

(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  
2025年3月6日(06.03.2025)



(10) 国際公開番号

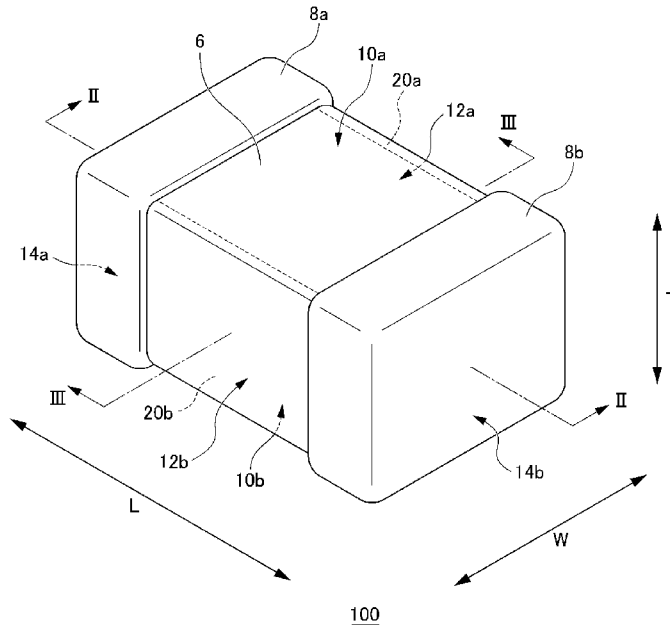
WO 2025/047708 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01G 4/30 (2006.01) H01G 4/35 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/030407
- (22) 国際出願日: 2024年8月27日(27.08.2024)
- (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 2023-137936 2023年8月28日(28.08.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 上野 健之(UENO Kenji); 〒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). 浦谷 幸祐(URATANI Kosuke); 〒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). 磯田 信弥(ISOTA Shinya); 〒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). 和田 博之(WADA Hiroyuki); 〒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). 浅野 敬史(ASANO Hiroshi); 〒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).

(54) Title: MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a multilayer ceramic capacitor particularly excellent in moisture resistance. This multilayer ceramic capacitor comprises: an internal layer part in which first internal electrode layers and second internal electrode layers are alternately laminated with dielectric layers formed by a ceramic dielectric interposed therebetween, the internal layer part having a first main surface that is a surface in a lamination direction, a second main surface that is a surface on the opposite side from the



WO 2025/047708 A1

(74) 代理人: 加藤 竜太, 外 (KATO Ryuta et al.);  
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 -  
12 サピアタワー 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

first main surface, a first side surface that is a surface in the width direction orthogonal to the first main surface and the second main surface, a second side surface that is a surface on the side opposite to the first side surface, a first end surface that is a surface in the lengthwise direction orthogonal to the first main surface, the second main surface, the first side surface, and the second side surface and from which the first internal electrode layer is drawn out, and a second end surface that is a surface on the side opposite to the first end surface and from which the second internal electrode layer is drawn out; a first outer layer part which is formed of a ceramic dielectric and covers the first main surface from the lamination direction; a second outer layer part which is formed of a ceramic dielectric and covers the second main surface from the lamination direction; and a pair of external end surface electrodes which are provided on the first end surface and the second end surface and are respectively connected to the first internal electrode layer and the second internal electrode layer. Each of the ceramic dielectrics constituting the inner layer part, the first outer layer part, and the second outer layer part has a plurality of dielectric particles having holes therein. The intragranular pore ratio ( $N_{inner}$ ) of the ceramic dielectric in the inner layer part and the intragranular pore ratio ( $N_{outer}$ ) of the ceramic dielectric in the first outer layer part and the second outer layer part satisfy formula (1):  $N_{outer} < N_{inner}$ .

(57) 要約: 耐湿性の点で特に優れた積層セラミックコンデンサが提供される。この積層セラミックコンデンサは、セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層され、積層方向の面である第1主面と、前記第1主面の反対側の面である第2主面と、前記第1主面及び前記第2主面に直交する幅方向の面である第1側面と、前記第1側面と反対側の面である第2側面と、前記第1主面、前記第2主面、前記第1側面、及び前記第2側面と直交する長さ方向の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第1端面と、前記第1端面の反対側の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第2端面と、を有する内層部、セラミック誘電体で形成されており、前記第1主面を前記積層方向から覆う第1外層部、セラミック誘電体で形成されており、前記第2主面を前記積層方向から覆う第2外層部、並びに前記第1端面及び前記第2端面に設けられ、前記第1内部電極層及び第2内部電極層のそれぞれと接続された一対の外部端面電極を有する。また、前記内層部、前記第1外層部、及び前記第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有する。前記内層部に

おけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する。

## 明 細 書

発明の名称：積層セラミックコンデンサ

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層セラミックコンデンサに関する。

### 背景技術

[0002] 携帯電話を始めとする電子機器の小型化やCPUの高速化に伴い、積層セラミックコンデンサ（MLCC）の需要がますます高くなっている。積層セラミックコンデンサは、薄層化された高誘電率誘電体層を備える。そのため、小型でありながら大きな静電容量をもつ。種々の材料を用いた積層セラミックコンデンサが知られているが、誘電体層にチタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）などのセラミック誘電体を用い、内部電極層にニッケル（Ni）などの卑金属を用いたものが、安価で且つ高特性を示すため、広く利用されている。

[0003] 積層セラミックコンデンサは、セラミック誘電体で形成された誘電体層と内部電極層とが交互に積層された内層部と、内層部の上下を覆う外層部と、を備える。内層部は容量素子として働く、外層部は、内層部の上下設けられた、内部電極層を含まない領域である。容量素子として働く内層部を外部環境から保護する働きがあるといえる。

[0004] ところで、積層セラミックコンデンサのセラミック誘電体は、BaTiO<sub>3</sub>粉末など誘電体粉末を焼結して作製される。誘電体粉末は、固相法、水熱法、ゾルゲル法、アルコキシド法、ソルボサーマル法、蔭酸塩法などの手法で合成される。このうち、水熱法（水熱合成法）は、高温高圧の水溶液を利用して無機粉末を合成する方法であり、粒子サイズが均一で微細な粉末を比較的 low cost で製造できるという利点がある。そのため、水熱法で合成した誘電体粉末（水熱合成誘電体粉末）を用いて積層セラミックコンデンサを製造すると、誘電体層の薄層化及び高容量化が可能となる。また、誘電体粒子の粒径バラツキが抑えられるため、誘電率及び信頼性の向上を図ることが可能

になる。

[0005] 水熱法では水酸化物を原料に用いる。例えば、水酸化バリウム ( $Ba(OH)_2$ ) などのBa源とメタチタン酸塩 ( $TiO(OH)_2$ ) や酸化チタン ( $TiO_2$ ) などのTi源とを高温高圧の水中で反応させ、得られた反応物を熱処理して  $BaTiO_3$  粉末を得る。水酸化物に含まれるOH基は、熱処理の際に原料から脱離するが、これにより、誘電体粉末を構成する粒子の内部に空孔(粒内空孔)が形成される。そして、粒内空孔を有する誘電体粉末を用いて積層セラミックコンデンサを製造すると、得られたコンデンサにおいても粒内空孔が残存する。これに対して、水熱法以外の手法で合成した誘電体粉末を用いた場合には粒内空孔は形成されない。

[0006] 特許文献1には、水熱合成誘電体粉末を積層セラミックコンデンサの誘電体層に用いることが開示されている。具体的には、水熱法で合成された第1セラミック粉末と、水熱法以外の方法で合成された第2セラミック粉末とを含むセラミックスラリーを用いてグリーンシートを作製する作製工程と、得られたグリーンシートを焼成する工程と、を含むセラミックコンデンサの製造方法が開示されている(特許文献1の請求項5)。また、特許文献1には、セラミック粒子内に存在するポア(空孔)によって、圧電性歪が緩和され、それがクラック抑制につながるとも記載されている(特許文献1の[0031])。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2019-102655号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] このように、水熱合成誘電体粉末を用いて積層セラミックコンデンサを製造することが従来から提案されるものの、本発明者らが調べたところ、そのような積層セラミックコンデンサは耐湿性の点で問題のあることが分かった

。そして、その原因として粒内空孔の存在が考えられた。すなわち、先述したように、水熱合成誘電体粉末を用いた積層セラミックコンデンサでは、セラミック誘電体に粒内空孔が残存することがある。そして、外層部を構成するセラミック誘電体に粒内空孔が残存すると、これが耐湿性低下をもたらすと考えた。また同時に粒内空孔が多く残存することで緻密性も低下すると考えた。

[0009] 本発明者らがさらに検討を進めた結果、積層セラミックコンデンサの内層部及び外層部における粒内空孔の比率を、これらが所定の関係を満足するように制御することで、耐湿性の点で特に優れた積層セラミックコンデンサを得ることができるとの知見を得た。

[0010] 本発明は、このような知見に基づき完成されたものであり、耐湿性の点で特に優れた積層セラミックコンデンサの提供を課題とする。

#### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下の態様を包含する。なお、本明細書において「～」なる表現は、その両端の数値を含む。すなわち、「X～Y」は「X以上Y以下」と同義である。

[0012] 本発明の一態様によれば、セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層され、積層方向の面である第1主面と、前記第1主面の反対側の面である第2主面と、前記第1主面及び前記第2主面に直交する幅方向の面である第1側面と、前記第1側面と反対側の面である第2側面と、前記第1主面、前記第2主面、前記第1側面、及び前記第2側面と直交する長さ方向の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第1端面と、前記第1端面の反対側の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第2端面と、を有する内層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第1主面を前記積層方向から覆う第1外層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第2主面を前記積層方向から覆う第2外層部、並びに

前記第1端面及び前記第2端面に設けられ、前記第1内部電極層及び第2内部電極層のそれぞれと接続された一对の外部端面電極を有し、

前記内層部、前記第1外層部、及び前記第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有し、

前記内層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する、積層セラミックコンデンサが提供される。

[0013] 本発明の別の態様によれば、セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層され、積層方向の面である第1主面と、前記第1主面の反対側の面である第2主面と、前記第1主面及び前記第2主面に直交する幅方向の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第1側面と、前記第1側面と反対側の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第2側面と、前記第1主面、前記第2主面、前記第1側面、及び前記第2側面と直交する長さ方向の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第1端面と、前記第1端面の反対側の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第2端面と、を有する内層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第1主面を前記積層方向から覆う第1外層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第2主面を前記積層方向から覆う第2外層部、

前記第1端面及び前記第2端面に設けられ、前記第1内部電極層と接続された一对の外部端面電極、並びに

前記第1側面及び前記第2側面に設けられ、前記第2内部電極層と接続された一对の外部側面電極を有し、

前記内層部、前記第1外層部、及び前記第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有し、

前記内層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに

前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する、積層セラミックコンデンサが提供される。

### 発明の効果

[0014] 本発明によれば、耐湿性の点で特に優れた積層セラミックコンデンサが提供される。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]第1の態様における積層セラミックコンデンサの外形を示す斜視図の一例である。

[図2]第1の態様における積層セラミックコンデンサの内部構造を模式的に示す断面図である。

[図3]第1の態様における積層セラミックコンデンサの内部構造を模式的に示す断面図である。

[図4]第2の態様における積層セラミックコンデンサの外形を示す斜視図の他の一例である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 本発明の具体的な実施形態（以下、「本実施形態」という）について説明する。なお本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において種々の変更が可能である。

[0017] <<1. 積層セラミックコンデンサ>>

本実施形態の第1の態様における積層セラミックコンデンサは、内層部、第1外層部、第2外層部、及び一对の外部端面電極を有する。内層部は、セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層された領域である。内層部は第1主面と第2主面と第1側面と第2側面と第1端面と第2端面とを有する。第1主面は、誘電体層、第1内部電極層及び第2電極層の積層方向の面である。第2主面は第1主面とは反対側の面である。第1側面は、第1主面及び第2主面に直交する幅方向の面である。第2側面は第1側面とは反対側の面である。第1端面は、第

1 主面、第2主面、第1側面、及び第2側面と直交する長さ方向の面である。第2端面は、第1端面とは反対側の面である。第1端面には第1内部電極層が引き出されている。第2端面には第2内部電極層が引き出されている。第1外層部は、セラミック誘電体で形成されており、第1主面を積層方向から覆う。第2外層部は、セラミック誘電体で形成されており、第2主面を積層方向から覆う。一对の外部端面電極は第1端面及び第2端面に設けられ、第1内部電極層及び第2内部電極層のそれぞれと接続されている。内層部、第1外層部、及び第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有する。また、内層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに第1外層部及び第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する。

[0018] 本実施形態の第2の態様における積層セラミックコンデンサは、内層部、第1外層部、第2外層部、一对の外部端面電極、及び一对の外部側面電極を有する。内層部は、セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層された領域である。内層部は第1主面と第2主面と第1側面と第2側面と第1端面と第2端面とを有する。第1主面は、誘電体層、第1内部電極層及び第2電極層の積層方向の面である。第2主面は第1主面とは反対側の面である。第1側面は、第1主面及び第2主面に直交する幅方向の面である。第2側面は第1側面とは反対側の面である。第1側面及び第2側面には第2内部電極層が引き出されている。第1端面は、第1主面、第2主面、第1側面、及び第2側面と直交する長さ方向の面である。第2端面は、第1端面とは反対側の面である。第1端面及び第2端面には第1内部電極層が引き出されている。第1外層部は、セラミック誘電体で形成されており、第1主面を積層方向から覆う。第2外層部は、セラミック誘電体で形成されており、第2主面を積層方向から覆う。一对の外部端面電極は第1端面及び第2端面に設けられ、第1内部電極層と接続されている。一对の外部側面電極は第1側面及び第2側面に設けられ、第2内部

電極層と接続されている。内層部、第1外層部、及び第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有する。また、内層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに第1外層部及び第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式 (1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する。

[0019] 第1の態様における積層セラミックコンデンサを、図1～図3を用いて説明する。図1は積層セラミックコンデンサの外形を示す斜視図である。図2は、図1に示す積層セラミックコンデンサの| | - | | 線に沿って切断した断面であり、図3は| | | - | | | 線に沿って切断した断面図である。

[0020] 積層セラミックコンデンサ(100)は、素体部(6)と、この素体部(6)の両端面(14a、14b)に設けられた一对の外部端面電極(8a、8b)とを備える。積層セラミックコンデンサ(100)及び素体部(6)は、略直方体の形状を有する。略直方体とは、直方体のみならず、角部及び/又は稜線部が丸められた直方体を包含する。

[0021] 積層セラミックコンデンサ(100)及び素体部(6)は、厚さ方向Tに相対する第1外主面(10a)及び第2外主面(10b)、幅方向Wに相対する第1外側面(12a)及び第2外側面(12b)、並びに長さ方向Lに相対する第1外端面(14a)及び第2外端面(14b)を有する。ここで厚さ方向Tとは、素体部(6)に含まれる誘電体層(2)及び内部電極層(4)が積層された方向である。長さ方向Lは、厚さ方向Tに直交するとともに、外端面(14a、14b)が対向する方向である。幅方向Wは、厚さ方向T及び長さ方向Lに直交する方向である。厚さ方向T及び幅方向Wを含む面をWT面と定義し、幅方向W及び長さ方向Lを含む面をLW面と定義し、長さ方向L及び厚さ方向Tを含む面をLT面と定義する。

[0022] 素体部(6)は、内層部(16)、第1外層部(18a)、及び第2外層部(18b)で構成される。

[0023] 内層部(16)は、誘電体層(2)を介して内部電極層(4)が交互に積層された領域である。誘電体層(2)はセラミック誘電体で形成されている

。内部電極層（４）は、複数の第１内部電極層（４ a）と複数の第２内部電極層（４ b）とで構成されている。

[0024] 内層部（１ ６）は第１主面、第２主面、第１側面、第２側面、第１端面、及び第２端面を有する。第１主面は、誘電体層（２）と内部電極層（４ a、４ b）の積層方向に垂直な面である。第２主面は、第１主面とは反対側の面（対向面）である。第１側面は、第１主面及び第２主面に直交する面、つまり幅方向Wに垂直な面である。第２側面は、第１側面とは反対側の面（対向面）である。第１端面は、第１主面、第２主面、第１側面、及び第２側面と直交する面、つまり長さ方向Lに垂直な面である。第２端面は第１端面とは反対側の面（対向面）である。第１側面及び第２側面には内部電極層（４ a、４ b）は引き出されていない。第１端面には第１内部電極層（４ a）が引き出されるものの、第２内部電極層（４ b）は引き出されていない。第２端面には第２内部電極層（４ b）が引き出されるものの、第１内部電極層（４ a）は引き出されていない。

[0025] 第１外層部（１ ８ a）は、内層部（１ ６）の第１主面を積層方向（厚さ方向T）から覆う領域である。第２外層部（１ ８ b）は、内層部（１ ６）の第２主面を積層方向から覆う領域である。第１外層部（１ ８ a）及び第２外層部（１ ８ b）はセラミック誘電体で形成されている。

[0026] 外部端面電極（８ a、８ b）は、素体部（６）の第１外端面（１ ４ a）に設けられた第１外部端面電極（８ a）と、第２外端面（１ ４ b）に設けられた第２外部端面電極（８ b）とで構成される。第１外部端面電極（８ a）は第１内部電極層（４ a）と電氣的に接続されている。第２外部端面電極（８ b）は第２内部電極層（４ b）と電氣的に接続されている。しかしながら、積層セラミックコンデンサ（１ ０ ０）において第１外部端面電極（８ a）と第２外部端面電極（８ b）は接続されておらず、電氣的に離間している。

[0027] 第２の態様における積層セラミックコンデンサの外形斜視図を図４に示す。第２の態様における積層セラミックコンデンサは、端面と側面に外部電極（外部端面電極、外部側面電極）を有する、いわゆる３端子コンデンサであ

る。第2の態様において、内部電極層及び外部電極の以外の構造は第1の態様と同じである。

[0028] 第2の態様では、第1内部電極層(4a)は、内層部の端面(第1端面、第2端面)に引き出されるものの、側面(第1側面、第2側面)には引き出されていない。第2内部電極層(4b)は、内層部の側面(第1側面、第2側面)に引き出されるものの、端面(第1端面、第2端面)には引き出されていない。

[0029] 素体部(6)の第1外端面(14a)及び第2外端面(14b)のそれぞれに第1外部端面電極(8a)及び第2外部端面電極(8b)が設けられ、さらに第1外側面(12a)及び第2外側面(12b)のそれぞれに第1外部側面電極(8c)及び第2外部側面電極(8d)が設けられている。外部端面電極(8a、8b)の両方は第1内部電極層(4a)と電氣的に接続されている。外部側面電極(8c、8d)の両方は第2内部電極層(4b)と電氣的に接続されている。外部端面電極(8a、8b)と外部側面電極(8c、8d)は接続されておらず、電氣的に離間している。

[0030] 第1の態様及び第2の態様のいずれであっても、積層セラミックコンデンサ(100)や素体部(6)のサイズは、特に限定されない。例えば、長さ方向L寸法が0.2mm以上3.2mm以下、幅方向W寸法が0.1mm以上2.5mm以下、積層方向T寸法が0.1mm以上2.5mm以下である。なお、図1~3では長さ方向L寸法が幅方向W寸法より大きくなるよう示されているが、本実施形態の積層セラミックコンデンサは、このような寸法を有するものに限定されない。長さ方向L寸法が幅方向W寸法より小さくてもよい。

[0031] <内層部 - 誘電体層>

内層部は、セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して内部電極層(第1内部電極層、第2内部電極層)が交互に積層された領域である。誘電体層は、誘電体原料を含む内層用グリーンシートを焼成して作製されるセラミック誘電体で構成される。セラミック誘電体は、多数の誘電体粒子が粒界及

び三重点を介して結合した焼結多結晶体（セラミック）からなる。つまり、誘電体粒子（誘電体グレイン）を主成分として含む。なお主成分とはセラミック誘電体中の含有割合が最も大きい成分、つまり50質量%以上の成分である。

[0032] ペロブスカイト型酸化物は、一般式： $ABO_3$ で表される組成を有しており、室温で立方晶、正方晶、斜方晶、又は菱面体晶などの立方晶類似の結晶構造をもつ。またAサイト元素の原子（以下、「Aサイト原子」）及びBサイト元素の原子（以下、「Bサイト原子」）のそれぞれは、イオン化してペロブスカイト構造のAサイト及びBサイトを占める。Aサイト元素として、バリウム（Ba）、カルシウム（Ca）、及びストロンチウム（Sr）などの比較的大きいイオンサイズの元素が例示され、Bサイト元素として、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、及びハフニウム（Hf）などの比較的小さいイオンサイズの元素が例示される。Aサイト元素及びBサイト元素の組み合わせは、ペロブスカイト型構造を維持する限り、特に限定されない。Aサイト元素及びBサイト元素のそれぞれは、一種類の元素のみを含んでもよく、あるいは複数の元素を組み合わせ含んでもよい。さらにペロブスカイト型構造が維持される限り、Aサイト元素とBサイト元素のモル比は1：1から偏倚してもよい。

[0033] ペロブスカイト型酸化物の具体例として、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）系化合物、チタン酸カルシウム（ $CaTiO_3$ ）系化合物、チタン酸ストロンチウム（ $SrTiO_3$ ）系化合物、及びこれらの混晶体や固溶体が例示される。好ましくは、Aサイト元素はバリウム（Ba）を含み、且つBサイト元素はチタン（Ti）を含む。すなわち、好適には、ペロブスカイト型酸化物はチタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）系化合物である。なお $BaTiO_3$ 系化合物は、 $BaTiO_3$ のみならず、 $BaTiO_3$ のBaの一部をSr及び／又はCaなどの他のAサイト元素で置換したもの、あるいはTiの一部をZr及び／又はHfなどの他のBサイト元素で置換したものを包含する。

[0034] セラミック誘電体は副成分を含んでもよい。副成分として、限定される訳

ではないが、希土類元素（RE）、マグネシウム（Mg）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、クロム（Cr）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、バナジウム（V）、及びこれらの化合物などが挙げられる。副成分として、上述した成分を単独で含んでもよく、あるいは複数の成分を組み合わせ含んでもよい。副成分の存在形態は限定されない。誘電体粒子、粒界、及び三重点のいずれかに含まれていればよい。

[0035] 誘電体粒子はコアシェル粒子を含んでもよい。コアシェル粒子とは、粒子の表層（シェル部）に副成分の少なくとも一部が高濃度で固溶し、粒子の中央部（コア部）に副成分が低濃度で固溶する又は副成分が固溶していない構造（コアシェル構造）をもつ粒子のことである。あるいは、誘電体粒子は均一固溶粒子を含んでもよい。

[0036] 内層部を占める誘電体層の厚さは、好適には0.3  $\mu\text{m}$ 以上0.5  $\mu\text{m}$ 以下である。誘電体層の厚さを所定値以上にすることで、積層セラミックコンデンサ使用時の絶縁破壊の発生及び寿命劣化を抑制することが可能となる。また誘電体層の厚さを所定値以下にすることで、誘電体層が薄層化され、積層セラミックコンデンサのより一層の大容量化が可能になる。誘電体層の層数は特に限定されない。好適には外層部及び内層部を構成する誘電体層の層数は100枚以上2000枚以下である。

[0037] <内層部 - 内部電極層>

内部電極層（第1内部電極層、第2内部電極層）は対向電極部と引出電極部とで構成され、誘電体層とともに内層部を構成する。対向電極部は誘電体層を挟み込み、容量素子としての機能を発現させる働きがある。引出電極部は、内層部の端面及び／又は側面にまで延在し、そこで対向電極部と外部電極（外部端面電極、外部側面電極）とを電気的につなぐ働きがある。内部電極層は導電性金属を含む。導電性金属として、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）-パラジウム（Pd）合金及び／又は金（Au）などの公知の電極材料を用いればよい。内部電極層

は、内層用グリーンシート表面に印刷された導電ペースト層を焼結して作製される。

[0038] 内部電極層は、導電性金属以外の他の成分を含んでもよい。他の成分として、共材として働くセラミック成分を挙げることができる。また内部電極層の厚さは、好適には0.30  $\mu\text{m}$ 以上0.40  $\mu\text{m}$ 以下である。内部電極厚さを所定値以上にすることで、電極途切れなどの問題の発生を防ぐことができる。また所定値以下にすることで、コンデンサ中で誘電体層が占める割合の低下を防ぐことができ、大容量化に寄与する。さらに内部電極層の層数は、好適には10枚以上1000枚以下である。

[0039] <外層部>

外層部（第1外層部、第2外層部）は、内層部の上下それぞれに設けられる。外層部はセラミック誘電体で構成され、その内部に内部電極層を含まない領域である。外層部は、誘電体原料を含む外層用グリーンシートを焼成して作製される。

[0040] <外部電極>

外部電極（外部端面電極、外部側面電極）は、積層セラミックコンデンサの入出力端子として働く。第1の態様のコンデンサは、両端面に設けられた外部端面電極（第1外部端面電極、第2外部端面電極）のみをもつ。第2の態様のコンデンサは、両端面に設けられた外部端面電極（第1外部端面電極、第2外部端面電極）と両側面に設けられた外部側面電極（第1外部側面電極、第2外部側面電極）をもつ。外部電極として、公知の構成を採用できる。例えば、下地電極層とその上に配置されためっき層を備えてもよい。あるいは、下地電極層を設けずに、めっき層のみで外部電極を構成してもよい。

[0041] <粒内空孔比率>

本実施形態の積層セラミックコンデンサは、内層部、第1外層部、及び第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有する。すなわち、これらのセラミック誘電体は水熱合成誘電体粉末を用いて作製されている。

[0042] 本実施形態の積層セラミックコンデンサは、内層部におけるセラミック誘電体（以下、「内層セラミック」と総称する場合がある。）の粒内空孔比率（ $N_{inner}$ ）、並びに外層部（第1外層部及び第2外層部）におけるセラミック誘電体（以下、「外層セラミック」と総称する場合がある。）の粒内空孔比率（ $N_{outer}$ ）が、式（1）： $N_{outer} < N_{inner}$ を満足する。ここで、粒内空孔比率は、積層セラミックコンデンサの長さ方向中央部を横切る断面（WT面）における単位面積当たりの粒内空孔の個数である。また粒内空孔とは、セラミック誘電体を構成する誘電体粒子の内部に存在する空孔である。言い換えると、誘電体粒子の内部に存在し、誘電体粒子を構成する主成分や意図的に添加された副成分等の固体成分を含まない領域である。したがって、粒子間の界面や三重点に存在する粒子外空孔とは区別される。内部に空孔を有する粒子を空孔付き粒子と呼ぶ。

[0043] 内層セラミック及び外層セラミックのそれぞれにおける粒内空孔比率を、上述した関係を満足するように制御することで、内層部における粒内空孔の効果を確保しながら、耐湿性向上の効果を発揮させることが可能になる。

[0044] この点について説明するに、内層セラミックは容量素子としての機能を有する領域である。内層セラミックに粒内空孔を設けることで、積層セラミックコンデンサの諸特性を向上させることが可能になる。先述したように、粒内空孔は、水熱合成誘電体粉末を原料に用いることで形成される。一方で、水熱合成誘電体粉末を用いることで、積層セラミックコンデンサの薄層化及び高容量化が可能になる。さらに、誘電体粒子の粒径バラツキが抑えられるため、誘電率及び信頼性の向上を図ることが可能になる。その上、粒内空孔を有する粒子（空孔付き粒子）は、空孔周辺部の結晶性が高く、副成分元素拡散による問題発生を抑えることができる。そのため、特性向上を図ることができる。例えば、誘電体粒子がコアシェル粒子である場合には、焼成工程で粒成長させても副成分の拡散及び固溶が必要以上に進行しない。コアシェル構造を破壊することなく粒成長が可能であるため、高い誘電率と平坦な温度特性及び優れた信頼性との両立を図ることができる。

[0045] 誘電体層の厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、良品の確保及び信頼性の確保のため内層セラミックの粒内空孔比率はある程度に高い方が好ましい。粒内空孔比率は $8\ \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上 $18\ \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $11\ \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上 $18\ \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下がより好ましい。なお、粒内空孔比率は、積層セラミックコンデンサの長さ方向中央部を横切る断面（WT面）を透過電子顕微鏡（TEM）で観察して求められる。具体的には、WT面を含む厚さ $80\ \text{nm}$ のTEM観察用サンプルを作製する。得られたサンプルを $2\ \mu\text{m}$ 角視野でTEM観察して、粒内空孔の個数を数える。そして、得られた個数をセラミック部分（誘電体層）の面積で除して、単位面積（ $1\ \mu\text{m}^2$ ）当たりの個数を算出する、3箇所（ $n=3$ ）について同様の操作を行い、単位面積当たりの粒内空孔の個数の平均値を粒内空孔比率として求める。また、空孔の平均孔径は、好適には $10\ \text{nm}$ 以上 $50\ \text{nm}$ 以下、特に好適には $10\ \text{nm}$ 以上 $30\ \text{nm}$ 以下である。

[0046] これに対して、内層セラミックを上下から挟む外層セラミックは容量素子として働かない。また、外層セラミックが過度に多くの粒内空孔を有していると耐湿性が低下する恐れがある。すなわち、外層セラミックは内部電極層を有していない。積層セラミックコンデンサ製造時の焼成工程で内部電極層からの応力の影響を受けず、そのため、内層セラミックに比べて焼結性が低い傾向にある。焼結性の低い外層セラミックが粒内空孔を有していると、この空孔を通して外部環境の水分が侵入し易くなる。侵入した水分は、容量素子として働く内層セラミックに到達し、絶縁抵抗低下などの問題を引き起こす恐れがある。

[0047] そのため、外層セラミックの粒内空孔比率を内層セラミックの粒内空孔比率より小さく抑えることで、内層セラミックにおける粒内空孔の効果を確保しながら、耐湿性向上の効果を発揮させることが可能となる。したがって、本実施形態では、式（1）： $N_{\text{outer}} < N_{\text{inner}}$ を満足することを要件とする。

[0048] 一方で、上記式（1）を満足することを前提としながら、外層セラミック

にもある程度の粒内空孔を設けることは有効である。すなわち、内層部の誘電体層を薄層化して信頼性の向上を図るには、電氣的に有効な内層セラミック全体にわたって誘電体粒子の粒径バラツキを抑える必要がある。内層セラミックのうち、外層セラミックに接する部分の有効部の粒径バラツキを抑えるためには、外層セラミックに多少なりとも粒内空孔が含まれている方が有利である。

[0049] 優れた耐湿性を維持しながら誘電体層の薄層化及び信頼性向上を図る観点から、上記式(1)を満足することを前提としながら、外層セラミックにおける粒内空孔比率( $N_{outer}$ )は3個/ $\mu m^2$ 以上13個/ $\mu m^2$ 以下が好ましく、3個/ $\mu m^2$ 以上11個/ $\mu m^2$ 以下がより好ましい。

[0050] なお、外層セラミックは第1外層部に対応する箇所と第2外層部に対応する箇所を含む。第1外層部に対応する箇所の粒内空孔比率と第2外層部に対応する箇所の粒内空孔比率は同じであってもよく、あるいは異なってもよい。両者が内層セラミックの粒内空孔比率より小さい限り、両者の大小関係は限定されない。

[0051] 好適な一態様によれば、内層セラミックのジルコニウム( $Zr$ )濃度( $Z_{rinner}$ )、及び外層セラミックのジルコニウム( $Zr$ )濃度( $Z_{rou\text{t}er}$ )は、式(2):  $Z_{rinner} < Z_{rou\text{t}er}$ を満足する。後述するように、積層セラミックコンデンサ製造時に、外層用グリーンシートに $Zr$ 等の粒成長促進材を加え、その量を内層用グリーンシートよりも多くすれば、外層セラミックの粒内空孔比率を抑えることができる。また、その場合、最終的に得られる積層セラミックコンデンサにおいて、外層セラミックにおける粒成長促進材( $Zr$ 等)の濃度が内層セラミックよりも高くなる。なお、第1外層部に対応する箇所の $Zr$ 濃度と第2外層部に対応する箇所の $Zr$ 濃度は、両者が内層セラミックの $Zr$ 濃度より高い限り、同じであってもよく、あるいは異なってもよい。

[0052] 好適な別の態様によれば、内層セラミックの誘電体粒子の平均粒径( $D_{50inner}$ )、及び外層セラミックの誘電体粒子の平均粒径( $D_{50outer}$ )

は、式(3)： $D50_{inner} < D50_{outer}$ を満足する。積層セラミックコンデンサ製造時に、外層セラミックの粒成長を促進することで、そこでの粒内空孔比率を抑えることができる。なお、第1外層部に対応する箇所の平均粒径と第2外層部に対応する箇所の平均粒径は、両者が内層セラミックの平均粒径より大きい限り、同じであってもよく、あるいは異なってもよい。

[0053] 好適には、内層セラミックの誘電体粒子の平均粒径( $D50_{inner}$ )は130nm以上210nm以下である。平均粒径を所定値以上にすることで、粒子の結晶性、及びそれに伴う諸特性向上の効果を発揮させることができる。また平均粒径を所定値以下にすることで、誘電体層を薄層化して積層セラミックコンデンサの大容量化を図ることができる。その上、信頼性向上の効果がある。なお、上述した平均粒径は、空孔付き粒子のみならず空孔を含まない粒子を含む誘電体粒子全体についての平均粒径である。

[0054] <<2. 積層セラミックコンデンサの製造方法>>

本実施形態の積層セラミックコンデンサは、上述した要件を満足する限り、その製造方法は限定されない。しかしながら、好適な製造方法は、以下の工程：セラミック誘電体用の主成分粉末を合成する工程（合成工程）、主成分粉末に副成分原料を混合して誘電体原料を得る工程（混合工程）、誘電体原料にバインダー及び溶媒を添加及び混合してスラリー化し、得られたスラリーから内層用グリーンシート及び外層用グリーンシートを成形する工程（成形工程）、内部電極用導電ペーストを用いて、内層用グリーンシート表面にパターン化された導電ペースト層を形成する工程（印刷工程）、導電ペースト層が形成された複数枚の内層用グリーンシートを積層し、その上下に外層用グリーンシートを積層し、全体を圧着して、積層ブロックを作製する工程（積層工程）、得られた積層ブロックを切断して積層チップを作製する工程（切断工程）、得られた積層チップに脱バインダ処理及び焼成処理を施して、素体部を得る工程（焼成工程）、並びに得られた素体部に外部電極（外部端面電極、外部側面電極）を形成して、積層セラミックコンデンサを作製する工程（外部電極形成工程）を備える。また、得られた積層セラミックコ

ンデンサにおいて、内層セラミックの粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、及び外層セラミックの粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) が、式 (1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足するように製造条件を制御する。各工程の詳細を以下に説明する。

[0055] <合成工程>

合成工程では、セラミック誘電体形成に用いる主成分粉末を合成する。主成分粉末は、 $BaTiO_3$ 系化合物などのペロブスカイト型構造 ( $ABO_3$ ) をもつ誘電体粉末である。主成分粉末として水熱合成誘電体粉末を使用する。これにより、内部に空孔を有する誘電体粒子 (空孔付き粒子) を含む積層セラミックコンデンサの作製が可能になる。主成分粉末として、水熱合成誘電体粉末のみを用いてもよく、あるいは水熱合成誘電体粉末と水熱法以外の手法で合成した誘電体粉末を組み合わせ用いてもよい。また、合成後の主成分粉末を粉砕して粒径を調整してもよい。

[0056] 水熱合成誘電体粉末は、ペロブスカイト型構造を構成するAサイト元素を含む原料 (Aサイト原料) とBサイト元素を含む原料 (Bサイト原料) を高温高圧下で水熱反応させて合成することができる。具体的には、原料を水とともにオートクレーブなどの密封容器に入れ、加熱することで水熱反応が起こる。Aサイト原料として、水酸化バリウム ( $Ba(OH)_2$ ) などの水酸化物を用いる。Bサイト原料として、酸化チタン ( $TiO_2$ ) やメタチタン酸 ( $TiO(OH)_2$ ) などの酸化物やその水和物を用いる。加熱温度は、限定される訳ではないが、 $150^\circ\text{C}$ 以上 $250^\circ\text{C}$ 以下でよい。水熱反応により得られた生成物を乾燥して誘電体粉末を得ることができる。また、誘電体粉末の結晶性を高めるために、生成物に熱処理を施してもよい。熱処理は、例えば $800^\circ\text{C}$ 以上 $1000^\circ\text{C}$ 以下の温度で行えばよい。

[0057] <混合工程>

混合工程では、主成分粉末に、副成分 ( $Ni$ 、 $Re$ 、 $Mg$ 、 $Mn$ 、 $Si$ 、 $Al$ 、 $V$ 等) 原料を混合して誘電体原料を得る。副成分原料として、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、有機酸塩、アルコキシド及び／又はキレート化合物など公知のセラミック原料を用いればよい。また、副成分原料の他に

主成分粉末の組成制御剤を加えてもよい。例えば、主成分粉末がチタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) 粉末である場合に、炭酸バリウム ( $BaCO_3$ ) 等のBa原料を加えれば、セラミック誘電体の主成分組成を制御できる。混合手法は特に限定されない。例えば、秤量した主成分粉末と副成分原料を粉砕媒体及び純水とともにボールミルを用いて湿式で混合及び粉砕する手法が挙げられる。湿式で混合を行った場合には、混合物を乾燥すればよい。

[0058] <成形工程>

成形工程では、誘電体原料にバインダ及び溶媒を添加及び混合してスラリー化し、得られたスラリーから内層用グリーンシート及び外層用グリーンシートを成形する。バインダとして、ポリビニルブチラール系バインダなど公知の有機バインダを用いればよい。また溶媒として、トルエンやエタノールなどの公知の有機溶媒を用いればよい。必要に応じて可塑剤などの添加剤を加えてもよい。成形は、リップ法などの公知の手法で行えばよい。成形後のシート厚は、例えば1  $\mu m$ 以下である。

[0059] <印刷工程>

印刷工程では、導電ペーストを用いて、内層用グリーンシートの表面に、パターン化された導電ペースト層を形成する。導電ペースト層は、焼成後に内部電極層になる。導電ペーストに含まれる導電性金属としてニッケル (Ni)、銅 (Cu)、銀 (Ag)、パラジウム (Pd)、及びこれらを含む合金などの導電材料を用いればよい。また導電ペーストには共材として働くセラミック成分を加えてもよい。導電ペースト層の形成手法は特に限定されない。例えばスクリーン印刷、グラビア印刷などの手法が挙げられる。

[0060] <積層工程>

積層工程では、導電ペースト層が形成された複数枚の内層用グリーンシートを積層し、その上下に外層用グリーンシートを積層する。その後、全体を圧着して、積層ブロックを作製する。内層用グリーンシートは、焼成工程を経て、積層セラミックコンデンサの内層部を構成するセラミック誘電体 (内層セラミック) になる。外層用グリーンシートは、外層部を構成するセラミ

ック誘電体（外層セラミック）になる。積層するグリーンシートの枚数は、必要とされる容量を得るように調整すればよい。

[0061] <切断工程>

切断工程では、得られた積層ブロックを切断して積層チップを得る。切断は、所定のサイズのチップが得られ、且つ導電ペースト層の一部が積層チップの端面に露出するように行えばよい。また、第2の態様における積層セラミックコンデンサを製造する場合には、導電ペースト層の一部が積層チップの側面に露出するように切断を行えばよい。

[0062] 必要に応じて、得られた積層チップにバレル研磨処理を施してもよい。この処理により、グリーン素体部の角部及び／又は稜線部に丸みをもたせることが可能になる。

[0063] <焼成工程>

焼成工程では、積層チップに脱バインダ処理及び焼成処理を施して、素体部を得る。焼成処理により導電ペースト層と内層用グリーンシートとが共焼結されて、内層部を構成する内部電極層とセラミック誘電体とになる。外層用グリーンシートは焼結されて、外層部を構成するセラミック誘電体になる。

[0064] 脱バインダ処理の条件はグリーンシート及び導電ペースト層に含まれる有機バインダの種類に応じて決めればよい。また焼成処理は、積層チップが十分に緻密化する温度で行えばよい。例えば1200℃以上1300℃以下の温度で0分以上10分以下保持する条件で行えばよい。また焼成は、BaTiO<sub>3</sub>等の主成分化合物が還元されることなく、且つ導電性材料の酸化が抑制される雰囲気で行う。例えば酸素分圧 $1.8 \times 10^{-9} \sim 8.7 \times 10^{-10}$  MPaのN<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O気流中に行えばよい。さらに焼成後にアニール処理を施してもよい。

[0065] <外部電極形成工程>

外部電極形成工程では、素体部に外部電極（外部端面電極、外部側面電極）を形成して、積層セラミックコンデンサを作製する。外部電極の形成は公

知の手法で行えばよい。例えば、素体部の内部電極層が引き出されて露出した端面及び／又は側面に、CuやNiなどの導電成分を主成分とする導電ペーストを塗布及び焼き付けて下地層を形成する。下地層は、焼成前のグリーン素体部の両端面に導電ペーストを塗布した後に焼成処理を施す手法で形成してもよい。下地層を形成した後、電解めっきを施して下地層の表面にNi、Snなどのめっき皮膜を形成すればよい。これにより積層セラミックコンデンサが作製される。

[0066] <粒内空孔比率の制御>

本実施形態の製造方法において、内層セラミック及び外層セラミックの粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ 、 $N_{outer}$ ) を制御することが重要である。具体的には、粒内空孔比率が、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足するように製造条件を制御する。

[0067] 粒内空孔比率制御の手法は限定されない。例えば、主成分粉末に粒成長促進材や粒成長抑制材を加え、その量を調整する手法が挙げられる。粒成長促進材として、ジルコニウム (Zr)、ケイ素 (Si)、バナジウム (V)、及び／又はアルミニウム (Al) などが挙げられる。焼成工程で誘電体粒子が粒成長する。その際、粒成長が進むほど、粒内空孔が小さくなり、場合によっては消滅する。したがって、外層用グリーンシートに粒成長促進材を加え、その量を内層用グリーンシートよりも多くすれば、外層セラミックの粒内空孔比率を抑えることができる。その場合、最終的に得られる積層セラミックコンデンサにおいて、外層セラミックにおける粒成長促進材 (Zr等) の濃度が内層セラミックよりも高くなる。

[0068] あるいは、主成分粉末の組成を調整する手法が挙げられる。主成分粉末は、 $BaTiO_3$  に代表される式 :  $ABO_3$  で表される組成を有するペロブスカイト型酸化物である。ペロブスカイト型酸化物は、Bサイト元素 (Ti等) に対するAサイト元素 (Ba等) のモル比 (A/B比) が小さいほど粒成長が促進される。したがって、外層用グリーンシートの主成分粉末のモル比 (A/B比) を小さくすれば、外層セラミックの粒内空孔比率を抑えることが

できる。

[0069] さらに、主成分粉末などの原料粒子の粒径を調整する手法が挙げられる。原料粒子が小さいほど粒成長が進む。したがって、外層用グリーンシートの主成分粉末として、内層用グリーンシートの主成分粉末よりも粒径の小さいものを用いることで、外層セラミックの粒内空孔比率を抑えることができる。

[0070] 別の手法として、水熱法以外の手法、例えば固相法で合成した誘電体粉末を主成分粉末に加える手法が挙げられる。先述したように、水熱合成誘電体粉末は粒内空孔を有するのに対し、水熱法以外の手法で合成した誘電体粉末は粒内空孔を有さない。したがって、水熱合成誘電体粉末と水熱法以外の手法で合成した誘電体粉末を併用することで、粒内空孔比率を制御できる。具体的には、水熱合成誘電体粉末から内層用グリーンシートを作製する一方で、水熱合成誘電体粉末と固相法で合成した誘電体粉末の混合粉から外層用グリーンシートを作製する手法が挙げられる。

[0071] 内層セラミック及び外層セラミックの粒内空孔比率が所定の関係を満足するよう制御できれば、粒内空孔比率制御の手法は限定されない。

## 実施例

[0072] 本実施形態を以下の例によってさらに具体的に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0073] (1) 積層セラミックコンデンサの作製

### [実施例1]

実施例1では、水熱法で合成したチタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) 粉末を主成分粉末に用いて内層用グリーンシート及び外層用グリーンシートを作製し、これらを用いて積層セラミックコンデンサを作製した。具体的な作製手順を以下に示す。

[0074] <主成分粉末の合成>

チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) 粉末を水熱法で合成した。まず酸化チタン ( $TiO_2$ ) 粉末及び水酸化バリウム ( $Ba(OH)_2$ ) 粉末を秤量し、こ

れに純水を加えてスラリーを作製した。そして、作製したスラリーを密封容器に入れ、攪拌しながらスラリーの温度を200～250℃まで上昇させた。そして、200～250℃で4～24時間保持して液相反応を進めた。その後、密封容器の内部圧力を大気圧に戻し、密封容器に対する加熱を止めてスラリーを放置した。冷却後にスラリーを密封容器から取り出し、乾燥機に入れて水分を蒸発させた。このようにして、平均粒径130nmの水熱合成BaTiO<sub>3</sub>粉末を得た。

[0075] <内層用グリーンシートの作製>

水熱合成BaTiO<sub>3</sub>粉末（平均粒径130nm）に炭酸バリウム（BaCO<sub>3</sub>）を加え、得られた混合物を、ZrO<sub>2</sub>ボールミルを用いて水中で24時間湿式粉碎（調合）した後に乾燥及び熱処理して誘電体原料とした。BaCO<sub>3</sub>の添加量は、最終的に得られる積層セラミックコンデンサの内層部を構成するセラミック誘電体のモル比（Ba/Ti比）が1.0025となるように調整した。次いで、得られた誘電体原料に、ポリビニルブチラール系バイнда、及び有機溶媒たるエタノールを加えて、所定時間ボールミルにより湿式混合して、スラリーを作製した。このスラリーをシート成形して、内層用グリーンシートを作製した。

[0076] <外層用グリーンシートの作製>

水熱合成BaTiO<sub>3</sub>粉末（平均粒径130nm）に炭酸バリウム（BaCO<sub>3</sub>）及びZrO<sub>2</sub>を加え、得られた混合物を、ZrO<sub>2</sub>ボールミルを用いて水中で24時間湿式粉碎した後に乾燥及び熱処理して誘電体原料とした。BaCO<sub>3</sub>添加量は、最終的に得られる積層セラミックコンデンサの外層セラミックのモル比（Ba/Ti比）が1.0025となるように調整した。また、ZrO<sub>2</sub>添加量は、BaTiO<sub>3</sub>粉末に対して0.3質量%とした。次いで、得られた誘電体原料に、ポリビニルブチラール系バイнда、及び有機溶媒たるエタノールを加えて、所定時間ボールミルにより湿式混合して、スラリーを作製した。このスラリーをシート成形して、外層用グリーンシートを作製した。

## [0077] &lt;積層体の作製&gt;

得られた内層用グリーンシート表面に、Niを主体とする導電ペーストをスクリーン印刷し、内部電極層になる導電ペースト層をパターン形成した。その後、導電ペースト層が形成された複数枚の内層用グリーンシートを積層するとともに、その上下に導電ペースト層が形成されていない外層用グリーンシートを配置し、全体を圧着して積層ブロックを作製した。そして、得られた積層ブロックをダイシングソーにて切断して積層チップにした。積層は、導電ペースト層が引き出されている端部が互い違いになるように行った。また切断は、導電ペースト層の引出部が端面に露出するように行った。

[0078] 得られた積層チップを、 $N_2$ 気流中、最高温度 $270^{\circ}C$ の条件で熱処理し、さらに $N_2-H_2O-H_2$ 気流中、最高温度 $800^{\circ}C$ の条件で熱処理した。その後、 $N_2-H_2O-H_2$ 気流中で焼成した。焼成は、最高温度 $1230\sim 1400^{\circ}C$ 、昇温速度 $20\sim 60^{\circ}C/分$ 、キープ時間 $60分$ 、酸素分圧 $5.0\times 10^{-13}\sim 1.7\times 10^{-12}MPa$ の条件で行った。続いて、 $N_2-H_2O-H_2$ 気流中、最高温度 $1050^{\circ}C\times 60分$ 間の条件で熱処理を施した。これにより素体部を得た。

[0079] 焼成により得られた素体部の、内部電極層が引き出された端面に、銅(Cu)を主成分とする導電ペーストを塗布した。その後、塗布した導電ペーストを $900^{\circ}C$ で焼き付けて、外部電極(外部端面電極)の下地層を形成した。さらに、下地層の表層に、湿式メッキによってNiめっきとSnめっきをこの順で行った。このようにして、積層セラミックコンデンサを作製した。

[0080] 作製された積層セラミックコンデンサは、長さL寸法が $1.0mm$ 、幅方向W寸法が $0.5mm$ 、厚さ方向T寸法が $0.5mm$ であった。また、内層部における誘電体層の厚さは $0.49\mu m$ 、内部電極層の厚さは $0.44\mu m$ 、誘電体層の層数は $470層$ であった。

## [0081] [実施例2]

実施例2では、内層用グリーンシート作製時に、水熱合成BaTiO<sub>3</sub>粉末(平均粒径 $130nm$ )の代わりに、水熱合成BaTiO<sub>3</sub>粉末(平均粒径 $8$

0 nm) を用いた。それ以外は実施例 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。なお、水熱合成 BaTiO<sub>3</sub> 粉末 (平均粒径 80 nm) は、水熱時のスラリー温度を低くした以外は水熱合成 BaTiO<sub>3</sub> 粉末 (平均粒径 130 nm) と同様の手順で合成した。

[0082] [実施例 3]

実施例 3 では、外層用セラミックグリーンシート作製時に ZrO<sub>2</sub> を加えなかった。また、BaCO<sub>3</sub> 添加量を、外層セラミックのモル比 (Ba/Ti 比) が 1.0000 となるように調整した。それ以外は実施例 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0083] [実施例 4]

実施例 4 では、外層用セラミックグリーンシート作製時に加える ZrO<sub>2</sub> の添加量を 0.3 質量% から 0.5 質量% に変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0084] [実施例 5]

実施例 5 では、外層用セラミックグリーンシート作製時の粉砕時間を 24 時間から 48 時間に変更するとともに、ZrO<sub>2</sub> を加えなかった。それ以外は実施例 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0085] [実施例 6]

実施例 6 では、実施例 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0086] [実施例 7]

実施例 7 では、内層用セラミックグリーンシート作製時に BaCO<sub>3</sub> とともに ZrO<sub>2</sub> を加え、その添加量 (ZrO<sub>2</sub> 添加量) を BaTiO<sub>3</sub> 粉末に対して 0.1 質量% とした。それ以外は実施例 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0087] [実施例 8]

実施例 8 では、外層用セラミックグリーンシート作製時に、水熱合成 BaTiO<sub>3</sub> 粉末 (平均粒径 130 nm) : 70 質量% 及び固相合成した BaTi

$\text{O}_3$ 粉末（平均粒径130nm）：30質量%を含む混合粉末を主成分粉末に用いた。また、外層用セラミックグリーンシート作製時に加える $\text{BaCO}_3$ の添加量を、外層セラミックのモル比（ $\text{Ba}/\text{Ti}$ 比）が1.0050となるように調整した。それ以外は実施例1と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0088] [実施例9]

実施例9では、外層用セラミックグリーンシート作製時に、水熱合成 $\text{BaTiO}_3$ 粉末（平均粒径130nm）：85質量%及び固相合成した $\text{BaTiO}_3$ 粉末（平均粒径130nm）：15質量%を含む混合粉末を主成分粉末に用いた。また、外層用セラミックグリーンシート作製時に $\text{ZrO}_2$ を加えなかった。さらに、 $\text{BaCO}_3$ 添加量を、外層セラミックのモル比（ $\text{Ba}/\text{Ti}$ 比）が1.0050となるように調整した。それ以外は実施例1と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0089] [実施例10]

実施例10では、内層用セラミックグリーンシート作製時に $\text{BaCO}_3$ とともに $\text{ZrO}_2$ を加え、その添加量（ $\text{ZrO}_2$ 添加量）を $\text{BaTiO}_3$ 粉末に対して0.1質量%とした。また、外層用セラミックグリーンシート作製時に $\text{ZrO}_2$ を加えなかった。さらに、 $\text{BaCO}_3$ 添加量を、外層セラミックのモル比（ $\text{Ba}/\text{Ti}$ 比）が1.0000となるように調整した。それ以外は実施例1と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0090] [比較例1]

比較例1では、内層用セラミックグリーンシート作製時に、水熱合成 $\text{BaTiO}_3$ 粉末（平均粒径130nm）：10質量%及び固相合成した $\text{BaTiO}_3$ 粉末（平均粒径130nm）：90質量%を含む混合粉末を主成分粉末に用いた。また、外層用セラミックグリーンシート作製時の粉砕時間を24時間から12時間に変更するとともに、 $\text{ZrO}_2$ を加えなかった。それ以外は実施例1と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0091] [比較例2]

比較例 2 では、外層用セラミックグリーンシート作製時の粉碎時間を 24 時間から 12 時間に変更するとともに、 $ZrO_2$  を加えなかった。それ以外は実施例 1 と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

[0092] (2) 評価

実施例 1 ~ 10、比較例 1 及び 2 で作製した積層セラミックコンデンサについて、各種特性の評価を以下のとおり行った。

[0093] <TEM 観察>

透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて、積層セラミックコンデンサの WT 面を観察して、粒内空孔比率を調べた。具体的には、積層セラミックコンデンサを長さ方向中央まで研磨して WT 面を露出させ、さらに加工して、WT 面を含む厚さ 80 nm の TEM 観察用サンプルを作製した。そして、得られたサンプルの TEM 観察を行った。この際、断面を内層部及び外層部に分けし、内層部の W 方向及び T 方向の中心付近のセラミック誘電体部分、及び外層部の W 方向及び T 方向の中心付近のそれぞれについて観察を行った。そして、誘電体粒子中に存在する空孔の個数を数え、得られた個数をセラミック部分の面積で除して、単位面積 ( $1 \mu m^2$ ) 当たりの個数を算出した。内層部及び外層部それぞれの 3箇所 ( $n = 3$ ) で同様の操作を行い、単位面積当たりの粒内空孔の個数の平均値を粒内空孔比率として求めた。

[0094] なお、内層部の側面近傍には内部電極層を含まない領域 (サイドマージン部) がある。このサイドマージン部と内層部の中心部とは、同じグリーンシート (内層用グリーンシート) を焼成して得られている。そのため、サイドマージン部を構成するセラミック誘電体は、その組成及び/又は微細構造が、内層部を構成するセラミック誘電体と連続している。すなわち、サイドマージン部と内層部との間には、物理的・化学的な境界が存在しない。また、サイドマージン部における粒内空孔割合は、内層部の中心部における粒内空孔割合と同等もしくは粒成長すると少し少ない。

[0095] <SEM 観察>

走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて、積層セラミックコンデンサの WT 面

を観察して、誘電体層の厚さ、及び誘電体粒子の粒径（ $D_{50}$ ）を調べた。具体的には、積層セラミックコンデンサを長さ（ $L$ ）方向中央まで研磨して断面（ $WT$ 面）を露出させた。次に、露出させた断面において、幅方向 $W$ での中心線、及びこの中心線から幅方向 $W$ に向かって両側に等間隔に引いた2本の線の合計5本の線上で、厚さ方向中央近傍に位置する内層部の誘電体層の厚さを測定し、その平均値を誘電体層の厚さとした。

[0096] また倍率5000倍、加速電圧15kV、視野 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ の条件で、露出させた断面における誘電層中の誘電体粒子のSEM像を撮像した。この際、内層部の $W$ 方向及び $T$ 方向の中心付近のセラミック誘電体について撮像を行った。ついで、画像処理ソフトを用いて全ての誘電体粒子の縁を認識して粒子の断面積を算出し、この面積から円相当径を粒子の直径として算出した。欠けて撮像されている誘電体粒子を除き、撮像した範囲内に含まれる全ての誘電体粒子の直径を測定し、その平均値を求めて、内層セラミックにおける誘電体粒子の平均粒径（ $D_{50_{inner}}$ ）を求めた。また、外層部の $W$ 方向及び $T$ 方向の中心付近について撮像を行い、外層セラミックにおける誘電体粒子の平均粒径（ $D_{50_{outer}}$ ）を求めた。

[0097] <耐湿負荷試験>

100個のサンプルにつき、 $85^{\circ}\text{C}$ —相対湿度85%—6.3Vの条件で耐湿負荷試験を行い、250時間、500時間、又は1000時間経過後に試験槽から取り出し、室温で6.3Vの電圧を60秒間印加したときの絶縁抵抗（ $IR$ ）を測定した。そして、 $\text{Log } IR > 4$ を基準とし、100個全数が基準を満足した場合を合格（○）、 $\text{Log } IR \leq 4$ となるサンプルが1個以上ある場合を不合格（×）と判別した。さらに、得られた耐湿試験結果に基づき、以下の基準に従って判断した。

[0098] ◎：1000時間経過後のとき合格

○：250時間経過後で合格であるものの、500時間又は1000時間経過後のとき不合格

×：250時間経過後で不合格

## [0099] (3) 評価結果

実施例1～10、比較例1及び2の積層セラミックコンデンサについて得られた評価結果を表1にまとめて示す。

[0100] 実施例1～10では、外層部における粒内空孔率 ( $N_{outer}$ ) が内層部における粒内空孔率 ( $N_{inner}$ ) より小さかった。そのため、耐湿負荷試験の結果が良好であり、250時間経過後で合格であった。特に実施例1、2及び4～7は、耐湿負荷試験の結果が特に良好であり、1000時間経過後であっても合格であった。

[0101] ところで、実施例1～10において耐湿負荷試験結果に差が生じている。これは、粒内空孔数が耐湿性に大きな影響を及ぼすものの、それに次いで、粒界成分の水への溶出性も耐湿性に影響を与えるからである。粒界成分が溶出し易いと耐湿性が下がる。例えば、モル比 ( $Ba/Ti$ ) を高くすると、セラミック中のBa量が多くなり、粒界でのBa濃度が高くなる。粒界でのBaの濃度が高いと、粒界成分の水への溶出が起こり易くなる。そのため耐湿性が低下する。また、セラミック中のZr量が多いと、粒界のZr濃度が高くなる。粒界のZrは粒界成分の溶出を抑制する。逆にZrが少ないと、粒界のZr濃度が低くなり、粒界成分の溶出が抑制できなくなる。そのため、耐湿時間が短くなる。

[0102] したがって、実施例1～10の中でも、モル比が比較的高い実施例8は耐湿性が比較的低く、耐湿負荷試験結果が「○」となった。また、Zr量が比較的小さい実施例3及び10も耐湿性が比較的低く、耐湿負荷試験結果が「○」となった。実施例9は、耐湿負荷試験結果が「○」であるものの、モル比が高くZr量が低かった。そのため、250時間経過後で合格であるものの、500時間経過後で不合格となった。

[0103] 比較例1及び2の積層セラミックコンデンサは、外層部における粒内空孔率 ( $N_{outer}$ ) が内層部における粒内空孔率 ( $N_{inner}$ ) より大きかった。そのため、耐湿負荷試験の結果が悪く、250時間経過後に不合格であった。

[0104]

[表1]

表1 積層セラミックコンデンサの特性

	粒内空孔比率 (個/ $\mu\text{m}^2$ ) ( $\square 2\mu\text{m}$ あたりの視野 n=3平均)		Zr濃度 (mass%)		誘電体粒子のD50 (nm)		耐湿負荷試験結果			
	内層部	外層部	内層部	外層部	内層部	外層部	250h	500h	1000h	総合
実施例 1	12	6	0.10	0.40	180	235	○	○	○	◎
実施例 2	16	13	0.10	0.40	130	225	○	○	○	◎
実施例 3	11	6	0.10	0.10	175	230	○	○	×	○
実施例 4	21	3	0.10	0.60	175	415	○	○	○	◎
実施例 5	13	12	0.10	0.15	185	205	○	○	○	◎
実施例 6	14	7	0.10	0.45	175	205	○	○	○	◎
実施例 7	8	7	0.20	0.42	210	255	○	○	○	◎
実施例 8	12	10	0.10	0.40	185	135	○	○	×	○
実施例 9	12	9	0.10	0.10	180	125	○	×	×	○
実施例 10	12	8	0.20	0.10	185	225	○	○	×	○
比較例 1	2	13	0.10	0.05	182	181	×	×	×	×
比較例 2	10	14	0.15	0.05	184	183	×	×	×	×

[0105] 以上の結果より、本実施形態によれば、耐湿性の点で特に優れた積層セラミックコンデンサが提供されることが理解される。

[0106] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は実施形態に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において種々の態様で実施することが可能である。本発明は以下の組み合わせを含む。

[0107] <1>セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層され、積層方向の面である第1主面と、前記第1主面の反対側の面である第2主面と、前記第1主面及び前記第2主面に直交する幅方向の面である第1側面と、前記第1側面と反対側の面である第2側面と、前記第1主面、前記第2主面、前記第1側面、及び前記第2側面と直交する長さ方向の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第1端面と、前記第1端面の反対側の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第2端面と、を有する内層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第1主面を前記積層方向から覆う第1外層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第2主面を前記積層方向から覆う第2外層部、並びに

前記第1端面及び前記第2端面に設けられ、前記第1内部電極層及び第2内部電極層のそれぞれと接続された一对の外部端面電極を有し、

前記内層部、前記第1外層部、及び前記第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有し、

前記内層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する、積層セラミックコンデンサ。

[0108] <2>セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層され、積層方向の面である第1主面と、前記第1主面の反対側の面である第2主面と、前記第1主面及び前記第2主面に直交する幅方向の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第1側面と、前記第1側面と反対側の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第2側面と、前記第1主面、前記第2主面、前記第1側面、及び前記第2側面と直交する長さ方向の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第1端面と、前記第1端面の反対側の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第2端面と、を有する内層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第1主面を前記積層方向から覆う第1外層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第2主面を前記積層方向から覆う第2外層部、

前記第1端面及び前記第2端面に設けられ、前記第1内部電極層と接続された一对の外部端面電極、並びに

前記第1側面及び前記第2側面に設けられ、前記第2内部電極層と接続された一对の外部側面電極を有し、

前記内層部、前記第1外層部、及び前記第2外層部を構成するセラミック

誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有し、

前記内層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する、積層セラミックコンデンサ。

[0109] <3>前記内層部におけるセラミック誘電体のZr濃度 ( $Zr_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体のZr濃度 ( $Zr_{outer}$ ) は、式(2) :  $Zr_{inner} < Zr_{outer}$  を満足する、上記<1>又は<2>の積層セラミックコンデンサ。

[0110] <4>前記内層部におけるセラミック誘電体の誘電体粒子の平均粒径 ( $D50_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の誘電体粒子の平均粒径 ( $D50_{outer}$ ) は、式(3) :  $D50_{inner} < D50_{outer}$  を満足する、上記<1>~<3>のいずれかの積層セラミックコンデンサ。

[0111] <5>前記  $D50_{inner}$  が130nm以上210nm以下である、上記<4>の積層セラミックコンデンサ。

### 符号の説明

[0112]	2	誘電体層
	4	内部電極層
	6	素体部
	8 a	第1外部端面電極
	8 b	第2外部端面電極
	8 c	第1外部側面電極
	8 d	第2外部側面電極
	10 a	第1外主面
	10 b	第2外主面
	12 a	第1外側面
	12 b	第2外側面

- 1 4 a 第 1 外端面
- 1 4 b 第 2 外端面
- 1 6 内層部
- 1 8 a 第 1 外層部
- 1 8 b 第 2 外層部
- 1 0 0 積層セラミックコンデンサ

## 請求の範囲

### [請求項1]

セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層され、積層方向の面である第1主面と、前記第1主面の反対側の面である第2主面と、前記第1主面及び前記第2主面に直交する幅方向の面である第1側面と、前記第1側面と反対側の面である第2側面と、前記第1主面、前記第2主面、前記第1側面、及び前記第2側面と直交する長さ方向の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第1端面と、前記第1端面の反対側の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第2端面と、を有する内層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第1主面を前記積層方向から覆う第1外層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第2主面を前記積層方向から覆う第2外層部、並びに

前記第1端面及び前記第2端面に設けられ、前記第1内部電極層及び第2内部電極層のそれぞれと接続された一対の外部端面電極を有し、

前記内層部、前記第1外層部、及び前記第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有し、

前記内層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する、積層セラミックコンデンサ。

### [請求項2]

セラミック誘電体で形成された誘電体層を介して第1内部電極層と第2内部電極層とが交互に積層され、積層方向の面である第1主面と、前記第1主面の反対側の面である第2主面と、前記第1主面及び前記第2主面に直交する幅方向の面であり前記第2内部電極層が引き出

されている第1側面と、前記第1側面と反対側の面であり前記第2内部電極層が引き出されている第2側面と、前記第1主面、前記第2主面、前記第1側面、及び前記第2側面と直交する長さ方向の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第1端面と、前記第1端面の反対側の面であり前記第1内部電極層が引き出されている第2端面と、を有する内層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第1主面を前記積層方向から覆う第1外層部、

セラミック誘電体で形成されており、前記第2主面を前記積層方向から覆う第2外層部、

前記第1端面及び前記第2端面に設けられ、前記第1内部電極層と接続された一对の外部端面電極、並びに

前記第1側面及び前記第2側面に設けられ、前記第2内部電極層と接続された一对の外部側面電極を有し、

前記内層部、前記第1外層部、及び前記第2外層部を構成するセラミック誘電体のそれぞれは、内部に空孔を有する誘電体粒子を複数有し、

前記内層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の粒内空孔比率 ( $N_{outer}$ ) は、式(1) :  $N_{outer} < N_{inner}$  を満足する、積層セラミックコンデンサ。

[請求項3] 前記内層部におけるセラミック誘電体の $Z_r$ 濃度 ( $Z_{rinner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の $Z_r$ 濃度 ( $Z_{router}$ ) は、式(2) :  $Z_{rinner} < Z_{router}$  を満足する、請求項1又は2に記載の積層セラミックコンデンサ。

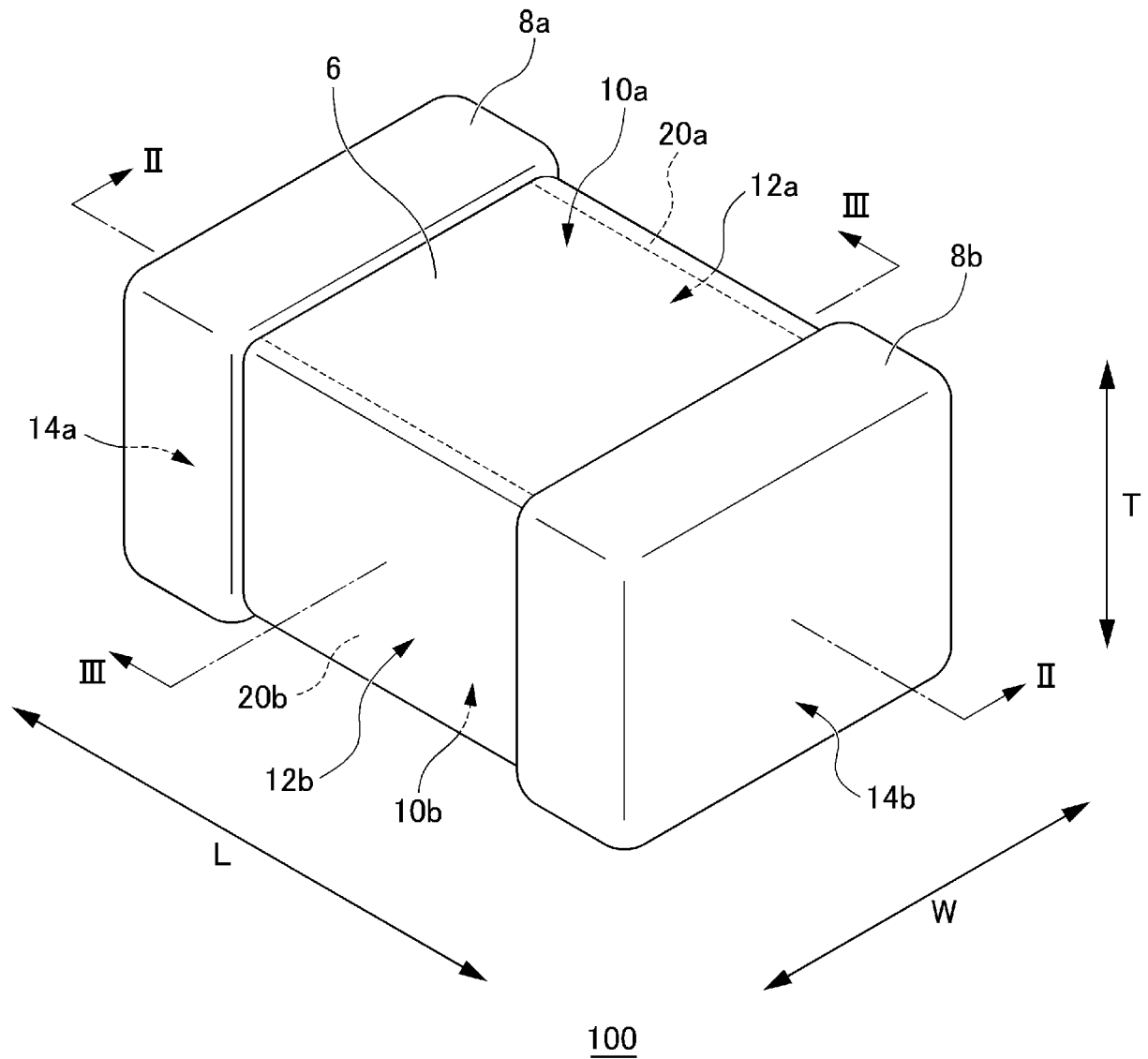
[請求項4] 前記内層部におけるセラミック誘電体の誘電体粒子の平均粒径 ( $D50_{inner}$ )、並びに前記第1外層部及び前記第2外層部におけるセラミック誘電体の誘電体粒子の平均粒径 ( $D50_{outer}$ ) は、式(3

) :  $D50_{inner} < D50_{outer}$  を満足する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項5] 前記  $D50_{inner}$  が 130 nm 以上 210 nm 以下である、請求項 4 に記載の積層セラミックコンデンサ。

[図1]

図 1



[圖2]

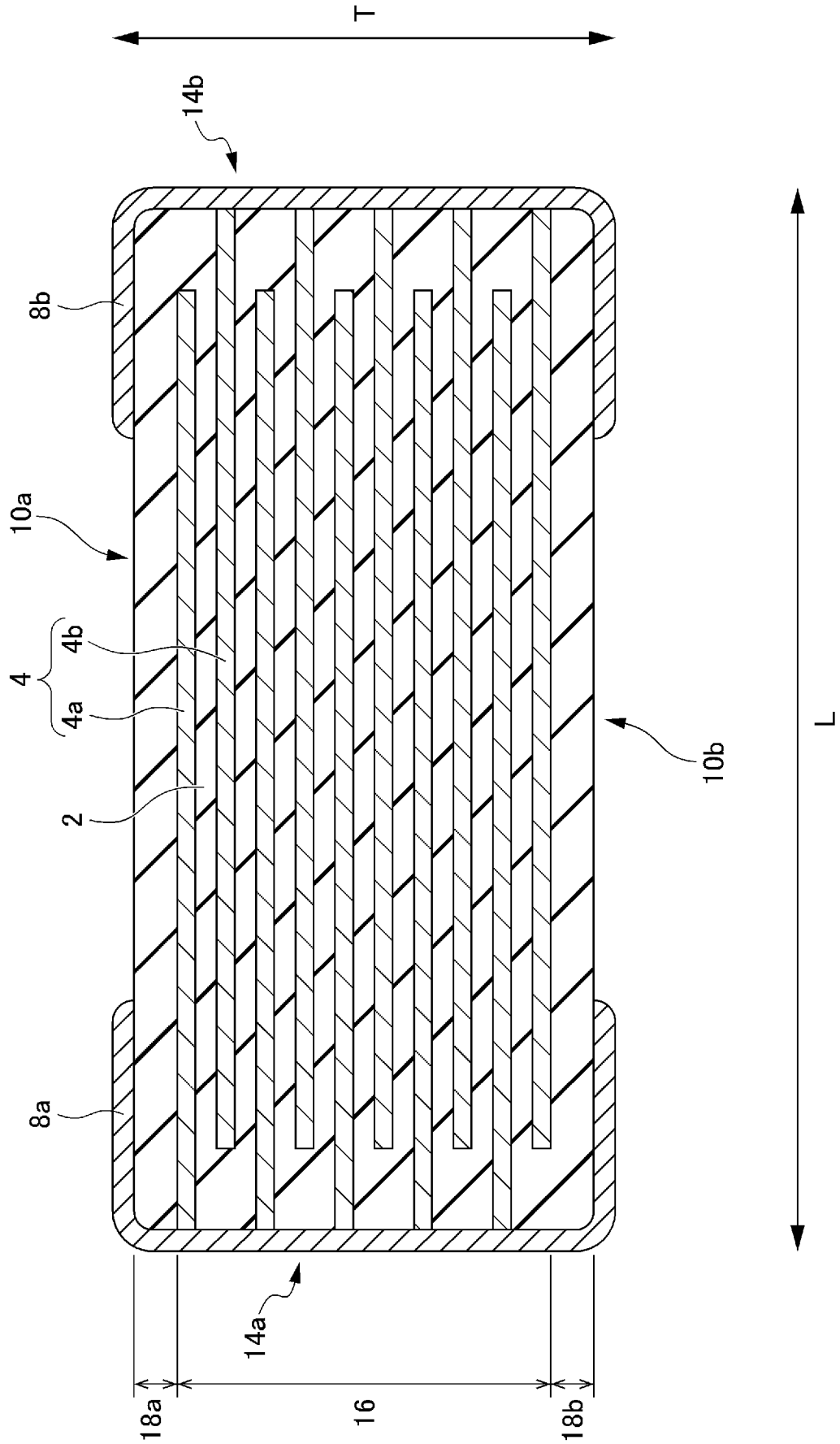
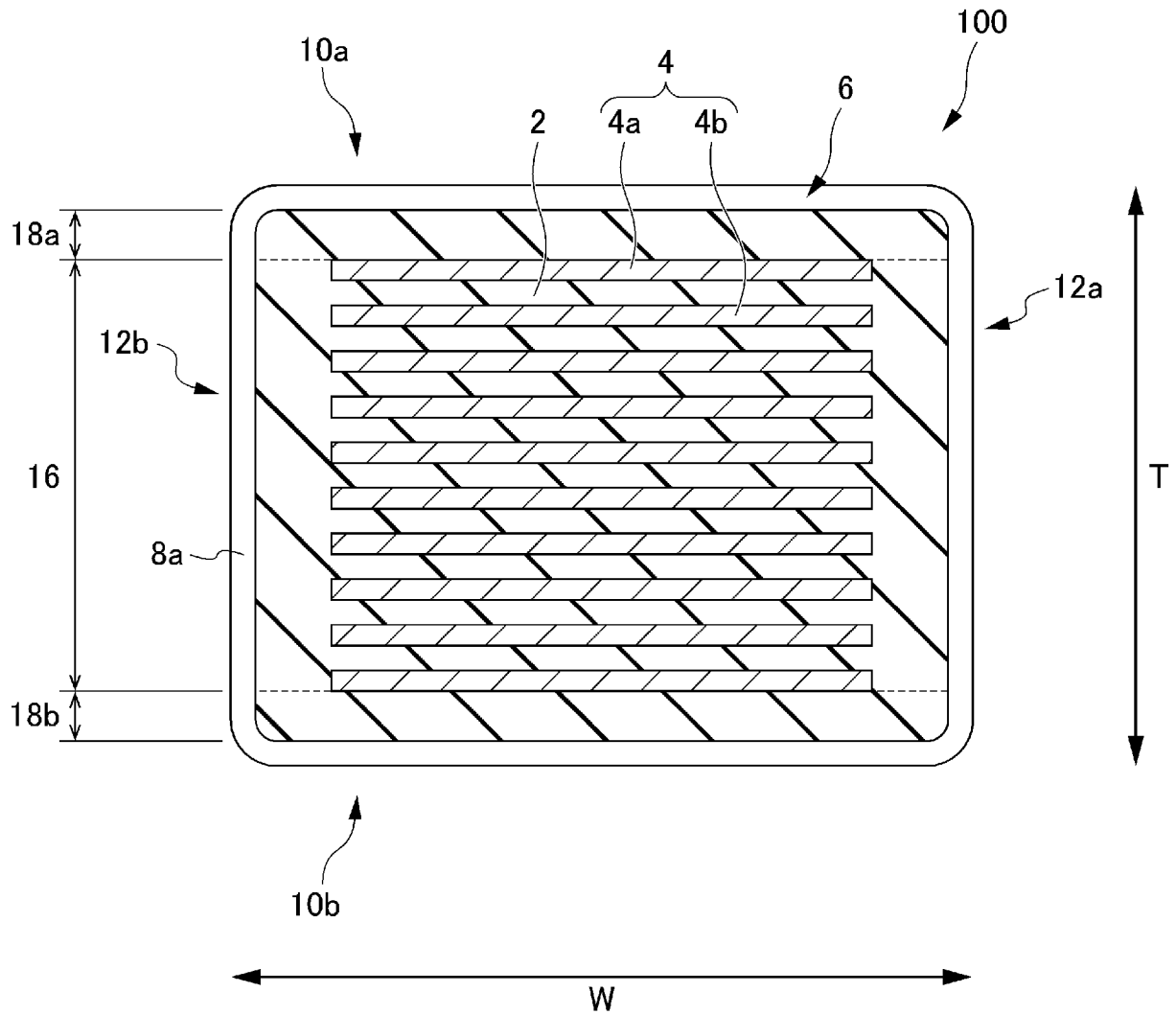


圖 2

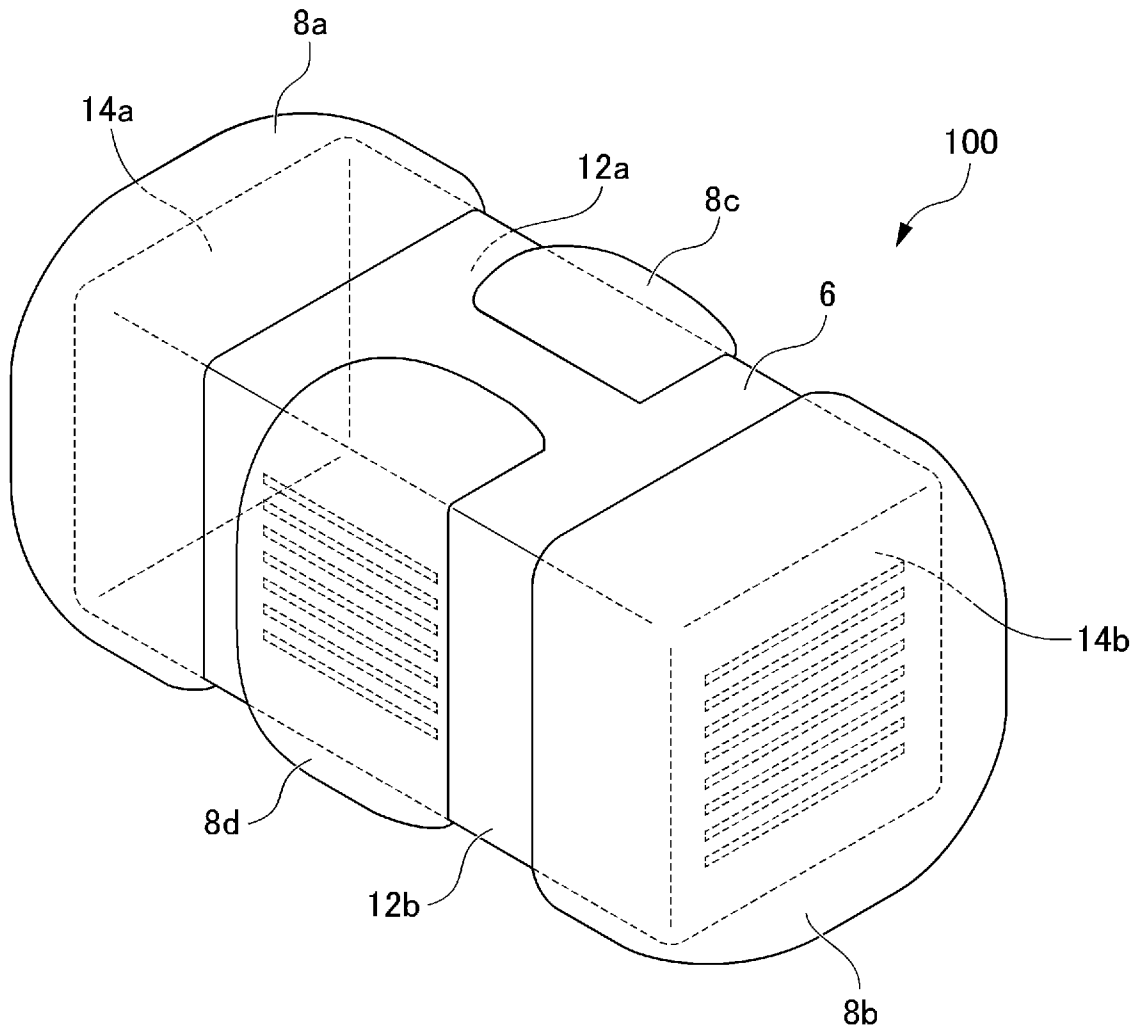
[図3]

図 3



[図4]

図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/030407**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01G 4/30</b> (2006.01)i; <b>H01G 4/35</b> (2006.01)i FI: H01G4/30 201K; H01G4/30 201M; H01G4/35 331; H01G4/30 201L; H01G4/30 515; H01G4/30 550		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01G4/30; H01G4/35		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2019-102655 A (TAIYO YUDEN CO., LTD.) 24 June 2019 (2019-06-24) paragraphs [0017]-[0035], fig. 1-4	1-2, 4-5 3
Y A	JP 2005-159056 A (KYOCERA CORPORATION) 16 June 2005 (2005-06-16) paragraph [0013]	1-2, 4-5 3
Y A	JP 2016-82186 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 16 May 2016 (2016-05-16) paragraphs [0033]-[0035]	1-2, 4-5 3
Y A	JP 2018-181956 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 15 November 2018 (2018-11-15) fig. 1-2, 6-7	2
A	JP 2022-60476 A (TAIYO YUDEN CO., LTD.) 14 April 2022 (2022-04-14)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>02 October 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>15 October 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/030407**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-191330 A (TAIYO YUDEN CO., LTD.) 26 November 2020 (2020-11-26)	1-5
A	JP 2020-57738 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 09 April 2020 (2020-04-09)	1-5
A	JP 3-54142 A (NKK CORP.) 08 March 1991 (1991-03-08)	1-5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/030407**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-102655	A	24 June 2019	US 2019/0172640 A1 paragraphs [0014]-[0032], fig. 1-4	
JP	2005-159056	A	16 June 2005	(Family: none)	
JP	2016-82186	A	16 May 2016	(Family: none)	
JP	2018-181956	A	15 November 2018	US 2018/0294099 A1 fig. 1-2, 6-7 KR 10-2018-0113457 A	
JP	2022-60476	A	14 April 2022	US 2022/0130616 A1	
JP	2020-191330	A	26 November 2020	US 2020/0373087 A1	
JP	2020-57738	A	09 April 2020	US 2020/0111613 A1	
JP	3-54142	A	08 March 1991	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01G 4/30(2006.01)i; H01G 4/35(2006.01)i FI: H01G4/30 201K; H01G4/30 201M; H01G4/35 331; H01G4/30 201L; H01G4/30 515; H01G4/30 550		
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）） H01G4/30; H01G4/35 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2019-102655 A (太陽誘電株式会社) 24.06.2019 (2019 - 06 - 24) [0017]-[0035], 図1-4	1-2, 4-5 3
Y A	JP 2005-159056 A (京セラ株式会社) 16.06.2005 (2005 - 06 - 16) [0013]	1-2, 4-5 3
Y A	JP 2016-82186 A (株式会社村田製作所) 16.05.2016 (2016 - 05 - 16) [0033]-[0035]	1-2, 4-5 3
Y A	JP 2018-181956 A (株式会社村田製作所) 15.11.2018 (2018 - 11 - 15) 図1-2, 6-7	2
A	JP 2022-60476 A (太陽誘電株式会社) 14.04.2022 (2022 - 04 - 14)	1-5
A	JP 2020-191330 A (太陽誘電株式会社) 26.11.2020 (2020 - 11 - 26)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 02. 10. 2024	国際調査報告の発送日 15. 10. 2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小南 奈都子 5D 1981 電話番号 03-3581-1101 内線 3549	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2020-57738 A (株式会社村田製作所) 09.04.2020 (2020 - 04 - 09)	1-5
A	JP 3-54142 A (日本鋼管株式会社) 08.03.1991 (1991 - 03 - 08)	1-5

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/030407

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-102655 A	24.06.2019	US 2019/0172640 A1 [0014]-[0032], Figs. 1-4	
JP 2005-159056 A	16.06.2005	(ファミリーなし)	
JP 2016-82186 A	16.05.2016	(ファミリーなし)	
JP 2018-181956 A	15.11.2018	US 2018/0294099 A1 Figs. 1-2, 6-7 KR 10-2018-0113457 A	
JP 2022-60476 A	14.04.2022	US 2022/0130616 A1	
JP 2020-191330 A	26.11.2020	US 2020/0373087 A1	
JP 2020-57738 A	09.04.2020	US 2020/0111613 A1	
JP 3-54142 A	08.03.1991	(ファミリーなし)	