

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



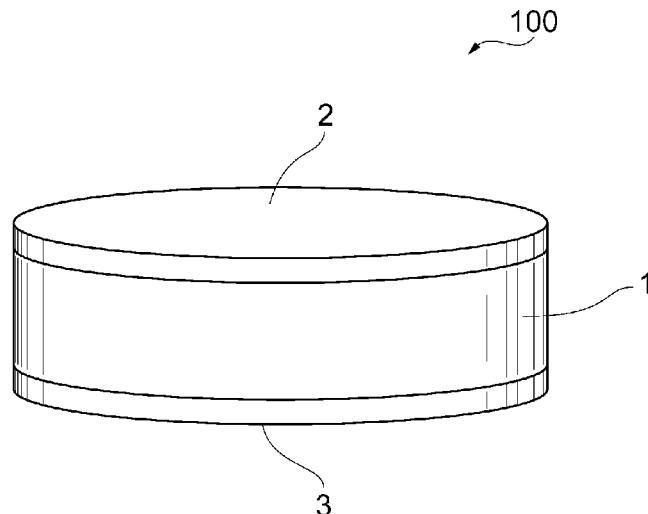
(10) 国際公開番号

WO 2014/156301 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/475 (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/JP2014/052479
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 4 日(04.02.2014)
- (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 2013-066572 2013 年 3 月 27 日(27.03.2013) JP
- (71) 出願人: T D K 株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目 9 番 1
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田内 剛士(TAUCHI Goushi); 〒1080023
東京都港区芝浦三丁目 9 番 1 号 T D K 株式会
社内 Tokyo (JP). 井村 友哉(IMURA Tomoya); 〒
1080023 東京都港区芝浦三丁目 9 番 1 号 T D
K 株式会社内 Tokyo (JP). 古川 正仁(FUR-
UKAWA Masahito); 〒1080023 東京都港区芝浦三
丁目 9 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (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, KE, KG, 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, 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, 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, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND DIELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 誘電体磁器組成物、および誘電体素子



(57) Abstract: [Problem] To provide: a dielectric ceramic composition which has a high dielectric constant of 3000 or more under a high temperature of 150°C or more and which has a practically sufficient relative dielectric constant at a dc applied electric field of 2V/μm; and a dielectric element using the dielectric ceramic composition. [Solution] A dielectric ceramic composition which is a composite oxide represented by formula (1). $\{[(\text{Bi}_s\text{Na}_t)_a(\text{Bi}_u\text{K}_v)_b\text{Ba}_c]_{1-a}\text{Na}_d\}_x\text{Ti}_{1-a}\text{Nb}_d\text{O}_3 \dots (1)$ [In the formula (1), a, b, c, d, s, t, u, v and x are each a number that satisfies the following formulas.] $0.20 \leq a < 0.95$ $0.00 < b \leq 0.50$ $b < (1.20 - a)/2$ when $0.20 < a < 0.70$ $0.05 \leq c < 0.60$ $c > (0.80 - a)/2$ when $0.20 < a < 0.70$ $a + b + c = 1$ $0.02 \leq d < 0.10$ $0.90 \leq s + u \leq 1.00$ $0.45 \leq t \leq 0.50$ $0.45 \leq v \leq 0.50$ $0.95 \leq x \leq 1.05$

(57) 要約: 【課題】 150°C以上の高温下において3000以上の高い誘電率を有し、さらに直流印加電界2V/μmにおける比誘電率が実用上十分大きい誘電体磁器組成物と、その誘電体磁器組成物を用いた誘電体素子を提供すること。

[続葉有]

WO 2014/156301 A1



【解決手段】下記式（１）で表される複合酸化物である誘電体磁器組成物。 $\{[(Bi_sNa_t)_a(Bi_uK_v)_bBa_c]_{1-d}Na_d\}_xTi_{1-d}Nb_dO_3 \cdots (1)$ [式（１）中、 a 、 b 、 c 、 d 、 s 、 t 、 u 、 v 及び x は、それぞれ、下記式を満たす数である。] $0.20 \leq a < 0.95$ $0.00 < b \leq 0.50$ $0.20 < a < 0.70$ のとき、 $b < (1.20 - a) / 2$ $0.05 \leq c < 0.60$ $0.20 < a < 0.70$ のとき、 $c > (0.80 - a) / 2$ $a + b + c = 1$ $0.02 \leq d < 0.10$ $0.90 \leq s + u \leq 1.00$ $0.45 \leq t \leq 0.50$ $0.45 \leq v \leq 0.50$ $0.95 \leq x \leq 1.05$

明 細 書

発明の名称：誘電体磁器組成物、および誘電体素子

技術分野

[0001] 本発明は、誘電体磁器組成物およびこれを用いた電子部品に係り、さらに詳しくは、比較的定格電圧が高い中高圧用途に好適に用いられる誘電体磁器組成物および誘電体素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子回路の高密度化に伴う電子部品の小型化に対する要求は高く、積層セラミックコンデンサの小型・大容量化が急速に進むとともに、用途も拡大し、要求される特性は様々である。

[0003] 例えば、ECM（エンジンエレクトリックコンピュータモジュール）、燃料噴射装置、電子制御スロットル、インバータ、コンバータ、HIDヘッドランプユニット、ハイブリッドエンジンのバッテリーコントロールユニット、デジタルスチールカメラ等の機器に用いられる定格電圧が100Vを超えるような中高圧用コンデンサには、高い電界強度下において高い静電容量が要求される。

[0004] しかしながら、従来の誘電体セラミック組成物は、例えば1V/ μm 程度の低電界強度の直流電圧下で使用されることを前提に設計されていたので、用いられる積層セラミックコンデンサの薄層化が進んで、高い電界強度下で使用されると、印加直流電界に対する静電容量の変化率（以下DCバイアス変化率）が大きくなり、実効容量が低下するという問題があった。

[0005] DCバイアス変化率が大きいと、積層セラミックコンデンサの実効容量が低下してしまい、設計の段階で必要としていた静電容量を満たさなくなるため、それが用いられている電子機器の動作が不安定になり、延いては動作しなくなるという不具合が発生することが懸念される。

[0006] また、このような積層セラミックコンデンサを中高圧用コンデンサとして用いる場合、電子部品の高密度の実装により生じる発熱や、自動車用電子部

品に代表される過酷な使用環境が問題となるため、印加直流電圧（DCバイアス）が印可された状態で、150℃以上の高温下においても高い静電容量を得ることが望まれるようになってきている。

[0007] したがって、高電界下での利用を目的としたコンデンサにはDCバイアス変化率が小さい、つまり高電界印加時の比誘電率が実用上十分大きく、150℃以上の高温下においても高い比誘電率を有する誘電体磁器組成物を用いることが望ましい。なお、ここで言う高電界とはたとえば $2\text{ V}/\mu\text{m}$ の電界強度、高い比誘電率とは例えば2000を指す。

[0008] このような課題を解決するべく、下記の特許文献1では、金属元素として少なくともSr、Ba、Pb、Bi、Tiを含有し、これらの金属元素の原子比による組成式を $(\text{Sr}^{1-v-w-x-y}\text{Ba}^v\text{Ca}^w\text{Pb}^x\text{Bi}^y)\text{Ti}_z\text{O}_3 + a$ と表した時、前記v、w、x、yおよびzが

$$0.01 \leq v \leq 0.05$$

$$0 \leq w \leq 0.20$$

$$0.05 \leq x \leq 0.20$$

$$0.01 \leq y \leq 0.30$$

$$1.00 \leq z \leq 1.20$$

$$v + w + x + y \leq 0.50$$

aは過剰酸素量を満足するものを主成分とし、この主成分100重量部に対して、LiおよびBのうち少なくとも1種を含有するガラス成分を0.1～10.0重量部の割合で含有し、かつペロブスカイト型結晶相を主結晶相とする誘電体磁器組成物が開示されている。

[0009] しかしながら、特許文献1に示すような誘電体磁器組成物は、 $2\text{ V}/\mu\text{m}$ のDCバイアス印加による比誘電率の変化率が-10%以内と良好であるが、比誘電率が1500程度と比較的小さいことが問題となっていた。また、85℃までの温度変化率しか記載されておらず、高温での使用を目的としていない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平 1 1－2 1 9 8 4 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、比較的定格電圧が高い中高压用途に好適に用いられ、150℃以上の高温下において3000以上の高い誘電率を有し、さらに直流印加電界2V/μmにおける比誘電率が実用上十分大きい誘電体磁器組成物と、その誘電体磁器組成物を用いた誘電体素子を提供することである

課題を解決するための手段

[0012] 上記目的を達成するため、本発明は、下記式(1)で表される複合酸化物である誘電体磁器組成物を提供する。

[0013] $\{[(\text{Bi}_s\text{Na}_t)_a(\text{Bi}_u\text{K}_v)_b\text{Ba}_c]_{1-d}\text{A}_d\}_x\text{Ti}_{1-d}\text{Nb}_d\text{O}_3\cdots(1)$

式(1)中、AはLi、Na、Kから選ばれる少なくとも一種の元素を示す。a、b、c、d、s、t、u、v及びxは、それぞれ、下記式を満たす数である。

[0014] $0.20 \leq a < 0.95$
 $0.00 < b \leq 0.50$
 $0.20 < a < 0.70$ のとき、 $b < (1.20 - a) / 2$
 $0.05 \leq c < 0.60$
 $0.20 < a < 0.70$ のとき、 $c > (0.80 - a) / 2$
 $a + b + c = 1$
 $0.02 \leq d < 0.10$
 $0.90 \leq s + u \leq 1.00$
 $0.45 \leq t \leq 0.50$
 $0.45 \leq v \leq 0.50$

$$0.95 \leq x \leq 1.05$$

[0015] 本発明の誘電体磁器組成物は、上記構成を有することにより、150℃以上の高温度下において3000以上の高い誘電率を有し、さらに直流印加電界2 V/μmにおける比誘電率が2000以上と高い比誘電率を得られる。

[0016] また、本発明は、上記誘電体磁器組成物を備える誘電体素子を提供する。

[0017] このような誘電体素子は上記誘電体磁器組成物を備えるため、高電界を印加した場合に大きな誘電率を必要とする、例えば高電界印加回路に使用される回路保護用などのコンデンサに有用である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、比較的に定格電圧が高い中高圧用途に好適に用いられ、150℃以上の高温度下において3000以上の高い誘電率を有し、さらに直流印加電界2 V/μmにおける比誘電率が実用上十分大きい誘電体磁器組成物と、その誘電体磁器組成物を用いた誘電体素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係る誘電体素子の好適な一実施形態である。

[図2]本発明に係る誘電体素子の別の実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、場合により図面を参照して、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、各図面において、同一または同等の要素には同一の符号を付与し、重複する説明を省略する。

[0021] 図1は本発明に係る誘電体素子の好適な一実施形態である。図1に示す誘電体素子100は、円盤状の誘電体1と、この誘電体1の両面に形成された一対の電極2および3を備えたコンデンサを形成している。

[0022] 誘電体1は、下記式(1)で示される誘電体磁器組成物で形成される。

[0023] $\{ [(Bi_sNa_t)_a (Bi_uK_v)_b Ba_c]_{1-d} A_d \}_x Ti_{1-d} Nb_d O_3$
 ... (1)

[0024] 式(1)中、AはLi、Na、Kから選ばれる少なくとも一種の元素を示す。a、b、c、d、s、t、u、v及びxは、それぞれ、下記式を満たす数である。

[0025] $0.20 \leq a < 0.95$
 $0.00 < b \leq 0.50$
 $0.20 < a < 0.70$ のとき、 $b < (1.20 - a) / 2$
 $0.05 \leq c < 0.60$
 $0.20 < a < 0.70$ のとき、 $c > (0.80 - a) / 2$
 $a + b + c = 1$
 $0.02 \leq d < 0.10$
 $0.90 \leq s + u \leq 1.00$
 $0.45 \leq t \leq 0.50$
 $0.45 \leq v \leq 0.50$
 $0.95 \leq x \leq 1.05$

[0026] このような誘電体磁器組成物は、上記構成を有することにより、高電界を印加した場合でも大きな比誘電率を得られる。

[0027] 本発明の誘電体磁器は強誘電体組成物の組み合わせであり、この特定の組み合わせを有することにより150℃における比誘電率が3000以上でDCバイアス特性が良好な誘電体磁器組成物を得られる。

[0028] a、b、cが上記範囲をはずれると、150℃における比誘電率が3000未満となってしまったり、DCバイアス特性が悪くなってしまうたり、耐電圧が低くなってしまうため好ましくない。

[0029] dが0.02未満ではDCバイアス特性が悪くなってしまう、0.10以上では150℃における誘電率が3000未満になってしまうため好ましくない。

[0030] s + u、t、vが上記範囲を外れると欠陥が生成されたり、十分な焼結密度が得られず、電荷のリークが生じたり、耐電圧が低くなってしまうため好

ましくない。

[0031] x が 0.95 未満又は 1.05 を超えると十分な焼結密度を得られず、絶縁抵抗が低くなるため、高電界を印加して使用することは困難になる。

[0032] 誘電体磁器組成物として実用に十分な誘電率が得られる等の観点から、式(1)で表される複合酸化物の含有量は、誘電体磁器組成物全体を基準として、90質量%以上であることが好ましく、作製プロセス上混入する可能性があるP、Zrなどの不純物を含んでいても良い。

[0033] ここで、誘電体磁器組成物の組成は、例えば、蛍光X線分析やICP発光分光分析で測定することができる。

[0034] 上記誘電体磁器組成物の相対密度は、95%以上の相対密度を有することが好ましい。ここで、本明細書において、相対密度とは、理論密度に対する、密度の実測値をいう。なお、理論密度は、X線回折によって求めた格子定数と、完全結晶を仮定して求めた量論比により計算される。誘電体磁器組成物の相対密度は、例えば、アルキメデス法によって測定することができる。ここで、誘電体磁器組成物の相対密度は、焼成温度や焼成時間を変えることによって調整することができる。

[0035] 次に、図1に示す誘電体素子の製造方法の一例について以下に説明する。

[0036] まず、誘電体1の出発原料として、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸カリウム(K_2CO_3)、炭酸バリウム(BaCO_3)、酸化チタン(TiO_2)及び酸化ニオブ(Nb_2O_5)等の粉末を準備する。

[0037] そして、本焼成後の誘電体磁器組成物(焼結体)が、本実施形態に係る誘電体磁器組成物の組成を満たすものとなるように、上記粉末原料を秤量する。

[0038] 次に、秤量した各原料粉末を、ボールミル等により湿式混合する。そして、湿式混合により得られた混合物を仮焼することにより仮焼物を得る。ここで、仮焼は、通常空气中で施される。また、仮焼温度は700~900℃であることが好ましく、仮焼時間は1~10時間が好ましい。

- [0039] 得られた仮焼物を、ボールミル等で湿式粉碎した後、これを乾燥させることにより、仮焼物粉体を得る。次いで、得られた仮焼物粉体に少量の結合剤を添加し、プレス成形することにより、成形体を得る。ここで、成形圧力は $5 \text{ t} / \text{cm}^2$ 程度であることが好ましい。成形体の形状に特に制限はなく、例えば、平面寸法 $\Phi 17 \text{ mm}$ 、厚さ 1 mm 程度の円板状成形体とすることができる。
- [0040] そして、得られた成形体を焼成することにより誘電体磁器組成物試料を得る。ここで、焼成は、通常空气中で施される。また、焼成温度は $950 \sim 1300^\circ\text{C}$ であることが好ましく、焼成時間は $2 \sim 10$ 時間であることが好ましい。
- [0041] 次いで、得られた誘電体磁器組成物試料の両面に、銀等の金属電極を形成する。電極の形成は蒸着、スパッタリング、焼付け、無電解めっき等の方法による。
- [0042] 図2は本発明に係る誘電体素子の別の実施形態を示す断面図である。図2に示す積層型誘電体素子200は、直方体状の積層体5と、この積層体5の対向する端面にそれぞれ形成された一对の端子電極11A、11Bとを備えている。
- [0043] 積層体5は、誘電体層7を介して内部電極層（電極層）6A、6Bを交互に積層してなる素体8と、この素体8をその積層方向の両端面側（図中上下方向）から挟み込むように設けられた一对の保護層9及び10とから構成される。素体8においては、誘電体層7と内部電極層6A、6Bとが交互に積層されている。
- [0044] 誘電体層7は、本発明に係る誘電体磁器組成物からなる層である。
- [0045] 誘電体層7の1層当たりの厚さは、任意に設定することができるが、例えば $1 \sim 100 \mu\text{m}$ にすることができる。
- [0046] 内部電極層6A、6Bはそれぞれ平行となるように設けられている。内部電極層6Aは、一方の端部が積層体5における端子電極11Aが形成された端面に露出するように形成されている。また、内部電極層6Bは、一方の端

部が積層体 5 における端子電極 11B が形成された端面に露出するように形成されている。さらに、内部電極層 6A と内部電極層 6B とは、これらの大部分が積層方向に重なり合うように配置されている。

[0047] 内部電極層 6A、6B の材質としては、例えば、Au、Pt 若しくは Ag 等の金属が用いられる。

[0048] 端子電極 11A、11B は、これらが設けられている積層体 5 の端面において、当該端面に露出している内部電極層 6A、6B の端部とそれぞれ接している。これにより、端子電極 11A、11B は、内部電極層 6A、6B とそれぞれ電氣的に接続される。この端子電極 11A、11B は、Ag、Au、Cu 等を主成分とする導電材料から構成することができる。端子電極 11A、11B の厚さは、用途や積層型誘電素子のサイズ等によって適宜設定されるが、例えば 10～50 μm にすることができる。

[0049] 以上、本実施形態の誘電体磁器組成物および誘電体素子について説明したが、当該誘電体磁器組成物は、150℃以上の高温でも高い比誘電率を有し、また高電界を印加した時の DC バイアス特性が良好であるため、例えば、比較的定格電圧が高い中高圧コンデンサに好適に用いることができる。

[0050] また、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記誘電体素子において、誘電体磁器組成物以外の構成として、公知のものを用いることもできる。また、例えば、上記誘電体素子の製造において、当該仮焼物粉体を水熱合成法等により製造することもできる。また、前駆体として ($\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 、($\text{BiK})\text{TiO}_3$ 、 BaTiO_3 、および NaNbO_3 を作製し、混合、焼結することもできる。

実施例

[0051] 以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0052] (実施例 1～35、比較例 1～23)

誘電体磁器組成物を作製するため、出発原料として、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、炭

酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸バリウム (BaCO_3)、酸化チタン (TiO_2) 及び酸化ニオブ (Nb_2O_5) の粉末を準備した。実施例 5 については上記に加えさらに炭酸リチウム (Li_2CO_3) の粉末も準備した。実施例 6 および実施例 7 については上記に加えさらに炭酸カリウム (K_2CO_3) の粉末も準備した。

[0053] 本焼成後の誘電体磁器組成物（焼結体）が、表 1 の組成を満たすものとなるように、上記粉末原料を秤量した。なお、ここで、表 1 中の a、b、c、d、s + u、t、v 及び x は、それぞれ下記式 (1) における a、b、c、d、s + u、t、v 及び x の数値を示す。実施例 5 ～ 7 以外の実施例および比較例については、A 成分が Na であり、実施例 5 は A 成分が Li、実施例 6 は K、実施例 7 は Na および K となる。

[0054] $\{[(\text{Bi}_s\text{Na}_t)_a(\text{Bi}_u\text{K}_v)_b\text{Ba}_c]_{1-d}\text{A}_d\}_x\text{Ti}_{1-d}\text{Nb}_d\text{O}_3 \cdots (1)$

[0055] 次に、秤量した各原料粉末を、ボールミルにより湿式混合した後、得られた混合物を、空気中において 850°C で 2 時間仮焼して仮焼物を得た。そして、得られた仮焼物をボールミルで湿式粉砕して、仮焼物粉体を得た。次いで、仮焼物粉体に少量の結合剤を添加し、約 5 t/cm^2 の圧力で成形し、平面寸法 $\Phi 17\text{ mm}$ 、厚さ 1 mm 程度の円板状成形体を得た。

[0056] 次に、得られた成形体を空気中において、焼成温度 $950 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、焼成時間 $2 \sim 10$ 時間の範囲で、相対密度 95% となる条件で焼成して、誘電体磁器組成物試料を得た。得られた誘電磁器試料について密度測定を行ったところ、すべての試料の密度が、理論密度に対し 95% 以上であった。

[0057] 得られた誘電体磁器組成物試料の組成を分析したところ、秤量した組成比と等しかった。

[0058] 得られた誘電体磁器組成物試料の両面に Ag 電極を蒸着し、誘電体素子を作製した。

[0059] 得られた各誘電体素子の $2\text{ V}/\mu\text{m}$ 直流印加電界下での比誘電率測定を実施した。

[0060] 室温および150℃での比誘電率、さらに150℃かつ2V/μm直流印加電界下での比誘電率を表1に示す。また、表中の棒線部は測定時に電荷がリークしてしまい、値が得られなかったことを示す。また、表中の耐電圧試験の項で、絶縁破壊しなかったものは○、絶縁破壊したものは×で示した。150℃での比誘電率が3000以上、かつ2V/μmの直流印加電界下での比誘電率が2000以上であるものを良好と判断した。

[表1]

	a	b	c	d	x	s+u	t	v	A	ε (0V/ μ m)		ε (2V/ μ m)		耐電圧試験
										25°C	150°C	150°C	5V/ μ m	
比較例1	0.60	0.10	0.30	0.01	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1352	4201	1809		○
比較例2	0.60	0.30	0.10	0.01	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1405	4409	1874		○
実施例1	0.33	0.33	0.33	0.02	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1224	3157	3043		○
実施例2	0.60	0.10	0.30	0.02	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1222	3760	4037		○
実施例3	0.20	0.40	0.40	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	776	3616	3197		○
比較例3	0.20	0.60	0.20	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1082	2841	1911		○
実施例4	0.33	0.33	0.33	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	858	3064	3243		○
実施例5	0.33	0.33	0.33	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Li	1384	3082	3093		○
実施例6	0.33	0.33	0.33	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	K	842	3101	3144		○
実施例7	0.33	0.33	0.33	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na,K	837	3128	3431		○
実施例8	0.40	0.20	0.40	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	795	3579	3810		○
比較例4	0.40	0.40	0.20	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1007	3481	1732		○
比較例5	0.50	0.00	0.50	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	808	3846	3948		×
実施例9	0.50	0.20	0.30	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	977	3510	4024		○
実施例10	0.50	0.30	0.20	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1020	3723	2504		○
比較例6	0.50	0.50	0.00	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1442	2842	919		×
実施例11	0.60	0.10	0.30	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	744	3653	4168		○
実施例12	0.60	0.20	0.20	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1552	3199	3484		○
比較例7	0.60	0.30	0.10	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1129	3901	1853		○
実施例13	0.70	0.10	0.20	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	928	4547	3045		○
実施例14	0.70	0.20	0.10	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1580	4036	2216		○
比較例8	1.00	0.00	0.00	0.03	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	740	1502	835		×
比較例9	0.20	0.20	0.60	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1557	2795	2828		○
実施例15	0.33	0.33	0.33	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1480	3002	3167		○
比較例10	0.40	0.20	0.40	0.05	0.93	1.00	0.50	0.50	Na	—	—	—		×
実施例16	0.40	0.20	0.40	0.05	0.95	1.00	0.50	0.50	Na	1724	3112	3211		○
比較例11	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.80	0.45	0.45	Na	1025	2265	1824		×
実施例17	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.90	0.45	0.45	Na	1214	3126	2196		○
比較例12	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.95	0.40	0.50	Na	—	—	—		×

	a	b	c	d	x	s+u	t	v	A	ε (0V/ μ m)		ε (2V/ μ m) 150°C	耐電圧試験 5V/ μ m
										25°C	150°C		
実施例18	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.95	0.45	0.50	Na	1324	3091	2318	○
比較例13	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.95	0.50	0.40	Na	—	—	—	×
実施例19	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.95	0.50	0.45	Na	1706	3135	2324	○
実施例20	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.95	0.50	0.50	Na	1822	3129	2468	○
比較例14	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.95	0.50	0.55	Na	841	1484	1453	×
比較例15	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	0.95	0.55	0.50	Na	836	1519	1416	×
実施例21	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1509	3069	3134	○
比較例16	0.40	0.20	0.40	0.05	0.99	1.10	0.50	0.50	Na	795	1540	1384	○
実施例22	0.40	0.20	0.40	0.05	1.05	1.00	0.50	0.50	Na	1510	3094	2749	○
比較例17	0.40	0.20	0.40	0.05	1.06	1.00	0.50	0.50	Na	1405	—	—	×
比較例18	0.50	0.00	0.50	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1468	3109	3120	×
実施例23	0.50	0.01	0.49	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1458	3210	3349	○
実施例24	0.50	0.20	0.30	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1613	3452	3685	○
実施例25	0.60	0.10	0.30	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1569	3820	3521	○
比較例19	0.70	0.00	0.30	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1512	3084	3338	×
実施例26	0.70	0.10	0.20	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1721	3441	3419	○
実施例27	0.70	0.25	0.05	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1721	4033	3776	○
実施例28	0.80	0.10	0.10	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1753	4356	4315	○
実施例29	0.94	0.01	0.05	0.05	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1677	4298	4202	○
実施例30	0.33	0.33	0.33	0.07	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1645	3175	3374	○
実施例31	0.70	0.20	0.10	0.07	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1824	4035	4223	○
実施例32	0.80	0.10	0.10	0.07	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1701	4065	3818	○
実施例33	0.20	0.50	0.30	0.09	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1000	3188	2633	○
実施例34	0.40	0.05	0.55	0.09	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1600	3001	3144	○
実施例35	0.40	0.20	0.40	0.09	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1536	3064	3285	○
比較例20	0.45	0.00	0.55	0.09	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	1559	2491	2597	○
比較例21	0.10	0.10	0.80	0.10	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	2323	1481	1434	○
比較例22	0.50	0.00	0.50	0.10	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	2473	2287	2324	○
比較例23	0.60	0.20	0.20	0.10	0.99	1.00	0.50	0.50	Na	2078	2854	2880	○

[0061] 以上より、実施例01～35の誘電体磁器組成物は高電界印加時の誘電率が実用上十分大きく、150℃以上の高温下においても高い誘電率を有す

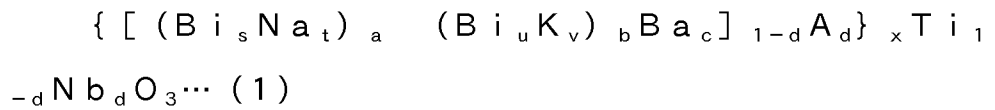
ることを確認した。

符号の説明

[0062] 1…誘電体、2, 3…電極、5…積層体、6 A、6 B…内部電極層、7…誘電体層、8…素体、9、10…保護層、11 A, 11 B…端子電極、100…誘電体素子、200…積層誘電体素子

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）の組成を有することを特徴とする誘電体磁器組成物。



式（１）中、AはLi、Na、Kから選ばれる少なくとも一種の元素を示す。a、b、c、d、s、t、u、v及びxは、それぞれ、下記式を満たす数である。

$$0.20 \leq a < 0.95$$

$$0.00 < b \leq 0.50$$

$$0.20 < a < 0.70 \text{ のとき、 } b < (1.20 - a) / 2$$

$$0.05 \leq c < 0.60$$

$$0.20 < a < 0.70 \text{ のとき、 } c > (0.80 - a) / 2$$

$$a + b + c = 1$$

$$0.02 \leq d < 0.10$$

$$0.90 \leq s + u \leq 1.00$$

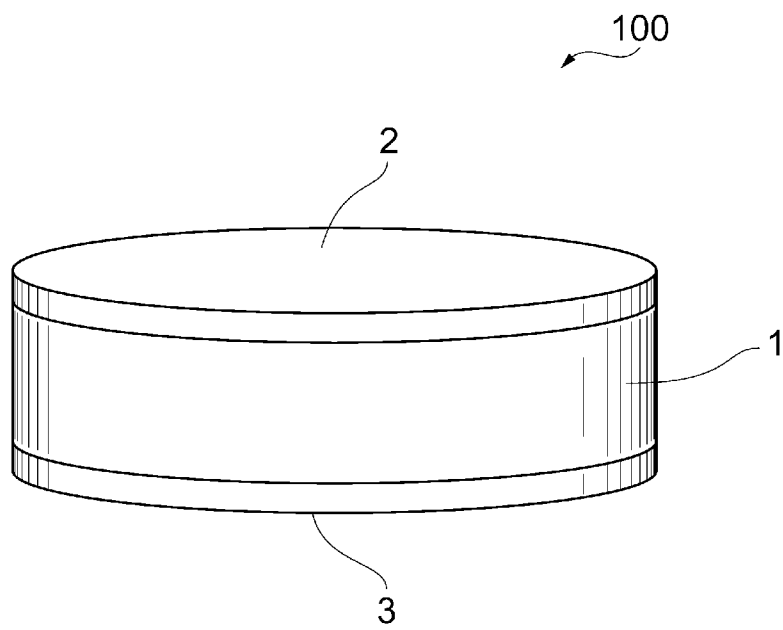
$$0.45 \leq t \leq 0.50$$

$$0.45 \leq v \leq 0.50$$

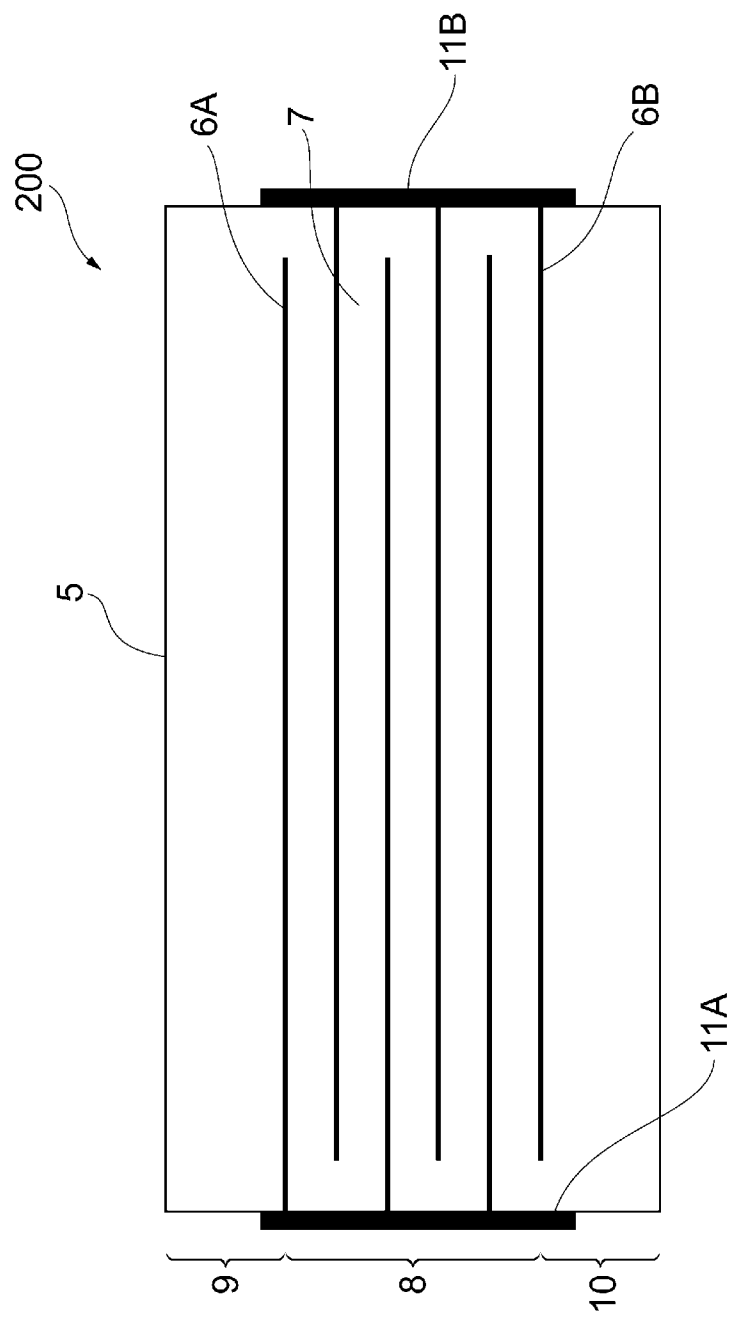
$$0.95 \leq x \leq 1.05$$

[請求項2] 請求項１に記載の誘電体磁器組成物を備える誘電体素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/475(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)

C04B35/475, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY(STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580(JDREAMIII), Science Direct, IEEE Xplore, Wiley Online Library, CINI, Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DITTMER, Robert et al., Lead-free high-temperature dielectrics with wide operational range, Journal of Applied Physics, 2011, Vol.109, pp.034107-1 to 034107-5	1, 2
Y	DITTMER, Robert et al., A High-Temperature-Capacitor Dielectric Based on K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ -Modified Bi _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ -Bi _{1/2} K _{1/2} TiO ₃ , Journal of the American Ceramic Society, 2012.11, Vol.95, No.11, pp.3519-3524	1, 2
A	ZHU, Mankang et al., Dependence of depolarization temperature on cation vacancies and lattice distortion for lead-free 74(Bi _{1/2} Na _{1/2})TiO ₃ -20.8(Bi _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ -5.2BaTiO ₃ ferroelectric ceramics, Applied Physics Letters, 2009, Vol.94, pp.182901-1 to 182901-3	1, 2

☒ 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
02 May, 2014 (02.05.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052479

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIU, Yang et al., TEMPERATURE-INDEPENDENT DIELECTRIC PROPERTIES OF 0.82[0.94Bi0.5Na0.5TiO3-0.06BaTiO3]-0.18K0.5Na0.5NbO3 CERAMICS, Journal of Advanced Dielectrics, 2012, Vol.2, No.1, pp.1250006-1 to 1250006-6	1, 2
A	RODEL, Jurgén et al., Electric-Field Effects in Bi-based Perovskites, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3) Meeting Guide, 2010.11.14	1, 2
A	JP 2002-321976 A (TDK Corp.), 08 November 2002 (08.11.2002), entire text (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/475 (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. C04B35/475, 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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Science Direct, IEEE Xplore, Wiley Online Library, CiNii, Thomson Innovation

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
Y	DITTMER, Robert et al., Lead-free high-temperature dielectrics with wide operational range, Journal of Applied Physics, 2011, Vol.109, pp.034107-1 to 034107-5	1, 2
Y	DITTMER, Robert et al., A High-Temperature-Capacitor Dielectric Based on K0.5Na0.5NbO3-Modified Bi1/2Na1/2TiO3-Bi1/2K1/2TiO3, Journal of the American Ceramic Society, 2012.11, Vol.95, No.11, pp.3519-3524	1, 2

☒ 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

0 2 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

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)

武石 卓

4 T

3 7 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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
A	ZHU, Mankang et al., Dependence of depolarization temperature on cation vacancies and lattice distortion for lead-free $74(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}20.8(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}5.2\text{BaTiO}_3$ ferroelectric ceramics, Applied Physics Letters, 2009, Vol.94, pp.182901-1 to 182901-3	1, 2
A	LIU, Yang et al., TEMPERATURE-INDEPENDENT DIELECTRIC PROPERTIES OF $0.82[0.94\text{Bi}0.5\text{Na}0.5\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3]\text{-}0.18\text{K}0.5\text{Na}0.5\text{NbO}_3$ CERAMICS, Journal of Advanced Dielectrics, 2012, Vol.2, No.1, pp.1250006-1 to 1250006-6	1, 2
A	RODEL, Jurgen et al., Electric-Field Effects in Bi-based Perovskites, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3) Meeting Guide, 2010.11.14	1, 2
A	JP 2002-321976 A (ティーディーケー株式会社) 2002.11.08, 全文 (ファミリーなし)	1, 2