2003-176180 A (株式会社村田製作所) 2003. 06. 24, 【請求項3】 & US 2003/0113446 A1, Claim 3	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

27. 09. 2005

国際調査報告の発送日

18.10.2005

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)
 新居田 知生

4 T 3552

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

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
Y	JP 10-330160 A (太陽誘電株式会社) 1998. 12. 1 5, 【0002】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-262717 A (株式会社村田製作所) 2004. 0 9. 24, 【請求項1】 - 【請求項9】 & US 2004/01762 39 A1, Claim1-20	1-7
A	JP 2004-155649 A (株式会社村田製作所) 2004. 0 6. 03, 【請求項1】 - 【請求項6】 & WO 2004/03550 3 A1, 請求の範囲1-6	1-7
A	JP 2004-189588 A (株式会社村田製作所) 2004. 0 7. 08, 【請求項1】 - 【請求項8】 & US 2004/01052 14 A1, Claim1-20	1-7
A	JP 2004-217520 A (TDK株式会社) 2004. 08. 0 5, 【請求項1】 - 【請求項8】 & WO 2004/051147 A 1, 請求の範囲1-13 & US 6485672 B1 & EP 1 096518 A1	1-7
A	JP 2004-055727 A (株式会社村田製作所) 2004. 0 2. 19, 【請求項1】 - 【請求項6】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-080276 A (太陽誘電株式会社) 2002. 03. 19, 【請求項1】 - 【請求項20】 & US 2002/001624 9 A1, Claim1-14	1-7
A	JP 2002-201065 A (株式会社村田製作所) 2002. 0 7. 16, 【請求項1】 - 【請求項6】 & US 6620753 B 2, Claim1-20 & GB 2369354 A	1-7
A	JP 2004-214539 A (株式会社村田製作所) 2004. 0 7. 29, 【請求項1】 - 【請求項5】 & US 2004/01699 67 A1, Claim1-20	1-7
A	JP 58-142704 A (松下電器産業株式会社) 1983. 08. 24, 特許請求の範囲1 & US 4616289 A, Claim1 & EP 0104257 A1 & WO 1983/002270 A 1	1-7
A	JP 58-009877 A (松下電器産業株式会社) 1983. 01. 20, 特許請求の範囲1 & US 4558020 A, Claim1 & EP 0086840 A1 & WO 1983/000145 A 1	1-7