

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



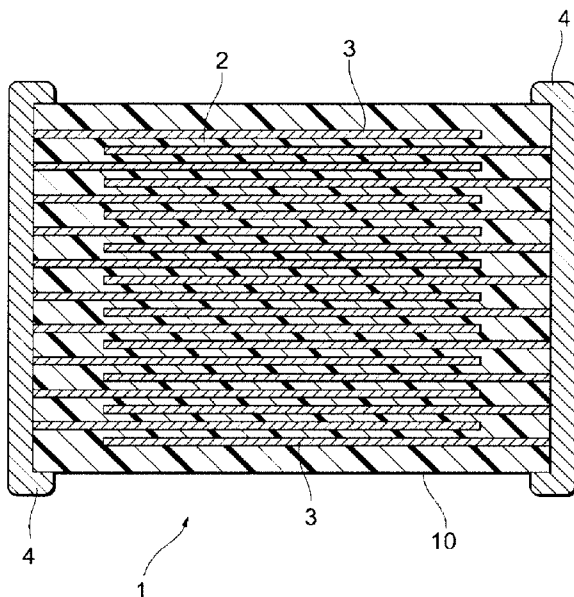
(10) 国際公開番号
WO 2017/163842 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/01 (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/JP2017/008802
- (22) 国際出願日: 2017年3月6日(06.03.2017)
- (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 2016-060421 2016年3月24日(24.03.2016) JP
- (71) 出願人: TDK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: 阿満 三四郎(AMAN, Sanshiro); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 秋場 博樹(AKIBA, Hiroki); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 啓子(TAKEUCHI, Keiko); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 前田・鈴木国際特許業務法人(MAEDA & SUZUKI); 〒1010003 東京都千代田区一ツ橋2丁目5番5号 岩波書店一ツ橋ビル8階 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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),

[続葉有]

(54) Title: DIELECTRIC COMPOSITION, DIELECTRIC ELEMENT, ELECTRONIC COMPONENT AND LAMINATE ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 誘電体組成物、誘電体素子、電子部品及び積層電子部品



(57) Abstract: [Problem] To provide a dielectric composition with high voltage resistance and good reliability, and an electronic component using said dielectric composition. [Solution] This dielectric composition is characterized in that the main component is a tungsten bronze type composite oxide represented by the chemical formula $(Sr_{1.00-s-t}Ba_sCa_t)_{6.00-x}R_x(Ti_{1.00-a}Zr_a)_{x+2.00}(Nb_{1.00-b}Ta_b)_{8.00-x}O_{30.00}$; R is at least one element selected from Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu; s, t, x, a and b satisfy $0.70 \leq s \leq 1.00$, $0 \leq t \leq 0.30$, $0.70 \leq s+t \leq 1.00$, $0 \leq x \leq 0.50$, $0.10 \leq a \leq 1.00$ and $0 \leq b \leq 1.00$; and the composition contains 0.1-20.0 mols of at least one element selected from Mn, Mg, Co, V, W, Mo, Si, Li, B and Al as a secondary component per 100 mols of the main component.

(57) 要約: 【課題】 耐電圧が高く信頼性の良い誘電体組成物及びこれを用いた電子部品を提供すること。【解決手段】 主成分が化学式 $(Sr_{1.00-s-t}Ba_sCa_t)_{6.00-x}R_x(Ti_{1.00-a}Zr_a)_{x+2.00}(Nb_{1.00-b}Ta_b)_{8.00-x}O_{30.00}$ で表され、前記Rが Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる少なくとも一種の元素であり、s、t、x、a、b が、 $0.70 \leq s \leq 1.00$ 、 $0 \leq t \leq 0.30$ 、 $0.70 \leq s+t \leq 1.00$ 、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.10 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1.00$ を満たすタングステンブロンズ型複合酸化物である主成分を有し、前記主成分100モルに対して、副成分としてMn、Mg、Co、V、W、Mo、Si、Li、B、Al から選択される少なくとも一種以上の元素を0.1モル以上20.0モル以下含むことを特徴とする誘電体組成物

Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる少なくとも一種の元素であり、s、t、x、a、bが、 $0.70 \leq s \leq 1.00$ 、 $0 \leq t \leq 0.30$ 、 $0.70 \leq s+t \leq 1.00$ 、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.10 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1.00$ を満たすタングステンブロンズ型複合酸化物である主成分を有し、前記主成分100モルに対して、副成分としてMn、Mg、Co、V、W、Mo、Si、Li、B、Alから選択される少なくとも一種以上の元素を0.1モル以上20.0モル以下含むことを特徴とする誘電体組成物



WO 2017/163842 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

誘電体組成物、誘電体素子、電子部品及び積層電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、特に、たとえば車載用のような高温環境下で使用されるのに適した誘電体組成物、誘電体素子、電子部品および積層電子部品に関する。

背景技術

[0002] 例えば、積層セラミックコンデンサはその信頼性の高さやコストの安さから、多くの電子機器に用いられている。具体的には、情報端末、家電、自動車電装品等である。特に、車載用で使用される積層セラミックコンデンサは、情報端末や、家電に用いられる積層セラミックコンデンサに比べて、高い温度領域で使用される場合が多く、より高温領域までの保証が求められる。そのため、積層セラミックコンデンサで用いられる誘電体材料としては、高温領域でも高い比誘電率、高い比抵抗及び高い耐電圧を有することが求められる。

[0003] 特許文献1には、室温において高い比誘電率を示し、180℃の高温域においても高い比抵抗を有する誘電体セラミック組成物が開示されている。具体的には、組成式 $(K_{1-y}Na_y)Sr_2Nb_5O_{15}$ (但し、 $0 \leq y < 0.2$) で表されるタングステンブロンズ型複合酸化物を主成分として含み、且つ、上記主成分100モル部に対して0.1モル部以上、40モル部以下の第一副成分と第二副成分とを含む誘電体セラミック組成物を用いた積層セラミックコンデンサに関する技術が開示されている。

[0004] しかしながら、前記組成式を見て分かるように、特許文献1では主成分の構成元素としてアルカリ金属元素であるカリウム (K) 及びナトリウム (Na) を含んでいる。アルカリ金属は揮発性が高いために、工程内にアルカリ金属元素を補填する工程を取り入れる必要があるなど、製造時の取り扱いが煩雑になりやすいという問題があった。

また、揮発性の高いアルカリ金属を含むことにより、高温で熱処理を行う脱バイнда工程や焼成工程、再酸化工程で、誘電体組成物中にアルカリ金属に起因した格子欠陥が生成し易く、高い耐電圧が得られ難いという問題点があった。このため、前記特許文献1においては、高温領域において、高い比誘電率と高い耐電圧についての技術の開示はなされていない。

[0005] また、特許文献2には、20℃において高い品質係数Qと良好な温度係数を有し、150℃の耐電圧が高い組成式 $(Ca_{1-x}(Ba, Sr)_x)_k(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ からなるペロブスカイト型酸化物に、複数の添加物を添加した誘電体磁器層を備えた磁器コンデンサについての技術が開示されている。

[0006] 前記特許文献2においては、150℃という高温領域で高い耐電圧を示しているが、20℃における比誘電率が最大でも125程度しか得られず、今後使用が期待される175℃以上の高温領域において、所望の静電容量を得ることが難しいという問題点があった。

[0007] また、非特許文献1には、比誘電率が高く誘電損失が小さいタングステンブロンズ型誘電体 $Ba_2MTi_2Nb_3O_{15}$ ($M=Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}$) についての技術が開示されている。室温での比誘電率が100~700程度と高く、室温での $\tan \delta$ が5%以下という良好な値を得ている。また、非特許文献2には、比誘電率が高く誘電損失が小さいタングステンブロンズ型誘電体 $Ba_2Sm_2Ti_4Ta_6O_{30}$ が開示されている。室温での比誘電率が120程度と高く、室温での $\tan \delta$ が3%以下という良好な値を得ている。しかし、前記非特許文献1は、室温の比誘電率に対する200℃での比誘電率の変化率が大きいという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：WO2006/114914号

特許文献2：特開平11-224827号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 1

01、104114 (2007) 「Dielectric and structural studies of Ba₂MTi₂Nb₃O₁₅ (BMTNO₁₅, M=Bi³⁺, La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺) tetragonal tungsten bronze-structured ceramics」

非特許文献2: Journal of the American Ceramic Society, 93 [3] 782-786 (2010) 「Crystal structure and ferroelectric behaviors of Ba₅SmTi₃Ta₇O₃₀ and Ba₄Sm₂Ti₄Ta₆O₃₀ tungsten bronze ceramics」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、車載用のような175℃以上の高温環境下で使用されるのに適し、高い直流耐電圧と高い比抵抗を有するだけでなく、高い比誘電率も有している誘電体組成物と、それを用いた誘電体素子、電子部品および積層電子部品を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するため、本発明の誘電体組成物は、
 主成分が $(\text{Sr}_{1.00-s-t}\text{Ba}_s\text{Ca}_t)_{6.00-x}\text{R}_x(\text{Ti}_{1.00-a}\text{Zr}_a)_x$
 $+2.00(\text{Nb}_{1.00-b}\text{Ta}_b)_{8.00-x}\text{O}_{30.00}$ で表され、
 前記Rが
 Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、
 Yb、Luから選ばれる少なくとも一種の元素であり、
 s、t、x、a、bが、 $0.70 \leq s \leq 1.00$ 、 $0 \leq t \leq 0.30$ 、 $0.70 \leq s+t \leq 1.00$ 、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.10 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1.00$ を満たすタングステンブロンズ型複合酸化物である主成分を有することを特徴とする。

- [0012] 前記誘電体組成物とすることで、高温環境下で使用されるのに適し、高い直流耐電圧及び高い比抵抗を有するだけでなく、高い比誘電率も有する誘電体組成物を得ることが可能となる。
- [0013] また、本発明の望ましい態様としては、前記主成分100モルに対して、副成分としてMn、Mg、Co、V、W、Mo、Si、Li、B、Alから選択される少なくとも一種を0.10モル以上20.00モル以下含有することが好ましい。これにより、より高い比抵抗、より高い直流耐電圧、およびより高い比誘電率が得られ易くなる。
- [0014] 本発明に係る誘電体素子は、上記誘電体組成物を備えることが好ましい。
- [0015] 本発明に係る誘電体素子は、上記誘電体組成物を備えることで、車載用等の高温環境下での使用が可能となる。
- [0016] また、本発明に係る電子部品は、上記誘電体組成物からなる誘電体層を備えることが好ましい。
- [0017] 本発明に係る積層電子部品は、上記誘電体組成物からなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層されてなる積層部分を有する。
- [0018] 本発明に係る電子部品および積層電子部品は、上記誘電体組成物からなる誘電体層を備えることで、車載用等の高温環境下での使用が可能となる。
- [0019] 本発明に係る誘電体組成物からなる、誘電体層を有する電子部品の用途は特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップバリスタ、チップサーミスタなどに有用である。

発明の効果

- [0020] 本発明は、車載用のような175℃以上の高温環境下で使用されるのに適し、直流耐電圧、比誘電率及び比抵抗が高い誘電体組成物と、それを用いた誘電体素子、電子部品および積層電子部品を提供することが出来る。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図を示したものである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0023] 本実施形態に係る誘電体組成物は、

主成分が 化学式 $(S r_{1.00-s-t} B a_s C a_t)_{6.00-x} R_x (T i_{1.00-a} Z r_a)_{x+2.00} (N b_{1.00-b} T a_b)_{8.00-x} O_{30.00}$ で表され、

前記 R が

Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる少なくとも一種の元素であり、

s、t、x、a、b が、 $0.70 \leq s \leq 1.00$ 、 $0 \leq t \leq 0.30$ 、 $0.70 \leq s + t \leq 1.00$ 、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.10 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1.00$ を満たすタングステンブロンズ型複合酸化物である主成分を有することを特徴とする。

[0024] 本実施形態に係る誘電体組成物が、前記化学式で表されるタングステンブロンズ型複合酸化物を主成分とすることで、高い耐電圧が得られやすくなる。この要因について、発明者等は以下のように考えている。本実施形態の主成分である前記タングステンブロンズ型複合酸化物は、バンドギャップが広いという特徴があるため、価電子帯にある電子が伝導帯へ励起し難く、伝導に関わっている多数キャリアである電子のキャリア濃度を抑制することが可能となる。また、耐電圧の代表的な破壊モードである電子なだれでは、多数キャリアである伝導電子のキャリア濃度が影響していることが考えられる。本発明の誘電体組成物では、この多数キャリアである電子のキャリア濃度を低く抑えることが可能となるため、電子なだれによる破壊が発生し難くなったものと考えられる。更に、バンドギャップが広いため、高い電界強度が印加されてもある程度の広さのバンドギャップを維持することが出来るため、高電界でも高い耐電圧が得られ易いものと思われる。また、アルカリ金属を含まないため、格子欠陥を生じ難く、伝導電子が生成され難いため、比抵抗、耐電圧が高いという特徴がある。

[0025] 前記化学式の s、t が $0.70 \leq s \leq 1.00$ 、 $0 \leq t \leq 0.30$ 、 $0.70 \leq s + t \leq 1.00$ であることで、高い耐電圧を得られ易くなる。好ま

しくは、前記化学式の s 、 t が $0.80 \leq s \leq 1.00$ かつ、 $0 \leq t \leq 0.20$ 、 $0.80 \leq s + t \leq 1.00$ であることで、より高い耐電圧が得られ易くなる。一方、 Sr 、 Ba 、 Ca 以外にアルカリ金属元素である K または Na を含む場合は、これらの元素の揮発性が高いので、格子欠陥が生じてしまい、結果として高い耐電圧が得られ難くなる傾向となる。また、 t は Ca の置換量を表しているが、 Ca は任意の成分であり、その置換量の上限は 0.30 である。

[0026] 前記化学式の x が $0 \leq x \leq 0.50$ であることで室温及び高温領域での比誘電率が高くなる。タングステンブロンズ型複合酸化物の A サイトを構成する Sr 、 Ba 、 Ca 、 R (R とは、 Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu から選ばれる少なくとも一種の元素) のうち比較的小さいイオン半径の R の存在比が小さい場合、明確な理由は明らかになっていないが、B サイトを構成する Ti 、 Zr 、 Nb 、 Ta と O とによって形成される八面体が c 軸方向に対して傾きやすくなると考えられる。この八面体は中心位置からわずかにずれた B サイトイオンにより、自発分極を持っており、 c 軸方向に対して傾いている。そして、振動電場によって八面体が振動し、すなわち分極が振動し、より高い比誘電率が発現すると考えている。また、 x は R の置換量を表しているが、 R は任意の成分であり、その置換量の上限は 0.50 である。

[0027] 前記化学式の R が Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu から選ばれる少なくとも一種の元素であることで、高温領域においても高い耐電圧が得られ易くなる。

[0028] 前記化学式の x が $0 \leq x \leq 0.50$ である例えば、 $x = 0$ の $(Sr_{1.00-s} - t Ba_s Ca_t)_{6.00} (Ti_{1.00-a} Zr_a)_{2.00} (Nb_{1.00-b} Ta_b)_{8.00} O_{30.00}$ 等のタングステンブロンズ型複合酸化物を主成分とすることで、室温及び高温領域でも高い比誘電率が得られ易い。一方、 x が 0.50 より大きい場合、例えば、化学式 $Ba_5 La Ti_3 Nb_7 O_{30}$ 等の複合酸化物では、室温での比誘電率が低くなってしまふ。

- [0029] 前記化学式中のZrの置換量aが $0.10 \leq a \leq 1.00$ であることで、バンドギャップが広がるため、高い耐電圧が得られ易くなる。一方、置換量aが0.10未満の場合、バンドギャップを広めることが困難となり、結果として、高い耐電圧が得られ難くなってしまふ。
- [0030] さらに、前記化学式のZrの置換量aが $0.50 \leq a \leq 1.00$ であることで、よりバンドギャップが広がるため、より高い耐電圧が得られ易くなる。
- [0031] 前記化学式中のNbをTaに置き換えた複合酸化物においても、タングステンブロンズ型の結晶構造は維持可能であり、さらにそのTaの置換量bを $0.10 \leq b \leq 1.00$ にすることでより高い耐電圧が得られ易くなる。
- [0032] 副成分として、Mn、Mg、Co、V、W、Mo、Si、Li、B、Alから選択される少なくとも一種以上の元素を含むことが好ましい。これらの元素と、前記主成分に含まれるZrとの相互作用により、高い耐電圧とともに、高い比抵抗が得られ易くなる。好ましくはZrの置換量aが $0.80 \leq a \leq 1.00$ であることで、相互作用が高まり、より高い耐電圧が得られ易くなる。
- [0033] 前記副成分の含有量を、前記主成分100モルに対して0.10モル以上20.00モル以下とすることで、200℃において $9.00 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上の高い比抵抗を得ることが可能となる。さらに、175℃以上の高い温度においてもより高い耐電圧を得ることが可能となる。
- [0034] また、主成分に含まれるRとは別に、第2副成分としてY、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuから選ばれる少なくとも一種の元素を含んでいてもよい。第2副成分は任意の成分であり、その含有量の上限は、発明の目的が達成できる範囲で決定される。
- [0035] なお、誘電体組成物はまた、本発明の効果である誘電特性、すなわち比誘電率や比抵抗、耐電圧を大きく劣化させるものでなければ、微少な不純物やその他副成分を含んでいてもかまわない。よって、主成分の含有量は特に限

定されるものではないが、たとえば前記主成分を含有する誘電体組成物全体に対して50モル%以上、100モル%以下である。

[0036] 次に積層セラミックコンデンサを例示し説明する。図1には、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサを示す。積層セラミックコンデンサ1は誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一对の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよい。

[0037] 誘電体層2の厚みは、特に限定されず、積層セラミックコンデンサ1の用途に応じて適宜決定すれば良い。

[0038] 内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、Ni、Pd、Ag、Pd-Ag合金、CuまたはCu系合金が好ましい。なお、Ni、Pd、Ag、Pd-Ag合金、CuまたはCu系合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。また、内部電極層3は、市販の電極用ペーストを使用して形成してもよい。内部電極層3の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよい。

[0039] 次に、図1示す積層セラミックコンデンサの製造方法の一例を説明する。

[0040] 本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を塗布して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

[0041] 本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法の一例を説明する。

[0042] まず、主成分が所望の割合となるように原料を用意し、混合し、800℃以上で熱処理（仮焼成）することで、仮焼粉を得ることができる。好ましくは、800℃～1000℃で熱処理し、仮焼粉の粒子径は0.1μm以上5

． $0\ \mu\text{m}$ 以下となるようにする。異方性形状を有する $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ のような異相が仮焼粉に含まれないことが好ましい。

[0043] 原料には、SrやBa、Ca、Ti、Zr、Nb、Taを主として構成する酸化物やその混合物を原料粉として用いることができる。さらには、焼成により上述した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることもできる。具体的には、Srの原料としてSrOを用いてもよいし、 SrCO_3 を用いてもよい。

[0044] また、本実施形態に係る誘電体組成物が、副成分を含有する場合には、副成分の原料も準備する。副成分の原料としては、特に限定されず、各成分の酸化物やその混合物を原料粉として用いることができる。さらには、焼成により上述した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることもできる。具体的には、Mgの原料としてMgO用いても良いし、 MgCO_3 を用いても良い。

[0045] 準備した主成分の仮焼粉および、副成分の原料を所定の組成比となるように秤量して混合し、誘電体組成物原料を得る。混合する方法としては、たとえば、ボールミルを用いて行う湿式混合や、乾式ミキサーを用いて行う乾式混合が挙げられる。

[0046] この誘電体組成物原料を塗料化して、誘電体層用ペーストを調製する。誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

[0047] 有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

- [0048] また、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、たとえば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。
- [0049] 内部電極層用ペーストは、上記した各種導電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。
- [0050] 外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。
- [0051] 上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、たとえば、バインダは1重量%～5重量%程度、溶剤は10重量%～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体材料、絶縁体材料等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。
- [0052] 印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に印刷、積層し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。
- [0053] また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。
- [0054] 後述する焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは5℃/時間～300℃/時間、保持温度を好ましくは180℃～500℃、温度保持時間を好ましくは0.5時間～24時間とする。また、脱バインダ処理の雰囲気は、空気もしくは還元雰囲気とする。
- [0055] また、焼成時の保持温度は、好ましくは1000℃～1400℃、より好

ましくは1100℃～1360℃である。保持温度が上記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量変化率の悪化が生じやすくなる。また、前記範囲を超えると誘電体粒子が粗大化して、耐電圧を低下させてしまう恐れがある。

[0056] これ以外の焼成条件としては、チップの均一焼成を達成するために、昇温速度を好ましくは50℃/時間～500℃/時間、より好ましくは200℃/時間～300℃/時間、焼結後の粒度分布を0.1μm～10.0μmの範囲内に制御するために、温度保持時間を好ましくは0.5時間～24時間、より好ましくは1時間～3時間、冷却速度を好ましくは50℃/時間～500℃/時間、より好ましくは200℃/時間～300℃/時間とする。

[0057] 上記した脱バインダ処理において、N₂ガスや混合ガス等を加湿するには、たとえばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5℃～75℃程度が好ましい。また、脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。

[0058] 上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを塗布して焼成し、外部電極4を形成する。そして、必要に応じ、外部電極4の表面に、めっき等により被覆層を形成する。

[0059] 以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明は、上述した実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。

実施例

[0060] 以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、表2において※印を付した試料は、本発明の範囲外である。

[0061] 主成分の原料として、SrCO₃、BaCO₃、CaCO₃、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Y₂O₃、La₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm

表1に記載の「-」は、成分が含まれていないことを示している。

また、※印が付いている試料は比較例であることを意味している。

- [0064] このようにして得られた誘電体組成物原料：100重量部と、ポリビニルブチラール樹脂：10重量部と、可塑剤としてのジブチルフタレート（DOP）：5重量部と、溶媒としてのアルコール：100重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを作製した。
- [0065] また、上記とは別に、Pd粒子：44.6重量部と、テルピネオール：52重量部と、エチルセルロース：3重量部と、ベンゾトリアゾール：0.4重量部とを、3本ロールにより混練し、スラリー化してPd内部電極層用ペーストを作製した。また、Pd内部電極層用ペーストと同様に、Ni粒子を用いてNi内部電極層用ペーストを作製した。
- [0066] そして、作製した誘電体層用ペーストを用いて、PETフィルム上に、乾燥後の厚みが7 μ mとなるようにグリーンシートを形成した。次いで、この上に内部電極層用ペーストを用いて、内部電極層を所定パターンで印刷した後、PETフィルムからシートを剥離し、内部電極層を有するグリーンシートを作製した。なお、試料No. 1から試料No. 60を用いたグリーンシートにはPd内部電極層ペーストを用い、試料No. 61から試料No. 63を用いたグリーンシートにはNi内部電極層ペーストを用いて、それぞれ内部電極層を有するグリーンシートを作製している。次いで、内部電極層を有するグリーンシートを複数枚積層し、加圧接着することによりグリーン積層体とし、このグリーン積層体を所定サイズに切断することにより、グリーンチップを得た。
- [0067] 次いで、得られたグリーンチップについて、脱バインダ処理（昇温速度：10 $^{\circ}$ C/時間、保持温度：400 $^{\circ}$ C、温度保持時間：8時間、雰囲気：空気中）を行い、焼成（昇温速度：200 $^{\circ}$ C/時間、保持温度：1000~1400 $^{\circ}$ C、温度保持時間：2時間、冷却速度：200 $^{\circ}$ C/時間、雰囲気：空気中）を行い積層セラミック焼成体を得た。
- [0068] 得られた積層セラミック焼成体について誘電体層の結晶構造をX線回折（

XRD) 測定したところ、タングステンブロンズ型複合酸化物となっていることを確認した。また、得られたコンデンサ素子本体の誘電体層について誘電体組成物の組成をICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) により測定したところ、表1の組成となっていることを確認した。

[0069] 得られた積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨した後、外部電極としてIn-Ga共晶合金を塗布し、図1に示す積層セラミックコンデンサと同形状の試料No. 1から試料No. 63の積層セラミックコンデンサを得た。得られた積層セラミックコンデンサのサイズは、いずれも3.2mm×1.6mm×1.2mmであり、誘電体層の厚み5.0μm、内部電極層の厚み1.5μm、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は10とした。

[0070] 得られた試料No. 1から試料No. 63の積層セラミックコンデンサについて、耐電圧、比誘電率(ε_s)、比誘電率変化率および比抵抗を下記に示す方法により測定し、表2に示した。

[0071] [比誘電率(ε_s)および比誘電率変化率]

積層セラミックコンデンサに対し、25℃及び200℃において、デジタルLCRメータ(YHP社製4284A)にて、周波数1kHz、入力信号レベル(測定電圧)1V_{rms}の信号を入力し、静電容量Cを測定した。そして、比誘電率ε_s(単位なし)を、誘電体層の厚みと、有効電極面積と、測定の結果得られた静電容量Cとに基づき算出した。比誘電率は高いほうが好ましく、500以上を良好であると判断した。また、25℃の比誘電率ε_{25℃}に対する200℃の比誘電率ε_{200℃}の変化率を式1に基づき算出した。

[0072] [式1]

$$\text{比誘電率温度変化率} = \{ (\varepsilon_{200^\circ\text{C}} - \varepsilon_{25^\circ\text{C}}) / \varepsilon_{25^\circ\text{C}} \} \times 100 \quad \dots (1)$$

) 本実施例では、比誘電率変化率が±20%以内を良好と判断した。

[0073] [比抵抗]

積層セラミックコンデンサ試料に対し、180℃、200℃において、デジタル抵抗メータ(ADVANTEST社製R8340)にて、測定電圧3

0 V、測定時間60秒の条件で絶縁抵抗を測定した。コンデンサ試料の電極面積および誘電体層の厚みから比抵抗の値を算出した。比抵抗は高いほうが好ましく、 $1.00 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上より好ましくは $9.00 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上を良好であると判断した。比抵抗が低いとコンデンサとしては漏れ電流が大きくなり、電気回路において誤動作を起こしてしまう。

[0074] [耐電圧]

積層セラミックコンデンサ試料に対し、180℃、200℃において、100 V/sec昇圧速度で直流電圧を印加し、漏れ電流が10 mAを超えたところを直流耐電圧とした。直流耐電圧は高い方が好ましく、150 V/ μm 以上、より好ましくは155 V/ μm 以上、さらに好ましくは160 V/ μm 以上、特に好ましくは175 V/ μm 以上を良好であると判断した。

[0075]

[表2]

	25°C	200°C	200°C	180°C	200°C	180°C	200°C
	比誘電率 [-]	比誘電率 [-]	比誘電率変化率 [%]	比抵抗 [Ω cm]	比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/μm]	耐電圧 [V/μm]
試料No. 1	693	566	-18.3	3.21E+13	7.65E+12	165	162
試料No. 2	654	527	-19.4	3.24E+13	7.45E+12	164	161
試料No. 3	602	501	-16.8	3.22E+13	7.55E+12	158	154
※試料No. 4	333	248	-25.5	3.33E+13	7.23E+12	153	151
試料No. 5	681	552	-18.9	3.35E+13	7.57E+12	174	171
試料No. 6	649	578	-10.9	3.25E+13	7.61E+12	167	164
試料No. 7	566	501	-11.5	3.22E+13	7.39E+12	158	153
※試料No. 8	358	258	-27.9	3.13E+13	7.21E+12	157	152
試料No. 9	578	508	-12.1	3.35E+13	7.67E+12	164	167
試料No. 10	575	510	-11.3	3.41E+13	7.74E+12	163	164
※試料No. 11	425	317	-25.4	3.40E+13	7.51E+12	157	156
試料No. 12	682	562	-17.6	3.61E+13	7.46E+12	165	164
試料No. 13	694	587	-15.4	3.29E+13	7.66E+12	163	160
試料No. 14	691	599	-13.3	3.39E+13	7.84E+12	165	160
試料No. 15	682	586	-14.1	3.45E+13	7.67E+12	163	162
試料No. 16	684	576	-15.8	3.31E+13	7.45E+12	167	161
試料No. 17	687	590	-14.1	3.25E+13	7.37E+12	165	161
試料No. 18	690	578	-16.2	3.39E+13	7.63E+12	162	162
試料No. 19	691	574	-16.9	3.35E+13	7.74E+12	164	157
試料No. 20	694	567	-18.3	3.27E+13	7.64E+12	165	161
試料No. 21	686	561	-18.2	3.31E+13	7.48E+12	167	157
試料No. 22	692	571	-17.5	3.33E+13	7.58E+12	165	157
試料No. 23	684	589	-13.9	3.41E+13	7.36E+12	166	161
試料No. 24	687	578	-15.9	3.40E+13	7.58E+12	164	163
試料No. 25	693	584	-15.7	3.45E+13	7.68E+12	163	161
※試料No. 26	691	582	-15.8	2.54E+12	5.44E+11	138	137
試料No. 27	651	549	-15.7	3.35E+13	7.60E+12	164	159
試料No. 28	1004	826	-17.7	3.47E+13	8.65E+12	167	164
試料No. 29	1168	958	-18.0	5.58E+13	9.21E+12	175	174
試料No. 30	1298	1079	-16.9	3.78E+13	9.38E+12	184	181
試料No. 31	1871	1625	-13.1	3.56E+13	9.45E+12	183	182
試料No. 32	2306	1958	-15.1	3.52E+13	9.61E+12	184	184
試料No. 33	661	586	-11.3	3.27E+13	7.63E+12	166	160
試料No. 34	638	537	-15.8	3.38E+13	7.69E+12	168	167
試料No. 35	578	510	-11.8	3.35E+13	7.84E+12	169	165
試料No. 36	575	511	-11.1	3.37E+13	7.46E+12	170	171
試料No. 37	688	581	-15.6	3.34E+13	7.78E+12	165	159
試料No. 38	689	598	-13.2	3.31E+13	9.15E+12	176	170
試料No. 39	685	574	-16.2	3.28E+13	9.13E+12	181	177
試料No. 40	691	582	-15.8	3.39E+13	9.33E+12	179	178
試料No. 41	684	589	-13.9	3.45E+13	9.25E+12	178	176
試料No. 42	598	523	-12.5	3.44E+13	9.29E+12	158	157
試料No. 43	689	601	-12.8	3.39E+13	9.11E+12	181	178
試料No. 44	692	580	-16.2	3.37E+13	9.27E+12	180	176
試料No. 45	684	593	-13.3	3.34E+13	9.10E+12	178	176
試料No. 46	693	577	-16.7	3.54E+13	9.18E+12	182	179
試料No. 47	683	568	-16.8	3.51E+13	9.22E+12	184	180
試料No. 48	687	566	-17.6	3.42E+13	9.08E+12	183	181
試料No. 49	688	573	-16.7	3.48E+13	9.18E+12	185	182
試料No. 50	681	588	-13.7	3.39E+13	9.18E+12	182	180
試料No. 51	693	592	-14.6	3.47E+13	9.16E+12	181	177
試料No. 52	691	596	-13.7	2.36E+13	8.25E+12	172	168
試料No. 53	690	577	-16.4	3.32E+13	9.17E+12	183	179
試料No. 54	689	561	-18.6	3.58E+13	9.23E+12	182	180
※試料No. 55	545	407	-25.3	2.66E+12	5.32E+11	136	135
試料No. 56	1711	1488	-13.0	3.37E+13	9.11E+12	191	189
試料No. 57	1678	1373	-18.2	4.43E+13	9.46E+12	193	188
試料No. 58	668	584	-12.6	4.87E+13	7.74E+12	166	162
試料No. 59	675	581	-13.9	3.32E+13	7.76E+12	155	154
試料No. 60	688	599	-12.9	3.38E+13	7.48E+12	159	156
試料No. 61	691	601	-13.0	3.24E+13	7.36E+12	158	156
試料No. 62	694	612	-11.8	3.22E+13	7.13E+13	156	155
試料No. 63	695	619	-10.9	3.43E+13	7.28E+13	157	153

また、※印が付いている試料は比較例であることを意味している。

[0076] 表1、表2に示すように、前記RがY、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる少なくとも一種の元素であり、s、t、x、a、bが、 $0.70 \leq s \leq 1.00$ 、 $0 \leq t$

≤ 0.30 、 $0.70 \leq s + t \leq 1.00$ 、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.10 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1.00$ を満足している本実施形態の積層セラミックコンデンサ試料は、 25°C 及び 200°C の比誘電率が500以上と高く、 180°C 以上の比抵抗が $1.00 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上であり、 180°C 以上の直流耐電圧が $150 \text{V} / \mu\text{m}$ 以上を有することが確認できた。

[0077] また、前記化学式の s 、 t が $0.80 \leq s \leq 1.00$ かつ、 $0 \leq t \leq 0.20$ 、 $0.80 \leq s + t \leq 1.00$ を満足している積層セラミックコンデンサ試料は、直流耐電圧が $155 \text{V} / \mu\text{m}$ 以上と、より高い直流耐電圧が得られることが確認できた。

[0078] 一方、 s 、 t および $s + t$ がそれぞれ $0.70 \leq s \leq 1.00$ 、 $0 \leq t \leq 0.30$ 、 $0.70 \leq s + t \leq 1.00$ を満足しない積層セラミックコンデンサ試料（試料No. 4、試料No. 8）は、 25°C の比誘電率及び 200°C の比誘電率が500未満となってしまうことが確認できる。

[0079] また、表1、表2に示すように、主成分であるRの置換量 x が $0 \leq x \leq 0.50$ を満足しない積層セラミックコンデンサ試料（試料No. 11）は、 25°C の比誘電率及び 200°C の比誘電率が500未満と低くなってしまう。

[0080] 表1、表2に示すように、主成分であるRがY、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる少なくとも一種の元素である積層セラミックコンデンサ試料（試料No. 1～試料No. 8、試料No. 10～試料No. 57および試料No. 61～試料No. 63）は、前記から選択した元素であれば、同様な特性を示すことが確認できた。

[0081] 表1、表2に示すように、主成分であるZrの置換量 a が $0.10 \leq a \leq 1.00$ を満足しない積層セラミックコンデンサ試料（試料No. 26および試料No. 55）は、 200°C の比抵抗が低く、 180°C 以上における直流耐電圧が低くなってしまう。

[0082] 表1、表2に示すように、主成分であるNbをTaに置き換えた積層セラ

ミックコンデンサ試料（試料No. 33～試料No. 36）においても、Taと置換していない積層セラミックコンデンサ試料（No. 27）と同様な特性が得られることが確認できる。更に、Taの置換量bを $0.10 \leq b \leq 1.00$ にした試料No. 34～試料No. 36では、更に高い耐電圧が得られることが分かった。

[0083] 表2に示すように、主成分100モルに対する副成分のモル量が、 $0.10 \text{モル} \leq \text{副成分} \leq 20.00 \text{モル}$ である積層セラミックコンデンサ試料（試料No. 38～試料No. 41）は、 200°C の比抵抗がより高い $9.00 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上を示し、 200°C の直流耐電圧がより高い $160 \text{V}/\mu\text{m}$ 以上を有することが確認できた。

[0084] 表2に示すように、副成分としてMn、Mg、Co、V、W、Mo、Si、Li、B、Alから選択される少なくとも一種を含んでいる積層セラミックコンデンサ試料（試料No. 39、試料No. 43～試料No. 51、試料No. 53、試料No. 54、試料No. 56、および試料No. 57）は、 200°C の比抵抗がより高い $9.00 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上を示し、 200°C の直流耐電圧がより高い $170 \text{V}/\mu\text{m}$ 以上を示す。一方、上記の副成分以外の元素であるFeを副成分とした積層セラミックコンデンサ試料（試料No. 52）は、 200°C の比抵抗が $9.00 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 未満で、 180°C 以上の直流耐電圧も $170 \text{V}/\mu\text{m}$ 未満となってしまう。このため、副成分としては、Mn、Mg、Co、V、W、Mo、Si、Li、B、Alから選択される少なくとも一種であることが好ましいことが確認できた。

[0085] 副成分としてMn、Mg、Co、V、W、Mo、Si、Li、B、Alから選択される少なくとも一種を含み、かつ、主成分であるZrの置換量aが $0.30 \leq a \leq 1.00$ である試料No. 39から試料No. 51は、より比抵抗が高く、より耐電圧が高い。

[0086] Ni内部電極を用いて還元雰囲気焼成で作成した試料No. 61から試料No. 63においても、 200°C の比抵抗、直流耐電圧、および交流耐電圧が高い値を示すことが確認できた。

(比較例)

- [0087] 表3に示す試料No. 64および試料No. 65では、主成分にアルカリ金属元素を含むタングステンブロンズ型複合酸化物を用いて積層セラミックコンデンサを作製した。具体的作製法を以下に挙げる。なお、表3において※印を付した試料は、比較例である。
- [0088] 試料No. 64および試料No. 65では、予め合成されたアルカリ金属元素を含むタングステンブロンズ型複合酸化物 $K(Sr_{0.3}Ba_{0.3}Ca_{0.4})_2Nb_5O_{15}$ 粉末を主成分として準備し、また、主成分に添加する副成分の出発原料となる $MnCO_3$ 粉末を準備した。そして、主成分である $K(Sr_{0.3}Ba_{0.3}Ca_{0.4})_2Nb_5O_{15}$ 粉末と副成分との出発原料である $MnCO_3$ 粉末を秤量して、主成分100モルに対して副成分が所定の比率となるように混合して混合粉末を調製した。
- [0089] この主成分と副成分との混合粉末を誘電体組成物原料とする。
- [0090] 誘電体組成物原料を用いた他は実施例と同様にして誘電体層用ペーストを作製し、PETフィルム上に、乾燥後の厚みが $7\mu m$ となるようにグリーンシートを形成した。次いでこの上にNiを主成分とする内部電極用ペーストを用いて、内部電極層を所定のパターンで印刷した後、PETフィルムからシートを剥離し、内部電極層を有するグリーンシートを作製した。引き続き実施例と同様にグリーンシートを用いて、グリーンチップを得た。
- [0091] 次いで、得られたグリーンチップについて、脱バイнда処理（昇温速度： $10^\circ C/時間$ 、保持温度： $350^\circ C$ 、温度保持時間：8時間、雰囲気：窒素中）を行い、焼成（昇温速度： $200^\circ C/時間$ 、保持温度： $1100^\circ C$ 、温度保持時間：2時間、冷却速度： $200^\circ C/時間$ 、酸素分圧： $10^{-9}\sim 10^{-12}Pa$ 、雰囲気： $H_2-N_2-H_2O$ 混合ガス）を行い積層セラミック焼成体を得た。
- [0092] 得られた積層セラミック焼成体の両端面に $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系のガラスフリットを含有するAgペーストを塗布し、焼き付け処理（温度： $800^\circ C$ 、雰囲気： N_2 ガス）を行い、図1に示す積層セラミックコンデンサと同

形状の試料No. 64および試料No. 65の積層セラミックコンデンサを得た。得られた積層セラミックコンデンサのサイズは、いずれも4.5mm×3.2mm×0.5mmであり、誘電体層の厚み6.0 μ m、内部電極層の厚み1.5 μ m、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は5とした。

[0093] 得られた試料No. 64および試料No. 65の積層セラミックコンデンサについて、実施例と同様に、比誘電率、比抵抗、および直流耐電圧を測定し、この結果を表3に示した。

[表3]

	主成分組成	副成分[mol%] (主成分100モルに対する) Mn	25°C	180°C	200°C	180°C	200°C
			比誘電率 [-]	比抵抗 [Ω cm]	比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/ μ m]	耐電圧 [V/ μ m]
※試料No. 64	K(Sr _{0.3} Ba _{0.3} Ca _{0.4}) ₂ Nb ₅ O ₁₅	40.00	1900	6.31E+09	1.51E+09	132	134
※試料No. 65	K(Sr _{0.3} Ba _{0.3} Ca _{0.4}) ₂ Nb ₅ O ₁₅	5.00	1900	3.98E+09	9.56E+08	132	133

[0094] 表3に示すように、アルカリ金属元素を主成分に含むタングステンブロンズ型複合酸化物である試料No. 64および試料No. 65は、揮発性が高いアルカリ金属元素による格子欠陥が生成し易く、伝導電子が生じやすいため、耐電圧および比抵抗がともに低い値となることが確認できる。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の誘電体組成物は、200°Cという高温領域において直流耐電圧および比抵抗が高く、また、比誘電率も高いため、車載用電子部品としてエンジンルームに近接する環境下で適用でき、さらに、SiCやGaN系の半導体を用いたパワーデバイス近傍に搭載される電子部品としての用途にも適用できる。

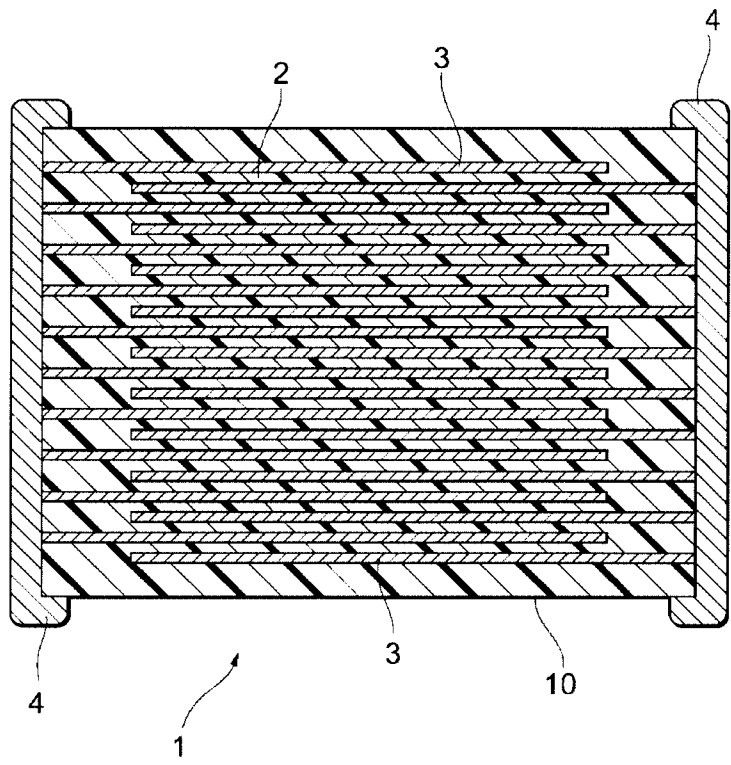
符号の説明

- [0096] 1 積層セラミックコンデンサ
 2 誘電体層
 3 内部電極層
 4 外部電極
 10 コンデンサ素子本体

請求の範囲

- [請求項1] 主成分が化学式 $(\text{Sr}_{1.00-s-t}\text{Ba}_s\text{Ca}_t)_{6.00-x}\text{R}_x(\text{Ti}_{1.00-a}\text{Zr}_a)_{x+2.00}(\text{Nb}_{1.00-b}\text{Ta}_b)_{8.00-x}\text{O}_{30.00}$ で表され、
前記Rが
Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる少なくとも一種の元素であり、s、t、x、a、bが、 $0.70 \leq s \leq 1.00$ 、 $0 \leq t \leq 0.30$ 、 $0.70 \leq s+t \leq 1.00$ 、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.10 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1.00$ を満たすタングステンブロンズ型複合酸化物である主成分を有する誘電体組成物。
- [請求項2] 前記主成分100モルに対して、副成分としてMn、Mg、Co、V、W、Mo、Si、Li、B、Alから選択される少なくとも一種を0.10モル以上20.00モル以下含むことを特徴とする請求項1に記載の誘電体組成物。
- [請求項3] 前記化学式中のZr置換量aが $0.50 \leq a \leq 1.00$ であることを特徴とする請求項1に記載の誘電体組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の誘電体組成物を備える誘電体素子。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれかに記載の誘電体組成物からなる誘電体層を備える電子部品。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれかに記載の誘電体組成物からなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層されてなる積層部分を有する積層電子部品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/008802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/01(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B35/00-35/84

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY(STN), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-274607 A (Toshiba Corp.), 05 December 1991 (05.12.1991), claim 1; page 1, right column, line 1 to page 8, upper left column, the last line (Family: none)	1-6
X	CN 102627471 A (Nanjing University), 08 August 2012 (08.08.2012), claim 1; paragraphs [0001] to [0052] (Family: none)	1, 3, 4
X	ZHANG Shan-Tao et al., Structural Evolving Sequence and Porous Ba6Zr2Nb8O30 Ferroelectric Ceramics with Ultrahigh Breakdown Field and Zero Strain, Journal of American Ceramic Society, 2013.02, Vol. 96, No. 2, P. 555-560	1, 3, 4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 May 2017 (11.05.17)	Date of mailing of the international search report 30 May 2017 (30.05.17)
---	--

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/JP2017/008802

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A Panigrahi, Structural and electrical properties of Ba ₅ R _{Ti} ₂ ZrNb ₇ O ₃₀ [R=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy] ceramic system, Indian Journal of Physics, A, 2000, 74A(2), P. 147-149	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/01(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/00-35/84

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN), Science Direct

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 3-274607 A (株式会社東芝) 1991. 12. 05, 請求項 1, 第 1 頁右欄 第 1 行-第 8 頁左上欄最下行 (ファミリーなし)	1-6
X	CN 102627471 A (南京大学) 2012. 08. 08, 請求項 1, [0001] - [0052] (ファミリーなし)	1, 3, 4
X	ZHANG Shan-Tao et al., Structural Evolving Sequence and Porous Ba6Zr2Nb8O30 Ferroelectric Ceramics with Ultrahigh Breakdown Field and Zero Strain, Journal of American Ceramic Society,	1, 3, 4

☑ 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

11.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

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)

末松 佳記

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3443

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	2013.02, Vol. 96, No. 2, P. 555-560 A Panigrahi, Structural and electrical properties of Ba ₅ R _{Ti} 2ZrNb7O ₃₀ [R=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy] ceramic system, Indian Journal of Physics, A, 2000, 74A(2), P. 147-149	1-6