

(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
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/054183 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 4/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/035442

(22) 国際出願日: 2022年9月22日(22.09.2022)

(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 2021-158283 2021年9月28日(28.09.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 橋本 英之 (HASHIMOTO Hideyuki);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0
番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 笹
林 武久 (SASABAYASHI Takehisa); 〒6178555
京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株
式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

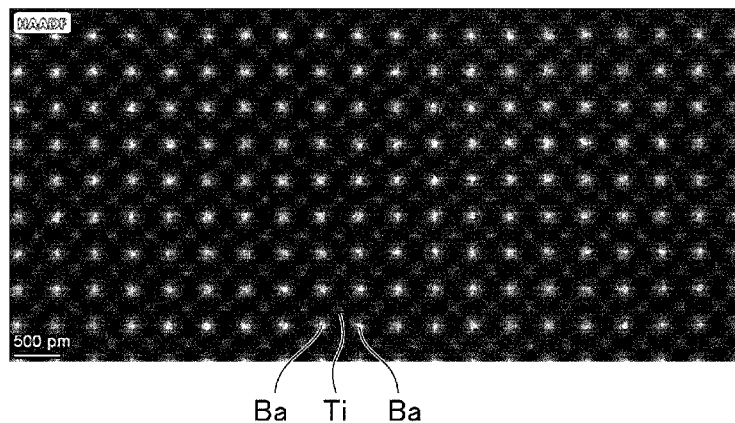
(74) 代理人: 加藤 竜太, 外 (KATO Ryuta et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 -
1 2 サピアタワー Tokyo (JP).

(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,

(54) Title: LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ

図 5



(57) Abstract: Provided is a laminated ceramic capacitor which can increase the dielectric constant of a dielectric ceramic layer and which can be miniaturized and can have a large capacitance. This laminated ceramic capacitor comprises: an element part that has first and second main surfaces opposing each other in the thickness direction, first and second lateral surfaces opposing each other in the width direction, and first and second end surfaces opposing each other in the longitudinal direction, and that includes a plurality of dielectric ceramic layers and a plurality of internal electrode layers

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, 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, 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, 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), 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))

laminated in the thickness direction; and a pair of external electrodes that are respectively provided on the first and second end surfaces and that are electrically connected to the internal electrode layers. The dielectric ceramic layers each include crystal particles composed of a perovskite oxide containing A-site and B-site elements. When a cross-section of one of the dielectric ceramic layers is observed by using a scanning transmission electron microscope (S-TEM), the dielectric ceramic layer includes, as the crystal particles, {100} particles in which a {100} plane of the perovskite-type structure is observed. In the cross-section, the number percentage of the {100} particles in the crystal particles is 4% or higher.

(57) 要約：誘電体セラミック層の誘電率を高めることができ、小型化及び大容量化が可能な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、厚さ方向に相対する第1主面及び第2主面、幅方向に相対する第1側面及び第2側面、並びに長さ方向に相対する第1端面及び第2端面を有し、前記厚さ方向に積層された複数の誘電体セラミック層及び複数の内部電極層を含む素体部と、前記第1端面及び第2端面のそれぞれに設けられ、前記複数の内部電極層と電気的に接続された一対の外部電極と、を備える。前記誘電体セラミック層は、Aサイト元素及びBサイト元素を含むペロブスカイト型酸化物で構成された結晶粒子を含む。走査透過電子顕微鏡 (S-TEM) を用いて前記誘電体セラミック層の断面を観察したときに、ペロブスカイト型構造の {100} 面が観測される {100} 粒子を結晶粒子として前記誘電体セラミック層が含み、前記断面において、前記結晶粒子中の前記 {100} 粒子の個数割合が4%以上である。

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）へ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、誘電体セラミック層と内部電極層とが交互に積層された構造を有しており、薄層化された高誘電率誘電体セラミック層に起因して、小型でありながら大きな静電容量をもつ。種々の材料を備えた積層セラミックコンデンサが知られているが、誘電体セラミック層にチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）系化合物を用い、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の小型化及び大容量化を実現する上で、誘電体セラミック層を薄層化すると同時に、その誘電率を高めることが重要である。すなわち内部電極層の対向面積をS、内部電極層間に挟まれる誘電体セラミック層の層数をn、誘電体セラミック層の比誘電率を ϵ_r 、誘電体セラミック層の厚さをt、真空の比誘電率を ϵ_0 とすると、積層セラミックコンデンサの静電容量Cは、下記（1）式に示されるように比誘電率 ϵ_r に比例する。

[0004] [数1]

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{n S}{t} \cdots (1)$$

[0005] この点、誘電体セラミック層の組成やその分布、または結晶粒子の粒径などを制御することで誘電率を高めることが従来から提案されている。例えば、特許文献1には、チタン酸バリウムを主成分とする結晶粒子によって構成される誘電体磁器と、この誘電体磁器を誘電体層に適用した積層セラミック

コンデンサに関して、希土類元素濃度を結晶粒子表面で最大とし、表面から 100 nm よりも深い領域で 0.1 原子%以下にすることが開示されている（特許文献 1 の請求項 1 及び [0001]）。また結晶粒子は、内部の領域（コア部）で希土類元素をほとんど含まないことから、この領域に強誘電性を示す結晶相が多く割合で含まれており、これにより強誘電率化が可能になると記載されている（特許文献 1 の [0016] 及び [0018]）。

[0006] 特許文献 2 には、セラミック誘電体層がコアシェル粒子と均一固溶粒子とを含む焼結体粒子からなり、焼結体粒子全体に対して占めるコアシェル粒子の面積比率が 5～15% であり、焼結体粒子全体の平均粒径が 0.3～0.5 μm である積層セラミックコンデンサが開示されている（特許文献 2 の請求項 1）、またセラミック誘電体層の厚さを 2.0 μm 以下に薄層化する場合であっても、誘電体層の比誘電率を 5000 以上とし、同時に安定した静電容量温度特性を有する積層セラミックコンデンサを提供できると記載されている（特許文献 2 の請求項 1 及び [0016]）。

[0007] 特許文献 3 には、誘電体層がチタン酸バリウム及びケイ素化合物を含む焼結体からなり、誘電体層には、平均結晶粒子径が 1 μm 以下のフレストナイト相が存在している積層セラミックコンデンサが開示されている（特許文献 3 の請求項 1）。またフレストナイト相が形成されると、添加化合物のチタン酸バリウムへの固溶が促進され、焼成による粒成長が促進されて、一粒子当たりの誘電率が上昇すると記載されている（特許文献 3 の [0047]）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2014-084267 号公報

特許文献 2：特開 2015-053530 号公報

特許文献 3：特許第 5211262 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] このように、積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層の組成やその分布、結晶粒径などを制御して誘電率を高めることが提案されている。しかしながら、このような従来の手法は、一定の効果があるものの、積層セラミックコンデンサの小型化及び大容量を図る上で限界がある。
- [0010] 本発明者らは、このような問題点に鑑みて鋭意検討を行った。その結果、ペロブスカイト型酸化物を主成分として含む誘電体セラミック層と内部電極層とを備える積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層を構成する結晶粒子の結晶面に着目し、これを制御することで、誘電体セラミック層の誘電率を高めることができ、その結果、積層セラミックコンデンサのより一層の小型化及び大容量化が可能になるとの知見を得た。
- [0011] 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、誘電体セラミック層の誘電率を高めることができ、小型化及び大容量化が可能な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

- [0012] 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。
- [0013] 本発明の一態様によれば、厚さ方向に相對する第1主面及び第2主面、幅方向に相對する第1側面及び第2側面、並びに長さ方向に相對する第1端面及び第2端面を有し、

前記厚さ方向に積層された複数の誘電体セラミック層及び複数の内部電極層を含む素体部と、前記第1端面及び第2端面のそれぞれに設けられ、前記複数の内部電極層と接続された一対の外部電極と、を備える積層セラミックコンデンサであって、

前記誘電体セラミック層は、Aサイト元素及びBサイト元素を含むペロブスカイト型酸化物で構成された結晶粒子を含み、

走査透過電子顕微鏡（S－TEM）を用いて前記誘電体セラミック層の断

面を観察したときに、ペロブスカイト型構造の $\{100\}$ 面が観測される $\{100\}$ 粒子を結晶粒子として前記誘電体セラミック層が含み、

前記断面において、前記結晶粒子中の前記 $\{100\}$ 粒子の個数割合が4%以上である、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、誘電体セラミック層の誘電率を高めることができ、小型化及び大容量化が可能な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]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]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]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]ペロブスカイト型酸化物結晶の単位胞を示す。

[図5]誘電体セラミック層断面のH A A D F像を示す。

[図6]誘電体セラミック層断面のH A A D F像を示す。

[図7] $\{100\}$ 粒子断面のB a濃度とT i濃度の位置変動を示すグラフである。

[図8]B a濃度差分の位置変動を一格子分について示すグラフである。

[図9]T i濃度差分の位置変動を一格子分について示すグラフである。

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

本実施形態の積層セラミックコンデンサは、厚さ方向に相対する第1主面及び第2主面、幅方向に相対する第1側面及び第2側面、並びに長さ方向に相対する第1端面及び第2端面を有し、厚さ方向に積層された複数の誘電体セラミック層及び複数の内部電極層を含む素体部と、第1端面及び第2端面のそれぞれに設けられ、複数の内部電極層と接続された一対の外部電極と、

を備える。この積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層は、Aサイト元素及びBサイト元素を含むペロブスカイト型酸化物で構成された結晶粒子を含む。また走査透過電子顕微鏡（S－TEM）を用いて誘電体セラミック層の断面を観察したときに、ペロブスカイト型構造の $\{100\}$ 面が観測される $\{100\}$ 粒子を結晶粒子として誘電体セラミック層が含む。さらに断面において、結晶粒子中の $\{100\}$ 粒子の個数割合が4%以上である。

[0018] 積層セラミックコンデンサの一態様を、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及び図3は積層セラミックコンデンサの内部構造を示す断面図である。積層セラミックコンデンサ（100）は、積層された複数の誘電体セラミック層（2）及び複数の内部電極層（4）を含む素体部（6）と、この素体部（6）の両端面（14a、14b）に設けられた一対の外部電極（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／又は稜部が丸められた直方体を包含する。また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主面（10a）及び第2主面（10b）、幅方向Wに相対する第1側面（12a）及び第2側面（12b）、並びに長さ方向Lに相対する第1端面（14a）及び第2端面（14b）を有する。ここで厚さ方向Tとは、複数の誘電体セラミック層（2）及び複数の内部電極層（4）が積層された方向を指す。長さ方向Lは、外部電極（8a、8b）が設けられた端面（14a、14b）に直交する方向を指す。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。

[0019] 外部電極（8a、8b）は、第1端面（14a）に設けられた第1外部電極（8a）と、第2端面（14b）に設けられた第2外部電極（8b）と、から構成される。第1外部電極（8a）は、第1端面（14a）のみならず

、第1主面(10a)、第2主面(10b)、第1側面(12a)及び第2側面(12b)の一部に回り込んでもよい。また第2外部電極(8b)は、第2端面(14b)のみならず、第1主面(10a)、第2主面(10b)、第1側面(12a)及び第2側面(12b)の一部に回り込んでもよい。しかしながら、第1外部電極(8a)と第2外部電極(8b)は接触しておらず、電氣的に離間している。

[0020] 内部電極層(4)は、複数の第1内部電極層(4a)と複数の第2内部電極層(4b)とから構成される。第1内部電極層(4a)は第1端面(14a)に延在し、そこで第1外部電極(8a)と電氣的に接続されている。また第2内部電極層(4b)は第2端面(14b)に延在し、そこで第2外部電極(8b)と電氣的に接続されている。誘電体セラミック層(2)を挟んで対向する第1内部電極層(4a)と第2内部電極層(4b)は、電氣的に接続されていない。そのため外部電極(8a、8b)を介して第1内部電極層(4a)と第2内部電極層(4b)との間に電圧が印加されると、電荷が蓄積される。蓄積された電荷により静電容量が生じ、それにより容量素子としての機能が発現する。

[0021] 積層セラミックコンデンサ(100)の寸法は、特に限定されない。しかしながら、長さ方向L寸法は0.2mm以上1.2mm以下、幅方向W寸法は0.1mm以上0.7mm以下、積層方向T寸法は0.1mm以上0.7mm以下が好ましい。

[0022] <誘電体セラミック層>

誘電体セラミック層は結晶粒子を含む。この結晶粒子は、誘電体セラミック層の主成分となる粒子(主結晶粒子)であり、Aサイト元素及びBサイト元素を含むペロブスカイト型酸化物で構成される。すなわち、誘電体セラミック層は、ペロブスカイト型酸化物を主成分とする焼結多結晶体である。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、及び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）などのイオンサイズが比較的大きい元素が例示され、また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）などのイオンサイズが比較的小さい元素が例示される。

[0023] ペロブスカイト型酸化物の結晶構造を図4に示す。Ti⁴⁺などのイオン化したBサイト原子（以下、「Bサイトイオン」）が単位胞の体心の位置を占め、面心の位置にあり正八面体を形成する6個の酸素イオン（O²⁻）によって囲まれている。またBa²⁺などのイオン化したAサイト原子（以下、「Aサイトイオン」）が単位胞の8個の隅部を占める。正電荷をもつAサイトイオン及び／又はBサイトイオンが変位することで誘電分極が生じ、それにより室温で常誘電又は強誘電的な性質を示す。なお、本明細書では、イオン化した原子（イオン）を単に「原子」と呼ぶ場合がある。

[0024] 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、特に限定はされない。また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。さらに誘電体セラミック層中のペロブスカイト型酸化物の含有割合は、50質量%以上であってよく、60質量%以上であってよく、70質量%以上であってよく、80質量%以上であってよく、90質量%以上であってよい。

[0025] 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。すなわちペロブスカイト型酸化物はチタン酸バリウム（BaTiO₃）系化合物であってよい。BaTiO₃は室温で大きな自発分極をもつ。そのため高い誘電率を示す強誘電体である。したがってBaTiO₃系化合物を主成分にすることで、コンデンサのより一層の大容量化を図ることが可能になる。なおBaTiO₃系化合物は、BaTiO₃のみならず、BaTiO₃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。ただし、Aサイト元素中のBaの割合は、モル比で70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。またBサイト元素中のTiの割合は、モル比で70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。Aサイト元素がBa及び不可避不純物元素以外の成分を含まず、またBサイト元素がTi及び不可避不純物元素以外の成分を含まなくてもよい。ここで、不可避不純物とは、製造工程時に不可避免的に混入する成分である。

[0026] 誘電体セラミック層は、主成分以外の他の成分を添加成分として含んでもよい。添加成分として、限定される訳ではないが、希土類元素(RE)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、及びバナジウム(V)などが挙げられる。希土類元素(RE)は、周期律表において原子番号21のスカンジウム(Sc)、原子番号39のイットリウム(Y)、及び原子番号57のランタン(La)～原子番号71のルテチウム(Lu)からなる群を構成する元素の総称である。希土類元素(RE)として、イットリウム(Y)、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、及びルテチウム(Lu)からなる群から選択される一種以上が好ましく、ジスプロシウム(Dy)が特に好ましい。また添加成分の存在形態は限定されない。結晶粒子、粒界、及び三重点のいずれかに含まれていればよい。結晶粒子に含まれる場合には、ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)のAサイトを占めてもよく、Bサイトを占めてもよく、あるいは両方のサイトを同時に占めてもよい。

[0027] 本実施形態の積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層は結晶粒子として{100}粒子を含む。ここで{100}粒子とは、走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Elect

ron Microscopy; S-TEM) を用いて誘電体セラミック層の断面を観察したときに、その少なくとも一部において、ペロブスカイト型構造の $\{100\}$ 面が観測される結晶粒子のことである。すなわち結晶粒子の一部又は全部が $\{100\}$ 粒子である。また $\{100\}$ 粒子において、その少なくとも一部の領域で $\{100\}$ 面が観測されればよい。断面とは、厚さ方向、すなわち誘電体セラミック層と内部電極層の積層方向を含む面である。断面は、その垂線が厚さ方向と直交する面ということもでき、例えばLT面やWT面である。さらに $\{100\}$ 面は、ミラー指数で表される結晶格子面であり、 (100) 面、 (010) 面、 (001) 面、 (-100) 面、 $(0-10)$ 面、 $(00-1)$ 面の6面を包含する。

[0028] 走査透過電子顕微鏡 (S-TEM) は、収束した微小入射プローブを試料上で走査し、透過電子を輝度信号に変換して微細構造を観察する装置である。近年の装置の進歩により、空間分解能は50 pm以下にまで向上しており、検出感度においても単原子レベルまで捉えられるようになっている。S-TEMでは、試料から散乱された電子を用いて様々な像の観察が可能である。このような像のうち、円環状の検出器を用いて入射プローブの収束角よりも大きな散乱角の電子を検出して得た像が、環状暗視野 (Annular Dark-Field; ADF) 像である。またADF像のうち散乱角度の特に大きい像が、高角環状暗視野 (High Angle Annular Dark-Field; HAADF) 像である。HAADFの強度は原子番号Zに応じているため、HAADF像は元素識別能に優れている。したがって、特にHAADF像を解析することで、元素の位置情報を高精度に評価することができる。

[0029] $\{100\}$ 粒子の有無及びその割合は、誘電体セラミック層を構成する結晶粒子の中央部についてADF像、HAADF像及び／又は電子線回折図形を求め、これらを解析して調べることができる。具体的には、S-TEM観察の際にナノビーム電子回折 (Nano Beam electron Diffraction; NBD) 法で、特定の粒子中央部のADF像又はH

AADF像を得る。そして、この像において、ペロブスカイト型酸化物を構成する原子の配列に基づく $\{100\}$ 面が観察される場合に、その粒子を $\{100\}$ 粒子と判断することができる。あるいはNBD法で電子線回折図形を求め、この電子線回折図形に $\{100\}$ 面に基づく周期パターンのみが存在する場合に、その粒子を $\{100\}$ 粒子と判断してもよい。

[0030] S-TEM観察は、誘電体セラミック層の厚さ方向を含む断面について行う。より具体的には、誘電体セラミック層の長さ方向（L方向）中央部に位置するとともに、幅方向（W方向）及び厚さ方向（T方向）を含む面（WT面）の中央部における領域について、観察することが好ましい。観察は、視野 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域または結晶粒を200個含む領域について行えばよい。またS-TEM観察は、誘電体セラミック層断面に略垂直な方向に顕微鏡軸を固定し、その状態で誘電体セラミック層断面を $\pm 5^\circ$ の範囲内で傾斜させて行う。そして傾斜角がこの範囲（ $\pm 5^\circ$ ）内で $\{100\}$ 面が観測される粒子を $\{100\}$ 粒子と定める。要するに、誘電体セラミック層断面の垂直軸に対して $\pm 5^\circ$ の範囲内に $\{100\}$ 面が露出している粒子が $\{100\}$ 粒子である。

[0031] $\{100\}$ 粒子について、実際の測定結果に基づき、さらに詳細に説明する。本実施形態の積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層中に含まれる $\{100\}$ 粒子の断面HAADF像の一例を図5に示す。この積層セラミックコンデンサは、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）を誘電体セラミック層に用いている。図5において、Baに基づく輝点とTiに基づく輝点が観察され、これらの輝点はそれぞれ格子状の原子（イオン）配列を構成している。またBa輝点は、その輝度がTi輝点より高い。これはBaの原子量がTiよりも大きいからである。

[0032] 本実施形態の積層セラミックコンデンサにおいて、上述した断面、すなわち誘電体セラミック層の厚さ方向を含む断面において、結晶粒子中の $\{100\}$ 粒子の個数割合は4%以上である。 $\{100\}$ 粒子の割合を高めることで、誘電体セラミック層の誘電率を高めることができる。そのメカニズムの

詳細は不明であるが、誘電体セラミック層に含まれる結晶粒の配向状態が関係しているのではないかと考えている。すなわち結晶粒子を構成するペロブスカイト型酸化物の結晶は、立方晶系の結晶構造において、 $\{100\}$ 面を構成する (100) 面などの6個の面はいずれも等価である。これから、立体角の概念を用いて結晶粒子がランダム配向している場合の $\{100\}$ 粒子の個数割合を見積もると、その割合は約1.5%に過ぎない。したがって $\{100\}$ 粒子の個数割合が4%以上の誘電体セラミック層は、結晶粒が配向しており、ランダム配向に比べて $\{100\}$ 粒子の割合が高くなっていると言えることができる。内部電極と垂直方向にBaTiO₃がC軸配向することで、誘電率が高くなると考えている。

[0033] $\{100\}$ 粒子の個数割合は高いほど好ましい。個数割合は10%以上が好ましく、15%以上がより好ましく、20%以上がさらに好ましい。個数割合の上限は、特に限定されない。

[0034] 好ましくは、上述した断面において、 $\{100\}$ 粒子は原子配列領域を備え、その平均面積割合は、 $\{100\}$ 粒子断面において10%以上である。ここで原子配列領域とは、S-TEM観察でペロブスカイト型酸化物の原子配列、すなわちAサイト原子とBサイト原子の規則配列が観察される領域のことである。 $\{100\}$ 粒子では、その中心部に $\{100\}$ 面が観察される領域、すなわち原子配列領域が存在する一方で、その周囲に $\{100\}$ 面が観察されない原子非配列領域が存在することがある。具体的には、中心部で $\{100\}$ 面が観察され、外周部で $\{100\}$ 面が観察されないことがある。原子配列領域では、ペロブスカイト型酸化物を構成するAサイト原子とBサイト原子の規則配列が観察されるのに対し、原子非配列領域では規則的な配列は観察されない。これは原子非配列領域では、Aサイト原子とBサイト原子の格子歪みが特に大きく、構造不規則性を示すからである。

[0035] 原子配列領域の割合を高めることで、結晶の歪みが少なく、積層セラミックコンデンサの信頼性を高めることが可能になる。原子配列領域の平均面積割合は、20%以上がより好ましく、30%以上がさらに好ましく、40%

以上が特に好ましい。平均面積割合の上限は、特に限定されるものではない。しかしながら、典型的には50%以下である。

[0036] 原子配列領域の面積割合は、上述したS-TEM観察で求めることができる。すなわち各{100}粒子について、NBD法で粒子全体のADF像又はHAADF像を求め、これらの像において原子配列が観察される領域（原子配列領域）を決定する。そして粒子断面における原子配列領域の面積割合を算出し、その平均値を平均面積割合として求めればよい。

[0037] 好ましくは、上述した断面において{100}粒子は、粒子内の1つ以上の原子位置において原子分布領域をもち、この原子分布領域の面積（ $S_{\Delta c \leq 2\%}$ ）が0.050nm²以下である。ここで原子分布領域とは、格子点を中心とする原子の位置分布の拡がりの目安となるものである。具体的には、ADF像又はHAADF像において、一つの格子点を中心とする単位胞の内部に存在し、この格子点に対応するAサイト元素又はBサイト元素の原子濃度差分（ Δc ）が2atm%以下となる単領域である。ここで、原子濃度差分（ Δc ）とは、この単位胞の内部において、この元素（Aサイト元素又はBサイト元素）の原子濃度（ c ）の、その最大値（ c_{max} ）からの差分（ $c_{max} - c$ ）である。

[0038] 理想的な結晶では、絶対零度で原子又はイオンは、それが占めるべき格子点のみに存在する。しかしながら、絶対零度超の温度ではフォノンが生じて、原子又はイオンは格子点の周囲を熱振動（格子振動）する。また、現実の結晶では、格子欠陥などの欠陥が生じ、それにより格子点からずれた位置に原子が配置されることがある。これは欠陥により結晶場が変化するためである。そのため、原子の位置分布に拡がりが生じる。すなわち、ある一つの格子点を中心とする単位胞に着目すると、この格子点を占めるべき原子の濃度は、格子点で最大となり、格子点から離れるに従い小さくなる。したがって、原子分布領域の大きさを定量的に見積もることができれば、それにより原子位置分布の拡がり进行评估できる。

[0039] 原子分布領域の面積（ $S_{\Delta c \leq 2\%}$ ）を小さくすることで、積層セラミックコン

デンサの高温負荷寿命が長くなり、その結果、信頼性を高めることが可能になる。そのメカニズムの詳細は不明であるが、次のように推測している。すなわち現実の結晶には、酸素空孔や原子欠陥などの格子欠陥が多数存在する。特に積層セラミックコンデンサは、還元性雰囲気下で焼成して製造されることから、これに含まれる誘電体セラミック層には、多数の酸素空孔が存在すると考えられる。そして、この酸素空孔が積層セラミックコンデンサの高温負荷寿命を短くする要因と考えられている。また酸素空孔等の格子欠陥が多数存在すると、格子の歪みをもたらすことで元素の位置分布が拡がり、その結果、原子分布領域の面積が大きくなると考えられる。これに対して、原子分布領域の面積が小さいと、格子欠陥が少なくなり、高温負荷寿命が長くなる。原子分布領域の面積は小さいほど好ましい。面積は 0.045 nm^2 以下が好ましく、 0.040 nm^2 以下がより好ましく、 0.035 nm^2 以下がさらに好ましく、 0.030 nm^2 以下が特に好ましく、 0.023 nm^2 以下が最も好ましい。下限値は特に限定されない。例えば、面積は 0.001 nm^2 以上である。

[0040] 原子分布領域 ($S_{\Delta c \leq 2\%}$) の面積について、実際の測定結果に基づき、さらに詳細に説明する。本実施形態の積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層中に含まれる $\{100\}$ 粒子の断面HADF像の一例を図5に示す。また従来技術で得られた積層セラミックコンデンサの断面HADF像を図6に示す。ここで、本実施形態及び従来技術の積層セラミックコンデンサは、いずれもチタン酸バリウム (BaTiO_3) を誘電体セラミック層に用いている。図5及び図6のいずれにおいても、Baに基づく輝点とTiに基づく輝点が観察され、これらの輝点はそれぞれ格子状の原子(イオン)配列を構成している。しかしながら、本実施形態の $\{100\}$ 粒子では輝点サイズが小さいのに対し、従来技術の $\{100\}$ 粒子では輝点サイズが大きい。これは、本実施形態の $\{100\}$ 粒子では、イオン化したBa及びTiの原子分布領域が格子点近傍に集中しているのに対し、従来技術の $\{100\}$ 粒子ではBa及びTiの格子に歪みが生じ、原子分布領域が広がっているからで

ある。

[0041] 次に、原子分布領域の面積 ($S_{\Delta c \leq 2\%}$) の測定方法について説明する。図 7 は、 $\{100\}$ 粒子断面における Ba 濃度と Ti 濃度の位置変動を示す。これは、 $\{100\}$ 粒子断面の一直線上に沿ってエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 法で組成分析を行い、この分析によって得られた原子濃度を位置 (距離) の関数として求めたものである。Ba 濃度及び Ti 濃度は周期的に変動する。また結晶中での Ba と Ti の位置を反映して、Ba 濃度が最大 (ピーク) になる位置で Ti 濃度は最小になり、Ba 濃度が最小になる位置で Ti 濃度は最大になる。

[0042] 図 8 は、図 7 において Ba 濃度 (c) が最大 (c_{max}) となる位置を原点とし、そこから 30 pm 間隔で Ba 濃度の差分 ($\Delta c = c_{max} - c$) を一格子分についてグラフ化したものである。本実施形態の $\{100\}$ 粒子では Ba 濃度差分の位置変動がシャープである。すなわち原点を離れると、Ba 濃度が急速に小さくなる。これに対して、従来技術の $\{100\}$ 粒子では Ba 濃度差分がブロードである。この傾向は HAADF 像での輝点サイズを反映している。したがって、図 8 のグラフにおいて、Ba 濃度の差分 (Δc) が 2 at m % となる位置について原点からの距離を求め、この距離を半径とする円の面積を算出すれば、これを Ba 原子分布領域の面積 ($S_{\Delta c \leq 2\%}$) と見なすことができる。

[0043] 具体的には、図 8 のグラフにおいて、Ba 濃度の差分 (Δc) が 2 at m % となるラインを横軸に水平に描く。そしてこのラインが Ba 濃度差分のグラフと交差する 2 点 (a 点及び b 点) の縦軸からの距離を読み取り、それぞれ d_a 及び d_b とする。そして、下記 (2) 及び (3) 式にしたがって、原子分布領域の面積 ($S_{\Delta c \leq 2\%}$) を求めることができる。

[0044] [数 2]

$$d = \frac{d_a + d_b}{2} \cdots (2)$$

$$S_{\Delta c \leq 2\%} = \pi \cdot d^2 \cdots (3)$$

[0045] 誘電体セラミック層は、その厚さが、好適には $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、特に好適には $0.4\ \mu\text{m}$ 以下である。誘電体セラミック層を薄層化することで、積層セラミックコンデンサの大容量化を図ることが可能になる。しかしながら誘電体セラミック層が過度に薄層化されると、絶縁特性の低下を抑えることが困難になる。誘電体セラミック層の厚さは、典型的には $0.15\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0046] <内部電極層>

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)、及びこれらを含む合金などの公知の電極材料を用いればよい。しかしながら、低コスト化の観点から、卑金属たるNiやCuが好適であり、Niが特に好適である。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。セラミック成分として、誘電体セラミック層に含まれるBaTiO₃系化合物などのペロブスカイト型酸化物が例示される。

[0047] 内部電極層の厚さは、好適には $0.20\ \mu\text{m}$ 以上 $0.80\ \mu\text{m}$ 以下である。内部電極層の厚さを $0.20\ \mu\text{m}$ 以上にすることで、電極途切れなどの不良が抑制される。また厚さを $0.80\ \mu\text{m}$ 以下にすることで、コンデンサ中の誘電体セラミック層が占める割合の低下、及びそれによる容量低下を抑制することが可能になる。また内部電極層の層数は、好適には15枚以上700枚以下である。

[0048] <外部電極>

外部電極として、公知の構成を採用できる。例えば、積層セラミックコンデンサの端面側から、下地層、第1めっき層、及び第2めっき層からなる積層構造にしてもよい。下地層は、例えばニッケル(Ni)や銅(Cu)などの金属を含む。また共材としてセラミック粉末を金属の他に含んでもよい。第1めっき層は、例えばニッケル(Ni)めっき層である。第2めっき層は、例えばスズ(Sn)めっき層である。また下地層と第1めっき層との間に

導電性樹脂層を設けてもよい。導電性樹脂層は、銅（Cu）、銀（Ag）及びニッケル（Ni）等の導電性金属粒子と樹脂とを含む層である。外部電極は、内部電極層と電氣的に接続され、外部入出力端子として機能するものであれば、その態様は限定されない。

[0049] （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。しかしながら好適には以下の方法で製造される。好適な製造方法は、以下の工程；少なくとも誘電体原料を含むグリーンシートを作製する工程（グリーンシート作製工程）と、グリーンシートの表面に導電性ペーストを塗布して、内部電極パターンを形成したグリーンシートを得る工程（電極パターン形成工程）と、複数のグリーンシートを積層及び圧着して積層ブロックを得る工程（積層工程）と、得られた積層ブロックを切断して積層チップを得る工程（切断工程）と、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）と、得られた素体部に外部電極を形成する工程（外部電極形成工程）と、を備える。各工程の詳細について以下に説明する。

[0050] ＜グリーンシート作製工程＞

グリーンシート作製工程では、少なくとも誘電体原料を含むグリーンシートを作製する。グリーンシートは、コンデンサの誘電体セラミック層の前駆体であり、誘電体セラミック層の主成分原料と添加成分原料を含む。グリーンシートの作製は、公知の手法で行えばよく、特に限定されない。主成分原料に添加成分原料を混合して誘電体原料を作製し、得られた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グリーンシートを成形すればよい。

[0051] 主成分原料として、 $BaTiO_3$ 系化合物などのペロブスカイト型酸化物（ ABO_3 ）の粉末を用いることができる。ペロブスカイト型酸化物粉末は、固相反応法、水熱合成法、アルコキシド法などの公知の手法で合成すればよい。また添加成分原料として、添加成分（RE、Mn、Mg、Si、Al、及

びV等)の酸化物、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の公知のセラミック原料を用いればよい。

- [0052] 原料混合は公知の手法で行えばよく、例えば、秤量した主成分原料及び添加成分原料を、粉碎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碎する手法が挙げられる。湿式で混合を行った場合には、得られた混合物を乾燥すればよい。スラリー化も公知の手法で行えばよく、有機バインダと有機溶媒とを誘電体原料に混合すればよい。有機バインダとして、ポリビニルブルルール系バインダなどの公知のバインダを用いればよい。また有機溶媒として、トルエンやエタノールなどの公知の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スラリーに加えてもよい。さらにグリーンシートの成形も、ドクターブレード法やリップ法などの公知の手法で行えばよい。

[0053] <電極パターン形成工程>

電極パターン形成工程では、グリーンシートの表面に導電性ペーストを塗布して、内部電極パターンを形成したグリーンシートを作製する。内部電極パターンは、焼成後に内部電極層になる。導電性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。また導電性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。セラミック成分として、誘電体セラミック層の主成分原料を用いることができる。導電性ペーストの塗布は、スクリーン印刷、グラビア印刷などの公知の手法で行えばよい。

[0054] <積層工程>

積層工程では、複数のグリーンシートを積層及び圧着して積層ブロックを作製する。この際、内部電極パターンを形成したグリーンシートを用いるが、内部電極パターンを形成していないグリーンシートを一部用いてもよい。積層及び圧着は公知の手法で行えばよい。

[0055] <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作製する。切断は、所定のサイズのチップが得られ、且つ内部電極パターンの少なくとも一部が積層チップの端面に露出するように行えばよい。

[0056] <焼成工程>

焼成工程では、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作製する。焼成処理によりグリーンシートと内部電極パターンが共焼結されて、それぞれ誘電体セラミック層と内部電極層とになる。脱バインダ処理の条件は、グリーンシート及び内部電極パターン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°C 以上 1300°C 以下の温度で0分以上30分以下保持する条件で行えばよい。さらに焼成は、主成分たるペロブスカイト型酸化物が還元されることなく、且つ導電性金属の酸化が抑制される雰囲気で行う。例えば酸素分圧 $10^{-10}\sim 10^{-12}\text{MPa}$ の $\text{N}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 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。

[0057] 本実施形態の製造方法では、主成分原料として結晶度の比較的高い誘電体材料、例えばc軸/a軸比が1.0085以上の BaTiO_3 を用いている。焼成工程では、積層チップを所定温度で所定時間保持し、焼成工程後、アニール処理にて厚さ方向に圧力を印可する。このように、積層方向に加圧しながら所定温度でアニール処理することで、結晶度が比較的高い結晶粒に応力が付加され、この応力により結晶粒が再配列して、配向が進行する。保持温度は 800°C 以上 1000°C 以下が好ましく、また保持時間（圧力印加時間）は30分以上120分以下が好ましい。印加圧力は 1MPa 以上 120MPa 以下が好ましい。加圧圧力 1MPa 未満では、応力が不足するため、結晶粒の再配列が不十分になる。したがって、最終的に得られる積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体セラミック層中の $\{100\}$ 粒子の割合を高めることができない。一方で 120MPa 超では、加圧圧力が過大になるため、積層チップの割れや欠けなどの不良が発生する恐れがある。

[0058] <外部電極形成工程>

外部電極形成工程では、得られた素体部に外部電極を形成する。外部電極の形成は公知の手法で行えばよい。例えば、内部電極が引き出されて露出した素体部端面に、銀（Ag）、銅（Cu）及び／又はニッケル（Ni）などの金属を含む導電性ペーストを塗布及び焼き付けて形成すればよい。あるいは、焼成前の積層チップの両端面に導電性ペーストを塗布した後に焼成処理を施す手法を用いてもよい。さらに形成された電極を下地層とし、その上にニッケル（Ni）やスズ（Sn）などのめっき皮膜を形成してもよい。このように外部電極形成を経て積層セラミックコンデンサが作製される。

実施例

[0059] 本発明を、以下の実施例及び比較例を用いて更に詳細に説明する。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。

[0060] (1) 積層セラミックコンデンサの作製

[比較例1、2及び実施例1～22]

主成分原料として、 Ba_mTiO_3 粉末を準備した。ここでmは、ペロブスカイト型酸化物（ ABO_3 ）のA/Bモル比、すなわちBa/Tiモル比である。また Ba_mTiO_3 粉末として、粒径D50が140nmで、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.0090、mが1.005のものを用了。次いで、準備した Ba_mTiO_3 粉末を秤量し、ボールミルにより湿式混合して凝集体を解砕した。

[0061] 主成分原料とは別に、添加成分（Dy、Mg、Mn、Si、Al、V）原料を秤量した。添加成分原料として、酸化ジスプロシウム（ Dy_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（ $MgCO_3$ ）、炭酸マンガン（ $MnCO_3$ ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、及び酸化バナジウム（ V_2O_5 ）を用了。秤量は、主成分中のTi：100モル部に対して、Dy：1.0モル部、Mg：0.03モル部、Mn：0.1モル部、Si：0.8モル部、Al：0.08モル部、V：0.08モル部となるように行った。

[0062] 次に、主成分原料に添加成分原料を添加し、ボールミルを用いて湿式混合

した後に乾燥及び熱処理して誘電体原料とした。得られた誘電体原料に、ポリビニルブチラル系バインダ、及び有機溶媒たるエタノールを加えて、所定の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、誘電体セラミック層用グリーンシートを作製した。

[0063] 次に、得られたグリーンシート表面に、Niを主体とする導電性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、導電ペースト層が側面に露出するように行った。

[0064] 切断した積層チップの、導電ペースト層が露出した両側面に、サイドマージン用グリーンシート（サイドマージングリーン体）を貼り付けた。サイドマージン用グリーンシートの作製は、誘電体セラミック層用グリーンシートと同様にして行った。

[0065] サイドマージングリーン体を貼り付けた積層チップを、 $N_2-H_2O-H_2$ 気流中で、酸素分圧 $1.8 \times 10^{-9} \sim 8.7 \times 10^{-10}$ MPa、昇温速度 $20^\circ C / sec$ 、最高温度 $1260^\circ C \times 0.5$ 時間の条件で焼成した。焼成後、酸素分圧 $1.0 \times 10^{-12} \sim 10^{-15}$ MPa、 $800 \sim 1000^\circ C$ の雰囲気積層方向に加圧しながらアニール処理し、積層セラミックコンデンサ素体部を得た。

[0066] 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性ペーストを塗布した。その後、塗布した導電性ペーストを $900^\circ C$ で焼き付けて、外部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。

[0067] 作製された積層セラミックコンデンサは、長さL寸法が 0.4 mm 、幅方

向W寸法が0.2 mm、厚さ方向T寸法が0.2 mmであった。また内層部における誘電体層の厚さが0.5 μ m、内部電極層の厚さ0.4 μ m、誘電体セラミック層の層数は150であった。

[0068] (2) 評価

得られ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。

[0069] <誘電特性>

積層セラミックコンデンサの静電容量Cを、自動ブリッジ式測定機を用いて測定した。測定は温度25℃、実効電圧0.5 V_{rms}、周波数1 kHzの条件で行った。そして、静電容量Cを用いて、誘電体セラミック層の比誘電率(ϵ_r)を求めた。また比較例1の比誘電率の値を基準とし、それに対する比を比誘電率比(ϵ_r 比)として求めた。

[0070] <高温負荷寿命>

積層セラミックコンデンサに対して高加速寿命試験(HALT)を行い、平均故障時間(MTTF)を求めた。高加速寿命試験では、150℃、6.3 Vの条件で高温負荷を積層セラミックコンデンサに加えた。そして、絶縁抵抗が10 k Ω 以下になった時間を故障と判定し、平均故障時間(MTTF)を算出した。測定数は10個とした。また比較例1の平均故障時間の値を基準とし、それに対する比をMTTF比として求めた。

[0071] <S-TEM観察>

積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層の断面を、走査透過電子顕微鏡(S-TEM)を用いて観察した。S-TEM観察にあたり、収束イオンビーム(Focused Ion Beam; FIB)法で薄膜加工を行い、観察試料を準備した。具体的には、積層セラミックコンデンサの長さ方向(L方向)中央部から、幅方向及び厚さ方向を含む面(WT面)を備えた厚み100 nm以下の薄片試料を取り出した。この薄片試料は、その厚さが、試料に含まれる結晶粒の半径より小さかった。そして薄片試料中の200個の結晶粒について、各結晶粒の中央部を走査透過電子顕微鏡(S-TE

M)により空間分解能100nm以下の条件で観察し、ナノビーム電子回折(NBD)法による分析を行った。

[0072] そして、試料を $\pm 5^\circ$ の範囲内で傾斜させた際に{100}面が観察される粒子を{100}粒子と判断し、その個数を数えた。そして、結晶粒子中の{100}粒子の個数割合を求めた。また各{100}粒子について、その粒子全体をS-TEM観察して原子配列が観察される領域を決定し、原子配列領域の面積割合を算出した。そして原子配列領域の面積割合の平均値を平均面積割合として求めた。{100}粒子の原子配列が観察される領域のHAADF像の一例を図5に示す。

[0073] また得られたHAADF像において、S-TEM付属のEDX装置を用いて、{100}粒子断面のBa濃度とTi濃度を距離の関数(位置変動)として求めてグラフ化した。得られたグラフの一例を図7に示す。図中A点はBa濃度の位置変動が比較的シャープな箇所であり、またB点は比較的ブロードな箇所である。図中C点はTi濃度の位置変動が比較的シャープな箇所であり、D点は比較的ブロードな箇所である。位置変動がシャープな箇所は格子歪みが小さいのに対し、位置変動がブロードな箇所は格子歪みが大きいと考えられる。次いで、A点～D点を含む一格子分について、Ba及びTiのそれぞれの濃度差分($\Delta c = c_{max} - c$)を距離の関数(位置変動)を求めてグラフ化した。得られたグラフを図8及び図9に示す。なお、比較のため、図8及び図9には従来技術で作製されたBaTiO₃について得られた結果を合わせて示す。

[0074] そして得られたグラフからBa原子分布領域及びTi原子分布領域のそれぞれの面積($S_{\Delta c \leq 2\%}$)を求めた。具体的には、濃度の差分(Δc)が2atm%となるラインを横軸に水平に描いた。そしてこのラインが濃度差分のグラフと交差する2点(a点及びb点)の縦軸からの距離を読み取り、それぞれ d_a 及び d_b とした。そして、下記(2)及び(3)式にしたがって、原子分布領域の面積($S_{\Delta c \leq 2\%}$)を算出した。検出された全ての{100}粒子について原子分布領域の面積を算出し、面積の小さいものから順番に10個選

んだものの平均値を求めた。

[0075] [数3]

$$d = \frac{d_a + d_b}{2} \cdots (2)$$

$$S_{\Delta c \leq 2\%} = \pi \cdot d^2 \cdots (3)$$

[0076] (3) 評価結果

比較例 1、2 及び実施例 1～22 について、焼成時の加圧条件、及び誘電体セラミック層の特性を下記表 1 にまとめて示す。なお下記表 1 には Ba 原子分布領域の面積 ($S_{\Delta c \leq 2\%}$) を示している。Ti 原子分布領域の面積は Ba についての値とほとんど同じであった。

[0077] 積層セラミックコンデンサ製造時の焼成工程で印加される圧力が高く且つ印加時間が長いほど、{100} 粒子の割合が高くなり、それに伴い、比誘電率 (ϵ_r) が高くなった。特に {100} 粒子の個数割合が 4% 以上の実施例 1～22 では比誘電率が 2920 以上であり、個数割合が 10% 以上の実施例 4～9 及び 14～22 では比誘電率が 3220 以上であった。

[0078] また印加圧力が高く且つ印可時間が長いほど、原子配列領域の面積割合が大きく、それに伴い平均故障時間 (MTTF) が長くなった。特に面積割合 10% 以上の実施例 5～9 及び 13～22 では MTTF が 25 時間以上であり、面積割合 30% 以上の実施例 8、9 及び 14～22 では MTTF が 31 時間以上であった。

[0079] これに対して、比較例 1 及び 2 では、比誘電率が 2670 以下であり、また MTTF が 20 時間以下に留まっていた。

[0080]

[表1]

表1 焼成時の圧力印加条件と誘電体セラミック層の特性

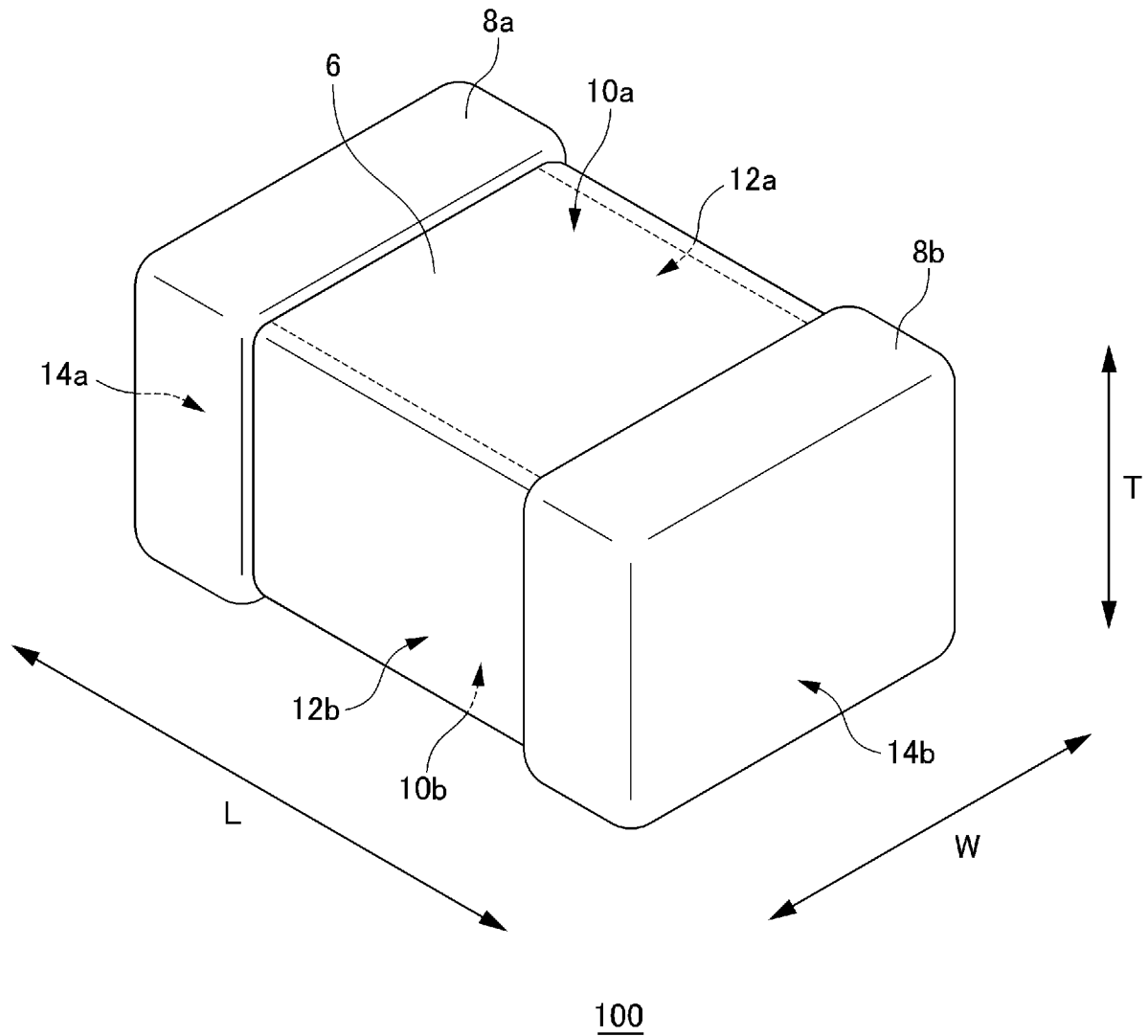
	焼成時の圧力印加条件			誘電体セラミック層の微細構造			誘電体セラミック層の特性			
	圧力 (MPa)	印加温度 (°C)	印加時間 (min)	{100}粒子の 個数割合 (%)	原子配列領域の 平均面積割合 (%)	S _{Δc} <2% (nm ²)	ε _r	ε _r 比 (%)	MTTF (hr)	MTTF比 (%)
比較例 1	0	800	30	0	0	ND	2420	100	20	100
比較例 2	0.5	800	30	2	0	ND	2670	110	19	95
実施例 1	1	800	30	4	0	ND	2920	121	19	95
実施例 2	1.5	800	30	7	4	0.075	2950	122	18	90
実施例 3	2	800	30	9	7	0.073	3120	129	20	100
実施例 4	3	800	30	10	9	0.072	3220	133	21	105
実施例 5	3	800	60	10	10	0.066	3240	134	25	125
実施例 6	5	800	30	14	17	0.063	3250	134	25	125
実施例 7	6	800	30	17	29	0.055	3300	136	26	130
実施例 8	6	800	60	18	30	0.053	3540	146	32	160
実施例 9	6	800	90	19	37	0.052	3500	145	31	155
実施例 1 0	1	1000	30	5	0	ND	3010	124	17	85
実施例 1 1	1	1000	30	5	0	ND	3030	125	19	95
実施例 1 2	1	1000	30	6	0	ND	3110	129	18	90
実施例 1 3	2	1000	30	9	12	0.063	3210	133	27	135
実施例 1 4	3	1000	30	15	30	0.060	3480	144	32	160
実施例 1 5	6	1000	30	17	36	0.052	3500	145	37	185
実施例 1 6	6	1000	90	17	39	0.050	3520	145	44	220
実施例 1 7	10	1000	30	20	38	0.047	3550	147	45	225
実施例 1 8	15	1000	30	19	42	0.041	3540	146	47	235
実施例 1 9	20	1000	30	21	44	0.037	3570	148	52	260
実施例 2 0	20	1000	60	20	39	0.030	3540	146	72	360
実施例 2 1	20	1000	90	21	42	0.027	3600	149	77	385
実施例 2 2	20	1000	120	22	44	0.021	3710	153	82	410

請求の範囲

- [請求項1] 厚さ方向に相対する第1主面及び第2主面、幅方向に相対する第1側面及び第2側面、並びに長さ方向に相対する第1端面及び第2端面を有し、
- 前記厚さ方向に積層された複数の誘電体セラミック層及び複数の内部電極層を含む素体部と、前記第1端面及び第2端面のそれぞれに設けられ、前記複数の内部電極層と接続された一対の外部電極と、を備える積層セラミックコンデンサであって、
- 前記誘電体セラミック層は、Aサイト元素及びBサイト元素を含むペロブスカイト型酸化物で構成された結晶粒子を含み、
- 走査透過電子顕微鏡（S－TEM）を用いて前記誘電体セラミック層の断面を観察したときに、ペロブスカイト型構造の{100}面が観測される{100}粒子を結晶粒子として前記誘電体セラミック層が含み、
- 前記断面において、前記結晶粒子中の前記{100}粒子の個数割合が4%以上である、積層セラミックコンデンサ。
- [請求項2] 前記{100}粒子の個数割合が10%以上である、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項3] 前記断面において、前記{100}粒子はペロブスカイト型酸化物の原子配列が観察される原子配列領域を備え、前記{100}粒子断面における原子配列領域の平均面積割合が10%以上である、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] 前記原子配列領域の平均面積割合が30%以上である、請求項3に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項5] 前記Aサイト元素がバリウム（Ba）を含み、且つ前記Bサイト元素がチタン（Ti）を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。

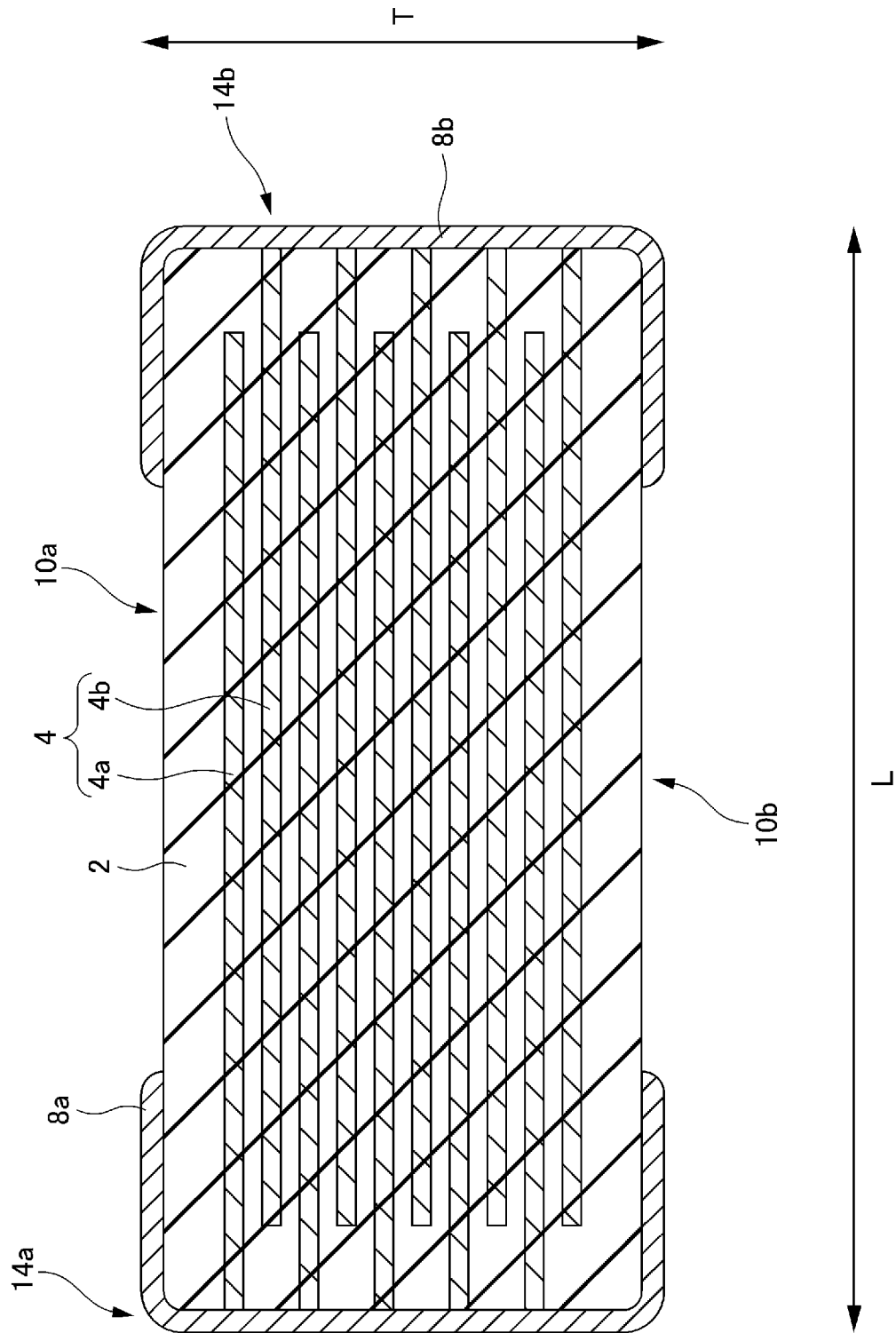
[図1]

图 1



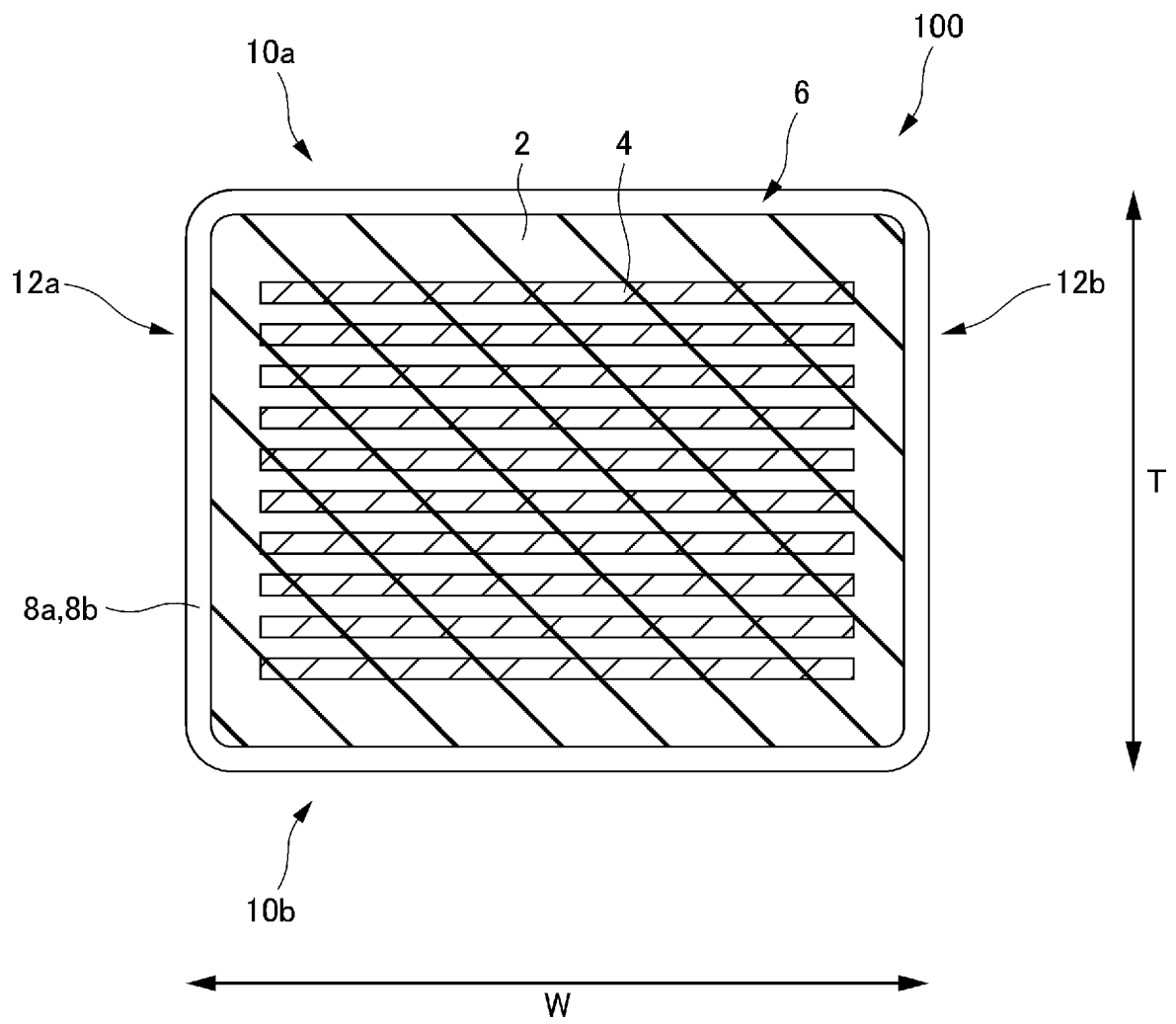
[図2]

図 2



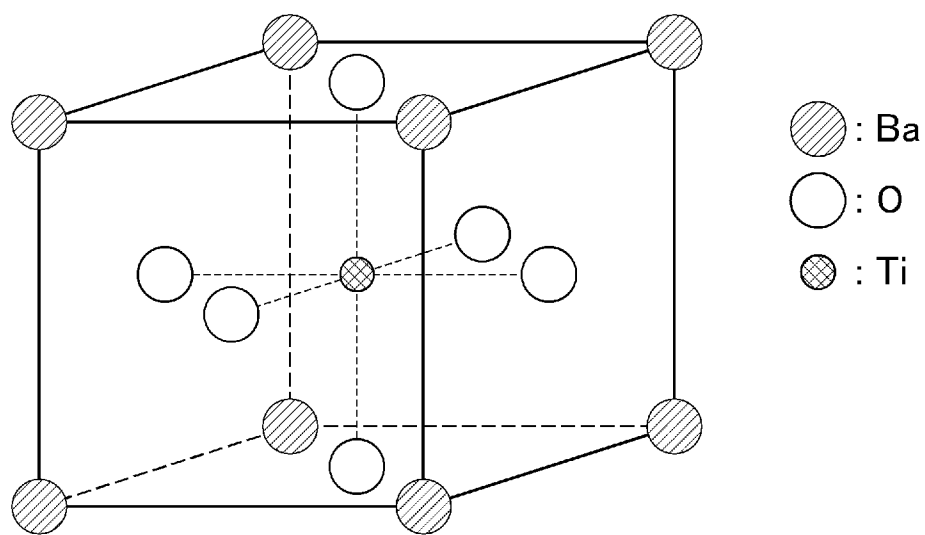
[図3]

図 3



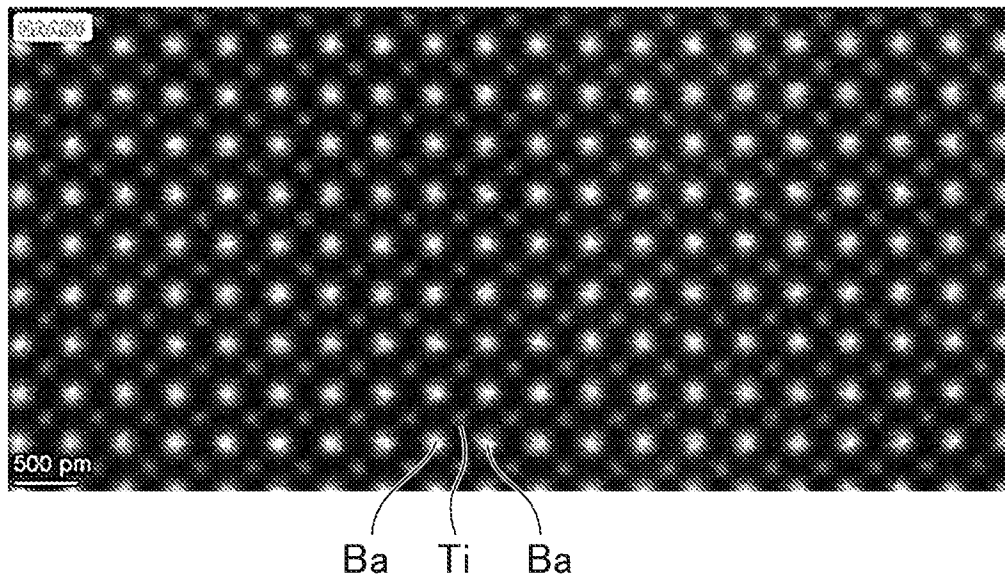
[図4]

図 4



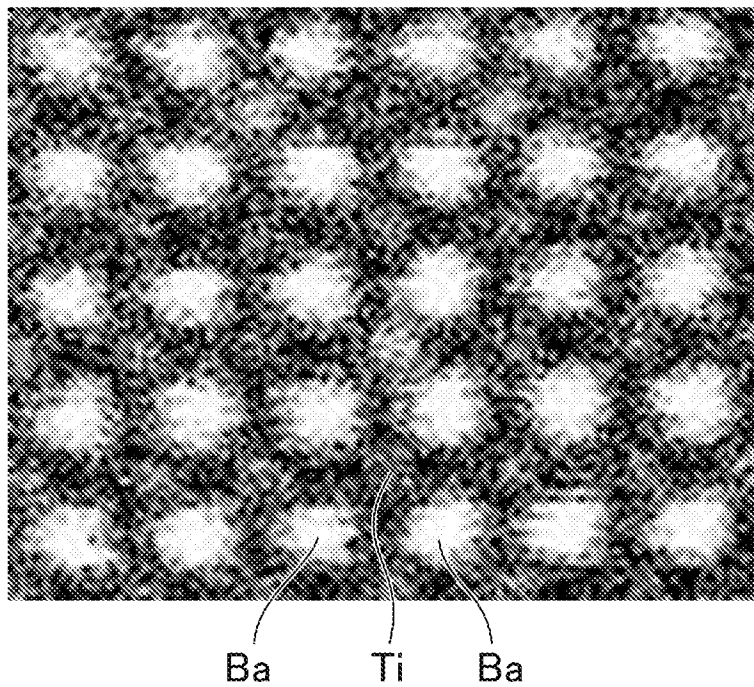
[図5]

図 5



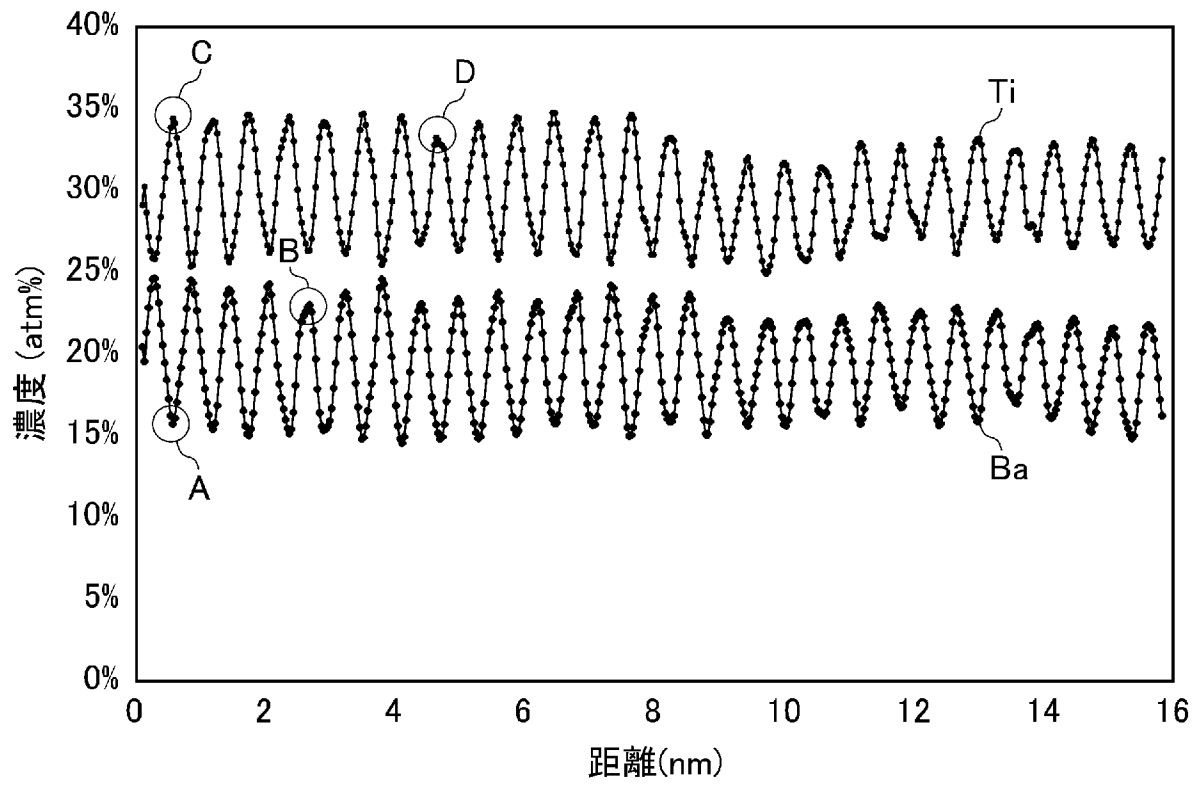
[図6]

図 6



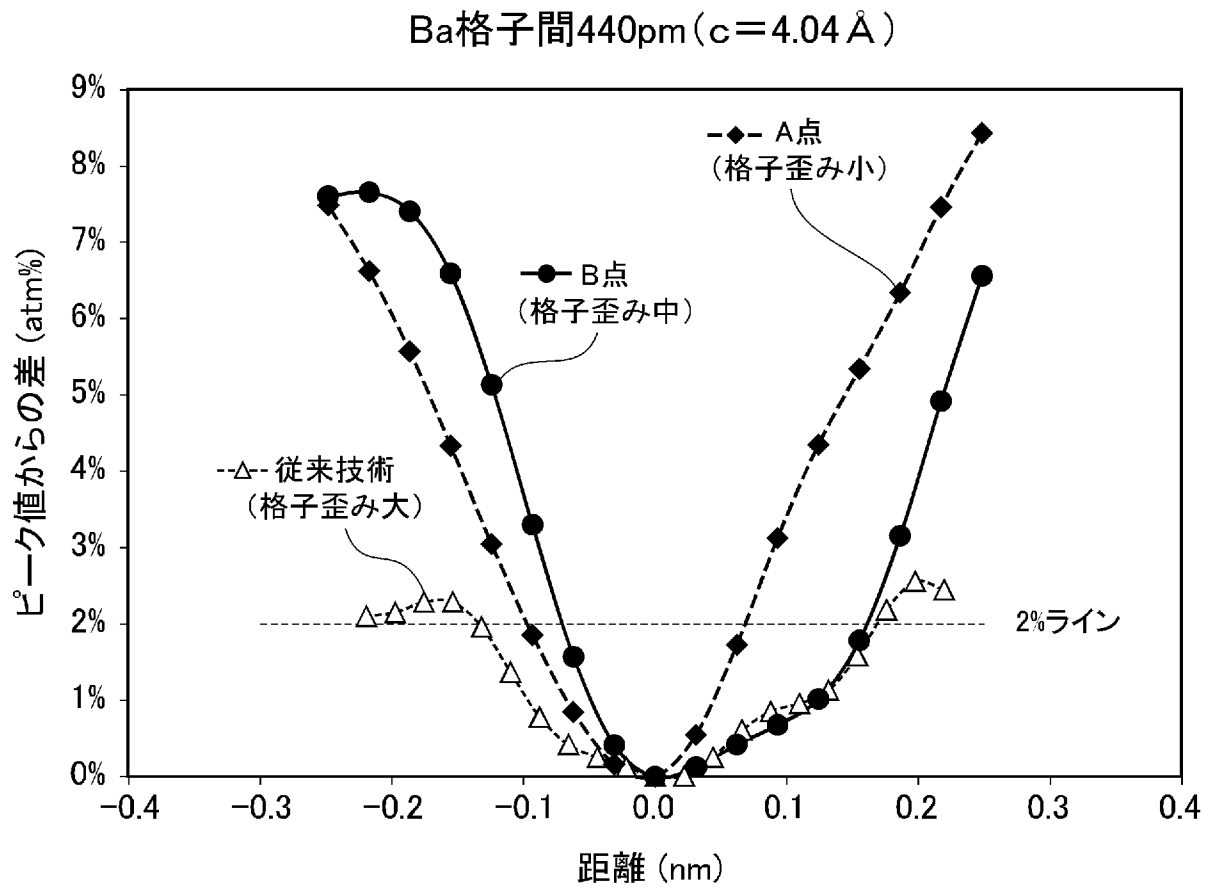
[図7]

図 7



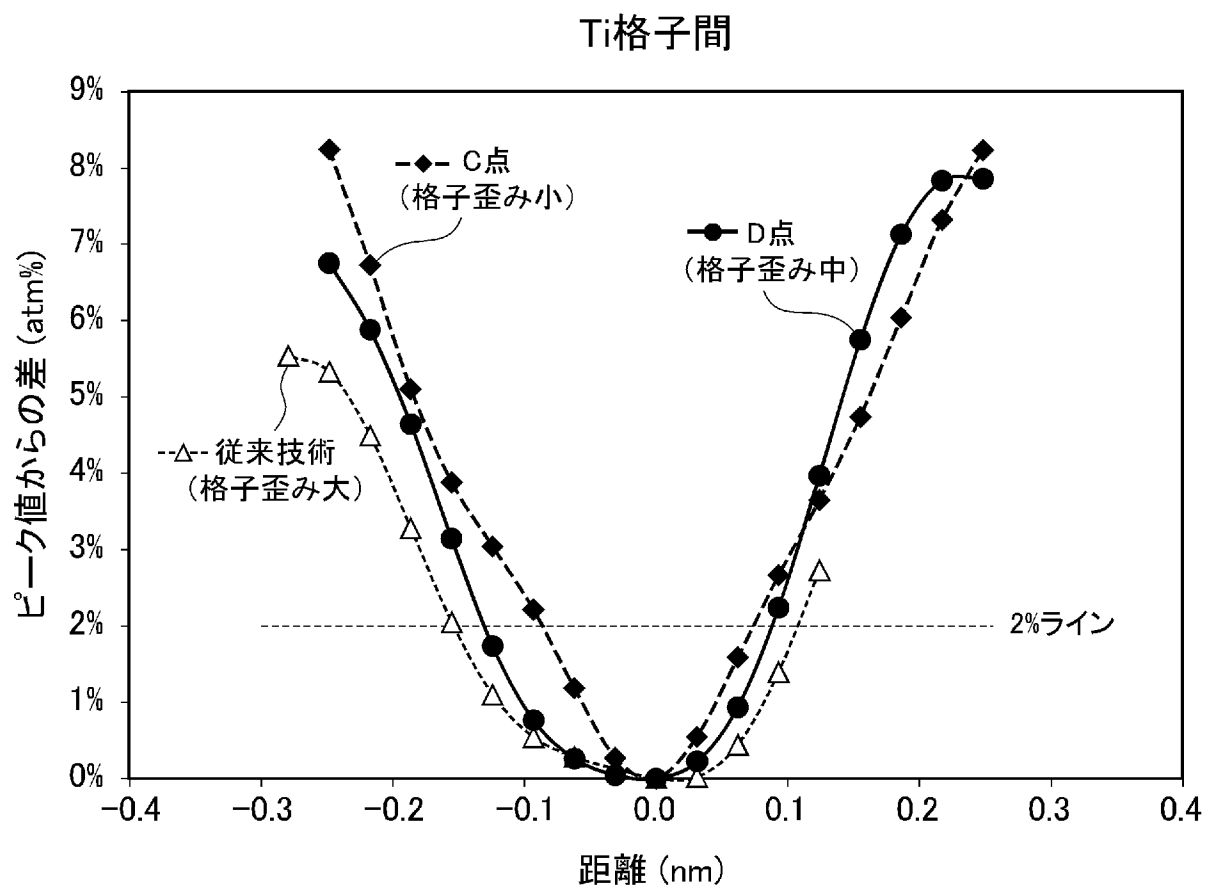
[図8]

図 8



[図9]

図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/035442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01G 4/30**(2006.01)i

FI: H01G4/30 512

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)

H01G4/30

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2020/0266264 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 20 August 2020 (2020-08-20) paragraphs [0072], [0076]-[0088], [0096], [0097], [0127]-[0130], [0134]-[0136], [0139]-[0157], fig. 12, 13	1-5
A	JP 2015-62216 A (TDK CORP.) 02 April 2015 (2015-04-02) paragraphs [0016], [0058], [0059], fig. 1	1-5



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

14 October 2022

Date of mailing of the international search report

01 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/035442

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2020/0266264	A1	20 August 2020	US 2021/0134941 A1 KR 10-2020-0099406 A	
JP	2015-62216	A	02 April 2015	US 2015/0055273 A1 paragraphs [0023], [0080], [0081], fig. 1 CN 104425127 A KR 10-2015-0022678 A	

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 FI: H01G4/30 512		
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		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2020/0266264 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 20.08.2020 (2020 - 08 - 20) 段落0072, 0076-0088, 0096-0097, 0127-0130, 0134-0136, 0139-0157, 図12, 13	1-5
A	JP 2015-62216 A (TDK株式会社) 02.04.2015 (2015 - 04 - 02) 段落0016, 0058-0059, 図1	1-5
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 14.10.2022	国際調査報告の発送日 01.11.2022	
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） 木下 直哉 5D 3858 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	

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/JP2022/035442

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2020/0266264	A1	20.08.2020	US	2021/0134941	A1	
				KR	10-2020-0099406	A	
JP	2015-62216	A	02.04.2015	US	2015/0055273	A1	
				段落0023, 0080-0081, 図1			
				CN	104425127	A	
				KR	10-2015-0022678	A	