

(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
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/142822 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 4/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043748

(22) 国際出願日: 2023年12月7日(07.12.2023)

(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 2022-210805 2022年12月27日(27.12.2022) JP

(71) 出願人: 太陽誘電株式会社 (**TAIYO YUDEN CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目7番19号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松岡 亜友美 (**MATSUOKA Ayumi**); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP).

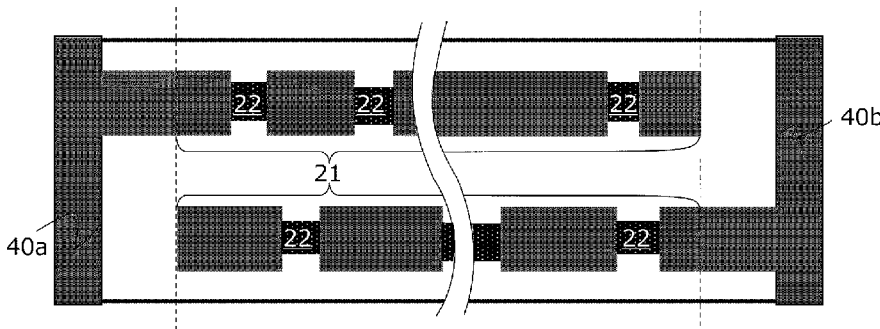
(74) 代理人: 相田 悟, 外 (**AIDA Satoru et al.**); 〒1040031 東京都中央区京橋1-19-4 T A F 京橋ビル2階 京橋知財事務所 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ



(57) **Abstract:** A laminated ceramic capacitor according to one aspect of the present invention comprises: a plurality of dielectric layers formed of dielectric porcelain; internal electrodes respectively disposed on upper and lower surfaces of each of the dielectric layers and containing nickel, noble metal elements, and base metal elements forming an alloy with nickel; a laminated chip having a pair of drawing surfaces facing each other, from which the internal electrodes are drawn out and alternately exposed; and external electrodes that electrically connect the internal electrodes drawn out from the drawing surfaces of the laminated chip, in which there are 10 or more of segregation sites 22 of the base metal elements per single layer, the segregation sites being detected at a region 21 located in a capacity-forming part which overlaps with adjacent internal electrodes in a lamination direction, among the internal electrodes observed in a cross-section perpendicular to the drawing surfaces.



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)）

(57) 要約：本発明の一側面に係る積層セラミックコンデンサは、誘電体磁器で形成された複数の誘電体層と、前記各誘電体層の上下面にそれぞれ配置され、ニッケル、貴金属元素、及びニッケルと合金を形成する卑金属元素を含有する内部電極とを有し、前記内部電極が交互に引き出されて露出する、互いに対向する一対の引出面が形成された積層チップ、並びに前記積層チップの前記引出面上に引き出された前記内部電極同士を電氣的に接続する外部電極を備え、前記引出面に直交する断面に観察される内部電極のうち、積層方向において隣接する内部電極と重なる部分である容量形成部に位置する領域 21 で検出される、前記卑金属元素の偏析箇所 22 が、1 層あたり 10 箇所以上のものである。

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] 携帯電話をはじめとする高周波通信用システムにおいて、更なる機能性付与のために、小型大容量の積層セラミックコンデンサが求められている。

[0003] 積層セラミックコンデンサの小型化・大容量化のためには、誘電体層及び内部電極を薄層化し、積層数を増すことが有効である。しかし、誘電体層の薄層化は、積層方向に隣接する内部電極間の距離の短縮を意味するため、コンデンサを使用する際に、内部電極間の電氣的絶縁性の低下を招くおそれがある。このため、誘電体層の薄層化にあたっては、内部電極間の電氣的絶縁性を保持して、絶縁信頼性の低下を抑制することが重要である。

[0004] 誘電体層を薄層化した際の絶縁信頼性を担保するための方策として、特許文献1には、積層セラミックコンデンサの誘電体層とNiを主成分とする内部電極層との間に、Au、Pt、Pd、Ag及びCuから選択される少なくとも1種を含む金属薄膜層を形成することが開示されている。

[0005] また、積層セラミックコンデンサにおいて、Niを主成分とする内部電極に対して異種金属元素を含有させる他の技術として、Niを主成分とし、貴金属をさらに含む内部電極とするもの（特許文献2から4）や、Niの表面にすべてSiが合金元素としてコーティングされた材料を用いて内部電極を形成するもの（特許文献5）が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-7562号公報

特許文献2：特開2001-85263号公報

特許文献3：特開2007-242599号公報

特許文献4：特開 2010-153485 号公報

特許文献5：特開 2021-15965 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献 1 には、上述の積層セラミックコンデンサにおいて、金属薄膜層が誘電体層との界面に電氣的障壁を形成することで、絶縁劣化が生じ難くなる旨の記載がある。
- [0008] しかし、特許文献 1 に開示された積層セラミックコンデンサでは、十分な静電容量が得られない場合があることが問題であった。
- [0009] 本発明者がこの原因を調査したところ、静電容量が不十分となった積層セラミックコンデンサにおいては、図 4 中に (c) として示すように、内部電極の途切れた箇所が多く存在することを見出した。積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体層中の内部電極の途切れた箇所に隣接する部分は、使用時に電圧が印加されないために、静電容量には寄与しないことが知られている。
- [0010] 特許文献 3 及び 4 にはそれぞれ、内部電極作製の導電性ペーストに貴金属を含有させることで、焼成時の Ni の粒成長を抑制して内部電極の途切れを防止できる旨の記載がある。しかし、これらの文献の開示における貴金属は、Ni と合金化した状態で導電性ペースト中に存在するため、誘電体層との界面での電氣的障壁の形成には寄与できない。
- [0011] また、特許文献 5 には、内部電極用の導電性ペーストに含まれる Ni 及び Si が合金を形成して内部電極を形成すると共に、内部電極の形成に必要な量を超える過量の Si が溶出して内部電極の途切れ部分を満たす旨の記載がある。しかし、特許文献 5 において、溶出した Si は、内部電極の途切れ部分に存在する空隙を物理的に埋めて、湿潤浸透の抑制やチップ強度の向上に寄与しているにすぎず、途切れ部分で寸断された内部電極同士を電氣的に接続して静電容量の減少を抑制するものではない。
- [0012] そこで、本発明は、前述の問題を解決し、絶縁信頼性が高く、かつ静電容

量の大きな積層セラミックコンデンサを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、前述の問題を解決するために種々の検討を行ったところ、内部電極作製の導電性ペーストに、ニッケル及び貴金属元素に加えて、ニッケルと合金を形成する卑金属元素を含有させて、得られる積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極中の貴金属元素含有量の少ない箇所、前記卑金属元素の含有量が多く、かつニッケルを含む相を形成することで、前述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、前記課題を解決するための本発明の一側面は、誘電体磁器で形成された複数の誘電体層と、前記各誘電体層の上下面にそれぞれ配置され、ニッケルを主成分元素とし、貴金属元素、及びニッケルと合金を形成する卑金属元素をさらに含む内部電極とを有し、前記内部電極が交互に引き出されて露出する、互いに対向する一対の引出面が形成された積層チップ、並びに前記積層チップの前記引出面上に引き出された前記内部電極同士を電氣的に接続する外部電極を備え、前記引出面に直交する断面に観察される内部電極のうち、積層方向において隣接する内部電極同士が重なる部分である容量形成部に位置する領域において、前記卑金属元素の偏析箇所が、1層あたり10箇所以上存在する、積層セラミックコンデンサである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、絶縁信頼性が高く、かつ静電容量の大きな積層セラミックコンデンサを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一側面に係る積層セラミックコンデンサの構造を示す模式図（長さ方向平面図）である。

[図2]本発明の一側面に係る積層セラミックコンデンサの構造を示す模式図（幅方向平面図）である。

[図3]容量形成部に合金化卑金属元素の偏析箇所が存在する内部電極の構造を示す模式図である。

[図4]本発明の一側面に係る積層セラミックコンデンサにおける内部電極の形成過程を示す説明図である。

[図5]従来技術に係る積層セラミックコンデンサにおける内部電極の形成過程を示す説明図である。

[図6]実施例1に係る積層セラミックコンデンサにおける内部電極の誘電体層との界面近傍における各元素の原子百分率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、図面を参照しながら、本発明の構成及び作用効果について、技術的思想を交えて説明する。但し、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限するものではない。

[0018] [積層セラミックコンデンサ]

本発明の一側面に係る積層セラミックコンデンサ100（以下、単に「本側面に係る積層セラミックコンデンサ」と記載することがある。）は、直方体の形状で、互いに直交する3つの軸、すなわち、長さ方向であるL軸、幅方向であるW軸、及び高さ方向であるT軸に対してそれぞれ直交する面を1対ずつ備える。直方体は、数学的に定義される直方体に限られず、全体形状を観察した際に直方体と認識される形状であればよい。このため、稜部や角部が丸みを帯びているもの、稜部が曲線であるもの、及び構成する面が曲率の小さい曲面となっているものも、本開示における直方体に該当する。セラミックコンデンサ100の長さ（L）方向の寸法、幅（W）方向の寸法、高さ（T）方向の寸法は、それぞれ独立して任意の値を取りうるものであり、その大小関係も限定されない。例えば、（L方向の寸法）>（W方向の寸法） $\geq$ （T方向の寸法）となってもよく、また（W方向の寸法）>（L方向の寸法）となってもよく、（T方向の寸法）>（W方向の寸法）となってもよい。

[0019] 本側面に係る積層セラミックコンデンサ100は、図1（LT断面）及び図2（WT断面）にその断面図を模式的に示すように、誘電体磁器で形成された複数の誘電体層10と、該各誘電体層10の積層方向（T方向）に直交

する面である上下面にそれぞれ配置された内部電極 20 とを有する積層チップ 30 を備える。積層チップ 30 には、内部電極 20 a が長さ方向（L 方向）に引き出されて露出する引出面 40 a と、内部電極 20 b が長さ方向（L 方向）に引き出されて露出する引出面 40 b とが形成されている。すなわち、各引出面 40 a 及び 40 b には、内部電極 20 が交互に引き出されて露出している。積層チップ 30 は、積層方向の上下面に、カバー部 50 が形成されたものであってもよい。また、積層チップ 30 は、引出面 40 a 及び 40 b と上下面とに直交する側面に、サイドマージン部 60 が形成されたものであってもよい。本側面に係る積層セラミックコンデンサ 100 は、引出面 40 a 及び 40 b の上に、引き出された内部電極 20 a 同士、及び 20 b 同士を電氣的に接続する外部電極 70 a 及び 70 b を備える。なお、本側面に係る積層セラミックコンデンサ 100 は、外部電極 70 a 及び 70 b のそれぞれに対して電氣的に接続され、回路基板実装時に外部回路と電氣的に接続される端子電極（図示せず）を備えるものであってもよい。

[0020] 以下、本側面に係る積層セラミックコンデンサ 100 を構成する各部分について詳述する。

[0021] （誘電体層）

誘電体層 10 は、誘電体磁器で形成される。誘電体磁器の組成は、特に限定されず、積層セラミックコンデンサ 100 に要求される特性に応じて適宜選択すればよい。好ましい誘電体磁器の組成としては、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）を主成分とするものが例示される。誘電体層 10 は、以下に示す添加元素を含んでいてもよい。添加元素としては、Mo、Nb、Ta、W、Mg、Mn、V、Cr、及び希土類元素（Y、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm および Yb）、並びに Co、Ni、Li、B、Na、K、及び Si から選択される少なくとも 1 種が例示される。添加元素は、元素単体で含まれていてもよく、酸化物、窒化物、炭化物をはじめとする化合物の形態で含まれていてもよい。また、添加元素は、主成分であるチタン酸バリウムに固溶した状態で存在してもよく、主成分を構成する元素又は他の添

加元素と、異相を形成していてもよい。

[0022] (内部電極)

内部電極20は、ニッケル(Ni)を主成分元素とする。ここで、本明細書における「主成分元素」とは、原子百分率(原子%)で表した含有量が最も多い元素を意味する。内部電極20がニッケルを主成分元素とするものであることで、貴金属等の高価な材料の使用量を抑制し、積層セラミックコンデンサ100の製造コストを低減できる。

[0023] 内部電極20は、主成分元素であるニッケルに加えて、貴金属元素を含有する。ここで、本明細書における貴金属元素とは、銀(Ag)及び標準電極電位が銀よりも大きい金属を意味する。この定義に当てはまる金属元素は、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、及びオスミウム(Os)の8種である。

[0024] 内部電極20が貴金属元素を含有することで、絶縁信頼性の高い積層セラミックコンデンサ100が得られる。これは、貴金属元素の作用により、誘電体層10との界面に電氣的障壁が形成され、隣接する内部電極20aと20bとの間の電氣的絶縁性が向上するためと推定される。貴金属元素の前記作用が顕著となる点で、内部電極20は、誘電体層10との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも貴金属元素の原子百分率が高い領域(貴金属元素濃化領域)を有することが好ましい。

[0025] ここで、内部電極20が、誘電体層10との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも貴金属元素の原子百分率が高い領域を有することは、以下の手順で確認する。まず、積層セラミックコンデンサ100の幅方向(W方向)中央部付近、すなわちW方向の寸法の1/3から2/3の間の位置、から、収束イオンビーム装置(FIB)を用いて、積層方向(T方向)に平行な面を主面とする、厚さ50nmから100nmの薄片試料を取り出す。次いで、薄片状試料中央部付近、すなわちT方向及びL方向の各寸法の1/3から2/3の間の位置、を、エネルギー分散型エックス線分光(EDS)検出器を搭載

した走査型透過電子顕微鏡（STEM）を用いて観察し、誘電体層10及び内部電極20が、共に観察される視野を特定する。なお、STEM像では、誘電体層10と内部電極20との差異は、コントラスト（明暗）の差異により認識され、誘電体層10は暗く（黒っぽく）観察され、内部電極20は明るく（白っぽく）観察される。次いで、EDSを用いて、誘電体層10と内部電極20との界面近傍の線分析を行い、各測定箇所における、貴金属元素、チタン及びニッケルの特性エックス線強度を測定する。測定は、加速電圧を200kV、電子ビーム径を1.0nmとし、1測定点あたりの測定時間は20分とする。また、測定は、1測定点について5回以上繰り返して実施し、得られた各元素の特定エックス線強度の平均値を、該測定点における各元素の特性エックス線強度とする。線分析は、誘電体層10側から内部電極20側に向かって、該界面に垂直な方向に行う。次いで、各測定点について、得られた各元素の特性エックス線強度から、原子番号効果、吸収効果、及び蛍光励起効果を勘案した補正（ZAF補正）を行って、各測定点での貴金属元素、チタン及びニッケルの原子百分率を算出し、これを測定位置に対してプロットしてグラフを作図する。次いで、Niの原子百分率のグラフとTiの原子百分率のグラフとの交点の位置から、内部電極20側に2nm以内の領域における貴金属元素の原子百分率の最大値が、該領域よりも誘電体層10から離れた領域（内部領域）における貴金属元素の原子百分率の平均値よりも高くなったことをもって、内部電極20が、誘電体層10との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも貴金属元素の質量割合が高い領域を有すると判定する。なお、内部領域における貴金属元素の原子百分率の平均値は、内部領域に位置する各測定点における貴金属元素の原子百分率（パーセントポイント）の合計を、内部領域に位置する測定点数で割ることで算出する。

[0026] 内部電極20中の貴金属元素の含有量は、特に限定されないが、ニッケルに対して総量で0.01原子%以上5.0原子%以下であることが好ましく、0.03原子%以上4.0原子%以下であることがより好ましく、0.05原子%以上3.0原子%以下であることがさらに好ましい。ニッケルに対

する貴金属元素の総量が0.01原子%以上であることで、積層セラミックコンデンサ100の絶縁信頼性の向上が顕著となる。他方、ニッケルに対する貴金属元素の総量が5.0原子%以下であることで、積層セラミックコンデンサ100の製造コストを抑えることができる。

[0027] 内部電極20は、主成分元素であるニッケル及び貴金属元素に加えて、ニッケルと合金を形成する卑金属元素（以下、本明細書中で「合金化卑金属元素」と記載することがある。）を含有する。ここで、本開示における「ニッケルと合金を形成する元素」とは、ニッケルとの二元系平衡状態図において、固溶体又は金属間化合物を形成する元素を意味する。また、本開示における「卑金属元素」とは、前述した貴金属元素以外の金属元素を意味する。なお、内部電極20の主成分元素であるニッケルも、本開示における卑金属元素に該当する。但し、本願における卑金属元素について、文脈上、ニッケルを卑金属元素と区別して、卑金属元素と並列的に記載してある場合については、卑金属元素とは、ニッケルを除く卑金属元素を意味する。

[0028] 合金化卑金属元素の種類は、特に限定されないが、内部電極20の途切れを効果的に抑制する点からは、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）、クロム（Cr）、銅（Cu）、錫（Sn）、チタン（Ti）、ゲルマニウム（Ge）、インジウム（In）、及びマグネシウム（Mg）から選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの卑金属元素は、ニッケルと合金を形成しやすい点で好ましい。

[0029] 内部電極20中の、合金化卑金属元素の含有量は、特に限定されないが、ニッケルに対して総量で0.03原子%以上3.0原子%以下であることが好ましく、0.05原子%以上2.5原子%以下であることがより好ましく、0.1原子%以上2.0原子%以下であることがさらに好ましい。ニッケルに対する合金化卑金属元素の総量が0.03原子%以上であることで、積層セラミックコンデンサ100の静電容量の増大が顕著となる。他方、ニッケルに対する合金化卑金属元素の総量が3.0原子%以下であることで、該卑金属元素が誘電体層へと拡散することによる、積層セラミックコンデンサ

100の特性の低下を抑制することができる。

[0030] ここで、内部電極20中の、貴金属元素の総量、及び合金化卑金属元素の総量はそれぞれ、以下の手順で決定する。まず、積層セラミックコンデンサ100について、切断、研磨等の手段により、引出面40a及び40bの双方に直交し、内部電極20が観察される断面を露出させる。この断面は積層セラミックコンデンサ100の幅方向（W方向）の中央部付近の断面（幅方向寸法の1／3から2／3の間の断面）とする。次いで、露出した断面に対して炭素を蒸着して、測定用試料とする。次いで、前記測定用試料における前記断面の中央付近を、エネルギー分散型エックス線分光器（Energy Dispersive X-ray Spectrometer、EDS）若しくは波長分散型エックス線分光器（Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer、WDS）を搭載した走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）、又は電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer、EPMA）により、積層方向において隣接する3本以上6本以下の内部電極20が視野中に観察される倍率にて観察し、視野中の積層方向において隣接する、連続する3本の内部電極20を測定対象とする。次いで、測定対象とした内部電極20について、その幅方向（T方向）の中央部付近を、視野中の全長（L方向）にわたって走査する線分析を行い、各測定点におけるニッケルの含有量、貴金属元素の総量、及び合金化卑金属元素の総量を、それぞれ原子百分率で算出する。次いで、各測定点について、得られた各元素の原子百分率から、ニッケルに対する貴金属元素の原子百分率、及びニッケルに対する合金化卑金属元素の原子百分率をそれぞれ算出する。最後に、各測定点について得られたニッケルに対する貴金属元素の原子百分率の総和を、測定点数で割って得られた値を、内部電極20中の貴金属元素の含有量とする。また、各測定点について得られたニッケルに対する合金化卑金属元素の原子百分率の総和を、測定点数で割って得られた値を、内部電極20中の合金化卑金属元素の含有量

とする。

[0031] ただし、製造時に使用した内部電極用ペースト中の金属組成が既知である場合には、前述した手順を省略し、該既知の組成に基づいて、内部電極 20 中の貴金属元素の総量、及び合金化卑金属元素の総量をそれぞれ算出してもよい。

[0032] 内部電極 20 は、合金化卑金属元素を含有することに加えて、図 3 に示すように、前記引出面 40a 及び 40b の双方に直交する断面にて観察される、積層方向において隣接する内部電極同士が重なる部分である容量形成部に位置する領域 21 において、合金化卑金属元素の偏析箇所 22 が、1 層あたり 10 箇所以上存在する。これらの特徴を備えることで、内部電極 20 の途切れた箇所が減少し、静電容量の大きな積層セラミックコンデンサ 100 が得られる。これは、以下の作用機序によるものと推定される。

[0033] 積層セラミックコンデンサ 100 を製造する際には、後述するように、焼結によって誘電体層 10 と内部電極 20 とを形成することを目的とした焼成が行われる。また、必要に応じて、誘電体層 10 を形成する誘電体磁器の再酸化を目的とした熱処理が行われることもある。内部電極 20 が、ニッケルを主成分元素とし、他の金属成分として貴金属元素のみを含有する積層セラミックコンデンサ 100 では、こうした焼成ないしは熱処理の間に、ニッケルの酸化により生成した酸化ニッケルが、図 5 中に (a) として示すように、ニッケルと貴金属元素との合金部分 23 から吐き出されて内部電極 20 中の特定箇所に集中する。酸化ニッケルは、誘電体層 10 を形成する誘電体磁器との反応性が高いため、図 5 中に (b) として示すように、誘電体層 10 へと拡散する。これにより、図 5 中に (c) として示すように、酸化ニッケルが存在していた箇所では内部電極 20 が途切れてしまう。これに対し、内部電極 20 が、ニッケルを主成分元素とし、貴金属元素に加えて合金化卑金属元素を含有する積層セラミックコンデンサ 100 では、図 4 に (a) として示すように、ニッケルが酸化する前に合金化卑金属元素と合金を形成し、金属状態でニッケルと貴金属元素との合金部分 23 と相分離して、合金化卑

金属元素の偏析箇所 22 を生成する。合金化卑金属元素の偏析箇所 22 は、焼成及び熱処理を経ても完全には酸化されずに金属部分が残存するため、図 4 に (b) として示すように、内部電極 20 が途切れる箇所が減少する。このとき、合金化卑金属元素の偏析箇所 22 では、ニッケルと貴金属との合金部分 23 よりも、貴金属元素の原子百分率が低くなる。この場合、内部電極 20 が、誘電体層 10 との界面近傍に、上述した貴金属元素濃化領域を有すると、内部電極 20 中の貴金属元素の原子百分率の大小関係は、（貴金属元素濃化領域）＞（卑金属元素の偏析箇所以外の部分の厚さ方向中心部）＞（合金化卑金属元素の偏析箇所）となる。

[0034] ここで、内部電極 20 における合金化卑金属元素の偏析箇所 22 の数は、以下の 2 つの手順のいずれかで決定する。

[0035] 第 1 の手順は、まず、上述した、内部電極 20 中の貴金属元素及び合金化卑金属元素の各総量を決定する際と同様の手順で、測定用試料を準備し、SEM 又は EPMA により、積層方向（T 方向）において隣接する 2 本以上 6 本以下の内部電極 20 が視野中に観察される倍率にて観察する。この倍率は、通常、3000 倍から 20000 倍となる。次いで、SEM 又は EPMA で観察される領域について、ニッケル、貴金属元素及び合金化卑金属元素のマッピング分析をそれぞれ行う。次いで、得られた結果において、内部電極 20 のうちで、貴金属元素の原子百分率が、内部電極 20 全体における原子百分率の $1/2$ 以下の領域に着目し、当該領域において、内部電極 20 中の長さ方向（L 方向）に隣接する領域よりも合金化卑金属元素の原子百分率が高くなっている場合、当該領域を、合金化卑金属元素の偏析箇所 22 の候補とする。次いで、合金化卑金属元素の偏析箇所 22 の候補のうち、内部電極 20 の長さ方向（L 方向）の寸法が、内部電極 20 の平均厚さ、すなわち高さ方向（T 方向）の平均寸法、の $1/2$ 以上である領域を、実際の合金化卑金属元素の偏析箇所 22 として計数する。

[0036] 第 2 の手順でも、まず、上述した、内部電極 20 中の貴金属元素及び合金化卑金属元素の各総量を決定する際と同様の手順で、測定用試料を準備し、

SEM又はEPMAにより、積層方向において隣接する2本以上6本以下の内部電極20が視野中に観察される倍率にて観察する。この倍率は、通常、3000倍から20000倍となる。次いで、積層方向（T方向）中央部に位置する任意の内部電極20を測定対象とし、該内部電極20の容量形成部に位置する領域21について、上述した、内部電極20中の貴金属元素及び合金化卑金属元素の各総量を決定する際と同様の手順で、線分析を行い、各測定点におけるニッケルの含有量、及び合金化卑金属元素の総量を、それぞれ原子百分率で算出する。次いで、各測定点について、得られた各元素の原子百分率から、ニッケルに対する合金化卑金属元素の原子百分率を算出する。次いで、前記原子百分率が内部電極20全体の合金化卑金属元素の含有量より高くなる測定点が、内部電極20の平均厚さ、すなわち高さ方向（T方向）の平均寸法、の1/2以上の長さにならって、連続して確認される箇所を、合金化卑金属元素の偏析箇所22とし、該測定点が一続きとなっている領域を、1箇所の偏析箇所とする。

[0037] 第1の手順、第2の手順共に、1本の内部電極20の長さ方向（L方向）に観察視野を移動しながら、測定を繰り返す。これによって得られた視野毎の合金化卑金属元素の偏析箇所22の数を、1本の内部電極20の容量形成部に位置する領域21全体について合計し、3本分の内部電極20についての平均値を、この試料の1層の内部電極20あたりの合金化卑金属元素の偏析箇所22の数とする。

前述したマップ分析及び線分析は、原則としては、3本の内部電極20の容量形成部に位置する領域21全体について行うこととなる。しかし、合金化卑金属元素の偏析箇所22は、図4に（b）として示すように、内部電極20の厚さが薄く（T方向の寸法が小さく）なっていることが多いため、測定時間の短縮を目的として、SEM像又はEPMA像中で内部電極20の幅が狭くなっている箇所を特定し、該箇所の近傍についてのみマップ分析又は線分析を行うことも可能である。

[0038] 合金化卑金属元素の偏析箇所22は、長さ方向（L方向）の寸法の総和が

、内部電極20の容量形成部に位置する領域21の長さ方向（L方向）の寸法に占める割合が、 $1/2$ 未満であることが好ましく、 $1/3$ 以下であることがより好ましく、 $1/4$ 以下であることがさらに好ましい。前記割合が低いことで、内部電極20が電気抵抗の低いものとなり、積層セラミックコンデンサ100が低損失となる。

[0039] 内部電極20は、誘電体層10との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも合金化卑金属元素の原子百分率が高い領域（卑金属元素濃化領域）を有していてもよい。誘電体層10との界面近傍に合金化卑金属元素を多く含むことで、絶縁信頼性がより高く、かつ静電容量のより大きな積層セラミックコンデンサ100が得られる。この場合、内部電極20中の卑金属元素の原子百分率の大小関係は、（卑金属元素の偏析箇所）＞（卑金属元素濃化領域）＞（卑金属元素の偏析箇所以外の部分の厚さ方向中心部）となる。

[0040] ここで、内部電極20が、誘電体層10との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも合金化卑金属元素の原子百分率が高い領域を有することは、上述した貴金属元素の場合と同様の手順により確認する。

[0041] 内部電極20の厚さ、すなわち積層方向（T方向）の寸法は、特に限定されないが、積層方向の寸法が一定の積層チップ30において積層数を増やし、より大きな静電容量の積層セラミックコンデンサ100を得る点からは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。このような薄い内部電極20を備える積層セラミックコンデンサ100では、上述した内部電極20の途切れ抑制対策による静電容量の低下抑制効果が、より顕著となる。

[0042] （外部電極）

外部電極70a及び70bは、積層チップ30の引出面40a及び40bの上に設けられ、該各面に引き出された内部電極20a同士、及び20b同士を電氣的に接続する。図1に示す外部電極70a及び70bは、積層チップ30の引出面40a及び40bから上下面及び側面に延出しているが、外部電極70a及び70bの形状は、これに限定されない。

[0043] 外部電極 70a 及び 70b は、導電性を有するものであれば、その材質は限定されない。材質の一例としては、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、錫 (Sn)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、銀 (Ag)、金 (Au) などの金属、又はこれらのうちいずれかを主成分元素とする合金が挙げられる。

[0044] (カバー部及びサイドマージン部)

カバー部 50 及びサイドマージン部 60 は、誘電体層 10 及び内部電極 20 を保護する保護部として機能する。

[0045] カバー部 50 及びサイドマージン部 60 は、電氣的絶縁性が高く、水分等の劣化因子の透過性が低いものであれば、その材質は限定されない。積層セラミックコンデンサ 100 を製造する際に焼成中の収縮を均一にすることや、積層セラミックコンデンサ 100 内における内部応力を緩和すること等の観点からは、カバー部 50 及びサイドマージン部 60 の材質を、誘電体層 10 を形成する誘電体磁器と同じものとするのが好ましい。

[0046] [積層セラミックコンデンサの製造方法]

本側面に係る積層セラミックコンデンサは、例えば、誘電体磁器組成物の粉末と、バインダとを含む生シートを準備すること、ニッケル、貴金属元素及び合金化卑金属元素を含む金属粉末と、ビヒクルとを含む内部電極用ペーストを準備すること、前記内部電極用ペーストを前記生シート上に印刷すること、前記内部電極用ペーストが印刷された生シートを所定の枚数積層し、圧着して生成形体を得ること、該生成形体からバインダを除去した後、積層チップの前駆体の引出面に導体ペーストを付着させて外部電極を形成し、焼成して積層チップを得ること、を経て製造される。外部電極は、焼成後の積層チップの引出面に導体ペーストを付着させた後、焼き付けて形成することもできる。以下、各操作について詳述する。

[0047] (誘電体磁器組成物粉末の準備)

誘電体磁器組成物の粉末は、例えば、その構成元素を含む各種原料粉末を所定の比率で混合し、予備焼成（仮焼成）することで得られる。各種原料粉末を所定の比率で混合する際に、上述した添加元素や焼結助剤等の各種添加

物をさらに添加してもよく、仮焼成後の粉末に、これらの各種添加物をさらに添加してもよい。

[0048] 原料粉末を混合する方法は、不純物の混入を抑えつつ各粉末が均一に混合されるものであれば特に限定されず、乾式混合、湿式混合のいずれを採用してもよい。混合方法としてボールミルを用いた湿式混合を採用する場合には、例えば、部分安定化ジルコニア（PSZ）ボールを用い、エタノール等の有機溶媒又は水を分散媒とするボールミルによって8時間から60時間程度攪拌した後、分散媒を揮発乾燥すればよい。

[0049] 原料混合粉末の仮焼成条件は、前述の各種原料粉末が反応して所定の誘電体磁器組成物が得られるものであれば特に限定されない。一例として、大気中、800℃から1100℃の温度で、1時間から10時間焼成することが挙げられる。仮焼成後の粉末は、そのままの状態が生シートに加工してもよいが、ボールミルやスタンプミル等によって解砕することが、均一なスラリーを経て平滑な生シートが得られる点や、焼結性が高まる点で好ましい。

[0050] なお、誘電体磁器組成物粉末として市販のものが利用できる場合は、前述した原料粉末の混合及び仮焼成を行わず、この粉末に対して以後の操作を行ってもよい。

[0051] （生シートの作製）

誘電体磁器組成物の粉末と、バインダとを含む生シートは、例えば、前述した誘電体磁器組成物の粉末を、バインダ及び分散媒と混合してスラリーを調製し、該スラリーをシート状に成形することで得られる。

[0052] バインダとしては、後述する生シートの形状を保持できると共に、焼成ないしこれに先立つバインダ除去処理により、炭素等を残存させることなく揮発するものを用いる。使用できるバインダの例としては、ポリビニルアルコール系、ポリビニルブチラール系、セルロース系、ウレタン系及び酢酸ビニル系のものが挙げられる。バインダの使用量も特に限定されないが、後工程で除去されるものであるため、所期の成形性・保形性が得られる範囲内で極力少なくすることが、原料コストを低減する点で好ましい。

[0053] 分散媒としては、仮焼成後の粉末及びバインダの凝集を生じることがなく、後述する生シート成形後に揮発等により容易に除去できるものを用いる。

使用できる分散媒の例としては、水及びアルコール系溶媒等が挙げられる。

[0054] スラリーには、分散剤、可塑剤及び増粘剤等のスラリーの性状を調節する成分を添加してもよい。

[0055] 上記混合粉末を、バインダ及び分散媒と混合する方法は、不純物の混入を防ぎつつ各成分が均一に混合されるものであれば特に限定されない。一例として、ボールミル混合が挙げられる。

[0056] 調製されたスラリーをシート状に成形して生シートを得る方法としては、ドクターブレード法等の慣用されている方法を採用できる。

[0057] (内部電極用ペーストの準備)

ニッケル、貴金属元素及び合金化卑金属元素を含む金属粉末と、ビヒクルとを含む内部電極用ペーストは、例えば、前記各金属元素を含む金属粉末とビヒクルとを、三本ロールミルにて混合することで得られる。内部電極用ペーストは、前述した各成分の他に、ガラスフリットや誘電体磁器組成物粉末を含むものであってもよい。

[0058] 使用する金属粉末の種類は限定されず、例えば、前記各金属元素単体から実質的になる粉末を用いることができる。ニッケル粉末及び合金化卑金属粉末を用いた場合の、金属粒子表面の酸化を抑制する目的で、ニッケルと合金化卑金属元素との合金粉末を用いてもよい。

[0059] 使用するビヒクルに含まれるバインダ及び溶剤の種類及び量も限定されず、内部電極用ペーストの粘度、取扱いのしやすさ及び生シートとの相性等を考慮して適宜選択すればよい。

[0060] (内部電極用ペーストの印刷)

生シート上への内部電極用ペーストの印刷は、例えば、所定の内部電極パターンが形成されたスクリーンマスクを用いて実施できる。印刷の際には、積層セラミックコンデンサとした際にサイドマージン部となるスペースを空けて印刷してもよい。

[0061] (生成形体の作製)

生成形体は、例えば、内部電極前駆体を配置した生シートを所定の枚数積層し、該生シート同士を圧着して得られる。積層及び圧着は、慣用されている方法で行えばよく、積層した生シート同士を加熱しながら積層方向にプレスし、バインダの作用で熱圧着する方法等を採用できる。

[0062] 積層及び圧着に際しては、積層方向の両端部に、積層セラミックコンデンサとした際にカバー部となる生シートを追加してもよい。この場合、追加する生シートは、内部電極パターンを印刷した生シートと同一の組成であっても、これとは異なる組成であってもよい。焼成時の収縮率を揃える観点からは、追加する生シートの組成は、前述の内部電極前駆体を配置した生シートと同一又は類似の組成であることが好ましい。

[0063] (積層チップの作製)

積層チップは、前述の生成形体を焼成することで得られる。焼成に先立って、生成形体からバインダを除去してもよい。この場合、バインダの除去と焼成とは同じ焼成装置を用いて連続して行ってもよい。バインダの除去及び焼成の条件は、バインダの揮発温度及び含有量、誘電体磁器組成物の焼結性、並びに内部電極用ペーストに含まれる金属の耐熱性及び耐酸化性等を考慮して、適宜設定すればよい。バインダを除去する条件の例としては、窒素 (N_2) 雰囲気中、 $200^{\circ}C$ から $500^{\circ}C$ の温度で5時間から20時間が挙げられる。外部電極を焼成前に形成する場合は、後述するように、この段階で外部電極を形成する。また、焼成条件の例としては、窒素 (N_2) と水素 (H_2) と水蒸気 (H_2O) とを混合した還元性雰囲気中、 $800^{\circ}C$ から $1000^{\circ}C$ にて10分から1時間保持後、 $1000^{\circ}C$ から $1400^{\circ}C$ で10分から2時間焼成とすることが挙げられる。焼成途中で温度保持することより、静電容量の大きな積層セラミックコンデンサが得られる。これは、温度保持によって、ニッケルと貴金属元素との合金領域からの、ニッケルと合金化卑金属元素との合金の排出が促進され、焼成中のニッケルの酸化と酸化ニッケルの誘電体層への拡散とに起因する内部電極の連続性の低下が抑制されるためと推

定される。また、焼成途中の温度保持は、合金化卑金属元素の偏析箇所における卑金属元素の濃度を、上述した卑金属元素濃化領域よりも高める手段としても有効である。焼成は、仮焼成温度より50℃以上高い温度で行われることが、焼結により得られる積層チップの強度の面で好ましい。焼成後に、窒素(N₂)ガス雰囲気中又は低酸素雰囲気中で、600℃～1000℃に保持する再酸化処理を行ってもよい。なお、1つの生成形体から複数の積層チップを得る場合には、焼成に先立って生成形体を幾つかのブロックに分割してもよく、焼成後に分割してもよい。

[0064] (外部電極の形成)

外部電極を焼成前に形成する場合、生成形体からバインダを除去した後、積層チップの前駆体の引出面に導体ペーストを付着させる。導体ペーストを付着させる方法としては、印刷やディップ等が挙げられる。その後、該積層チップの前駆体を焼成して積層チップを得ると同時に導電ペーストも焼結して外部電極を得ることができる。

外部電極を焼成後に形成する場合、焼成後の積層チップの引出面に導体ペーストを付着させた後焼き付けて、外部電極を形成し、積層セラミックコンデンサとする。導体ペーストを付着させる方法としては、印刷やディップ等が挙げられる。

外部電極は、外層にニッケルめっき層や錫めっき層を有していてもよい。

実施例

[0065] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は該実施例に限定されるものではない。

[0066] [実施例1]

(内部電極用ペーストの準備)

ニッケルに対して1.0原子%の鉄を含むニッケル-鉄合金粉末と、該合金粉末中のニッケルに対して1.0原子%の金粉末と、ビヒクルとを、三本ロールミルで混合し、内部電極用ペーストを調製した。

[0067] (積層セラミックコンデンサの作製)

誘電体磁器組成物の粉末として、仮焼成済みのチタン酸バリウム (BaTiO_3) 粉末を主原料として準備し、微量添加物成分として、 Mn 、 Ho 、 Si の酸化物の粉末を準備した。これらの粉末に対し、ポリビニルブチラル系のバインダ及びアルコール系の溶媒を添加して、湿式ボールミル混合した。得られた混合スラリーをドクターブレードにて成形し、生シートを得た。この生シート上に、前述の内部電極用ペーストをスクリーン印刷し、電極パターンを形成した後、該生シートを500層積層し、さらにその上下面にカバー部となる内部電極ペーストの印刷されていない生シートを各20枚重ねた後、加熱しながら190MPa程度の圧力で加圧することで圧着して積層体を得た。この積層体を個片化した後、窒素雰囲気中で300℃まで加熱して脱バインダ処理を行った。この積層チップの引出面を、ニッケルを含む導電性ペースト中に浸し、外部電極の前駆体を形成した。外部電極の前駆体が形成された後の積層体を、窒素中に水素を含む還元ガスに水蒸気を導入した、いわゆる還元-水蒸気雰囲気中にて、800℃で30分保持した後に、1200℃で2時間焼成した後、降温途中で、窒素雰囲気中、700℃で1時間保持し、室温付近まで降温して実施例1に係る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は、積層チップの積層方向に垂直な面が1.0mm×0.5mmの長方形形状を有し、誘電体層の厚みが0.6μmであった。

[0068] [実施例2]

内部電極用ペーストにおけるニッケル-鉄合金粉末を、ニッケルに対して0.1原子%の鉄を含むものとした点以外は実施例1と同様の方法で、実施例2に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0069] [実施例3]

内部電極用ペーストにおける金粉末の含有量を、ニッケル-鉄合金粉末中のニッケルに対して0.1原子%とした点以外は実施例1と同様の方法で、実施例3に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0070] [実施例4]

内部電極用ペーストにおけるニッケル－鉄合金粉末を、ニッケルに対して
1. 0原子%のクロムを含むニッケル－クロム合金粉末に変更した点以外は
実施例1と同様の方法で、実施例4に係る積層セラミックコンデンサを得た
。

[0071] [実施例5]

内部電極用ペーストにおけるニッケル－鉄合金粉末を、ニッケルに対して
1. 0原子%の亜鉛を含むニッケル－亜鉛合金粉末に変更した点以外は実施
例1と同様の方法で、実施例5に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0072] [実施例6]

内部電極用ペーストにおけるニッケル－鉄合金粉末を、ニッケルに対して
1. 0原子%のアルミニウムを含むニッケル－アルミニウム合金粉末に変更
した点以外は実施例1と同様の方法で、実施例6に係る積層セラミックコン
デンサを得た。

[0073] [実施例7]

内部電極用ペーストにおける金粉末を、ニッケル－鉄合金粉末中のニッケ
ルに対して1. 0原子%の銀粉末に変更した点以外は実施例1と同様の方法
で、実施例7に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0074] [比較例1]

内部電極用ペーストにおけるニッケル－鉄合金粉末をニッケル粉末に変更
すると共に、内部電極ペーストの調製時に金粉末を混合しなかった点以外は
実施例1と同様の方法で、比較例1に係る積層セラミックコンデンサを得た
。

[0075] [比較例2]

内部電極ペーストの調製時に金粉末を混合しなかった点以外は実施例1と
同様の方法で、比較例2に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0076] [比較例3]

内部電極ペーストにおけるニッケル－鉄合金粉末をニッケル粉末に変更し
た点以外は実施例1と同様の方法で、比較例3に係る積層セラミックコンデ

ンサを得た。

[0077] [比較例 4]

内部電極用ペーストにおけるニッケル-鉄合金粉末を、ニッケルに対して 0.01 原子%の鉄を含むものとした点以外は実施例 1 と同様の方法で、比較例 4 に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0078] [比較例 5]

内部電極ペーストの調製時に、銀粉末をさらに混合した点以外は比較例 3 と同様の方法で、比較例 5 に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0079] [比較例 6]

内部電極用ペーストにおけるニッケル-鉄合金粉末を、ニッケルに対して 1.0 原子%の鉄と 1.0 原子%のアルミニウムとを含むニッケル-鉄-アルミニウム合金粉末に変更した点以外は比較例 2 と同様の方法で、比較例 6 に係る積層セラミックコンデンサを得た。

[0080] [積層セラミックコンデンサの評価]

(合金化卑金属元素の偏析箇所)

得られた各積層セラミックコンデンサについて、内部電極中の合金化非金属元素の偏析箇所の数を、上述した方法により決定した。

[0081] (静電容量)

得られた各積層セラミックコンデンサに対して、温度 25℃にて、0.5 V_{rms} の電圧を周波数 1 kHz で印加した際のインピーダンスを測定し、測定結果から静電容量を算出した。

[0082] (信頼性)

得られた各積層セラミックコンデンサ $n = 50$ 個に対して、85℃下において 10 V / μm の直流電界を 1000 時間印加した後、室温で 24 時間放置し、絶縁抵抗が 10 M Ω 未満のものが 1 個でも発生した場合、これを故障とみなした。そして、故障が生じなかった積層セラミックコンデンサを良好 (○) と評価し、故障が生じたものを不良 (×) と評価した。

[0083] (内部電極中の貴金属元素及び合金化卑金属元素の原子百分率が高い領域の

有無)

実施例 1 に係る積層セラミックコンデンサについて、内部電極が、誘電体層との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも貴金属元素及び合金化卑金属元素の原子百分率が高い領域を有するか否かを、上述した方法により確認した。その結果、図 6 に示す原子百分率のグラフが得られ、実施例 1 に係る積層セラミックコンデンサは、内部電極の誘電体層との界面に、厚さ方向中心部よりも貴金属元素及び合金化卑金属元素の原子百分率が共に高い領域を有することが確認された。

[0084] 実施例及び比較例で得られた各積層セラミックコンデンサにおける内部電極の組成、内部電極 1 層あたりの合金化卑金属元素の偏析箇所の数、静電容量、及び信頼性の評価結果を、表 1 にまとめて示す。ただし、静電容量については、比較例 1 の値を 100 としたときの相対値を示している。

[0085] [表1]

	貴金属元素		Niと合金化する卑金属元素		Niと合金化する卑金属元素の偏析箇所数	静電容量※2	信頼性
	種類	量※1	種類	量※1			
実施例 1	Au	1.0	Fe	1.0	85	100	○
実施例 2	Au	1.0	Fe	0.1	11	91	○
実施例 3	Au	0.1	Fe	1.0	56	100	○
実施例 4	Au	1.0	Cr	1.0	76	100	○
実施例 5	Au	1.0	Zn	1.0	70	100	○
実施例 6	Au	1.0	Al	1.0	89	95	○
実施例 7	Ag	1.0	Fe	1.0	80	100	○
比較例 1	-	-	-	-	0	100	×
比較例 2	-	-	Fe	1.0	0	100	×
比較例 3	Au	1.0	-	-	0	68	○
比較例 4	Au	1.0	Fe	0.01	7	68	○
比較例 5	Au, Ag	各1.0	-	-	0	68	○
比較例 6	-	-	Fe, Al	各1.0	0	100	×

※1: ニッケルに対する原子百分率

※2: 比較例1を100としたときの相対値

[0086] 表 1 から、内部電極が、ニッケルを主成分元素とし、貴金属元素及び合金

化卑金属元素をさらに含むと共に、容量形成部に、合金化卑金属元素の偏析箇所が、1層あたり10箇所以上存在するものである積層セラミックコンデンサは、静電容量が大きく、絶縁信頼性の高いものであることが判る。

[0087] 他方、内部電極中に貴金属元素を含まない、比較例1、2及び6に係る積層セラミックコンデンサは、静電容量は大きいものの、絶縁信頼性が十分でないことが判る。

[0088] また、内部電極中に貴金属元素を含むものの、合金化卑金属元素を含まない比較例3及び5に係る積層セラミックコンデンサ、並びに内部電極中に貴金属元素及び合金化卑金属元素を含むものの、合金化卑金属元素の偏析箇所が少ない比較例4に係る積層セラミックコンデンサはいずれも、絶縁信頼性は高いものの、静電容量が著しく低いことが判る。

[0089] 本明細書では、以下の技術も開示される。

(付記1)

誘電体磁器で形成された複数の誘電体層と、前記各誘電体層の上下面にそれぞれ配置され、ニッケルを主成分元素とし、貴金属元素、及びニッケルと合金を形成する卑金属元素をさらに含む内部電極とを有し、

前記内部電極が交互に引き出されて露出する、互いに対向する一対の引出面が形成された

積層チップ、並びに

前記積層チップの前記引出面上に引き出された前記内部電極同士を電氣的に接続する外部電極

を備え、

前記引出面に直交する断面に観察される内部電極のうち、積層方向において隣接する内部電極同士が重なる部分である容量形成部に位置する領域において、前記卑金属元素の偏析箇所が、1層あたり10箇所以上存在する、積層セラミックコンデンサ。

[0090] (付記2)

前記卑金属元素の偏析箇所の長さ方向の寸法の総和が、前記容量形成部に

位置する領域の長さ方向寸法に占める割合が、 $1/2$ 未満である、（付記 1）に記載の積層セラミックコンデンサ。

[0091] （付記 3）

前記内部電極は、前記容量形成部に位置する前記卑金属元素の偏析箇所以外の部分において、前記誘電体層との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも前記貴金属元素の原子百分率が高い貴金属元素濃化領域を有し、貴金属元素の原子百分率が、（貴金属元素濃化領域）＞（卑金属元素の偏析箇所以外の部分の厚さ方向中心部）＞（卑金属元素の偏析箇所）となる、（付記 1）又は（付記 2）に記載の積層セラミックコンデンサ。

[0092] （付記 4）

前記内部電極は、前記容量形成部に位置する前記卑金属元素の偏析箇所以外の部分において、前記誘電体層との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも前記卑金属元素の原子百分率が高い卑金属元素濃化領域を有し、卑金属元素の原子百分率が、（卑金属元素の偏析箇所）＞（卑金属元素濃化領域）＞（卑金属元素の偏析箇所以外の部分の厚さ方向中心部）となる、（付記 1）から（付記 3）のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

[0093] （付記 5）

前記卑金属元素が、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）、クロム（Cr）、銅（Cu）、錫（Sn）、チタン（Ti）、ゲルマニウム（Ge）、インジウム（In）、及びマグネシウム（Mg）から選択される少なくとも 1 種である、（付記 1）から（付記 4）のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

[0094] （付記 6）

前記内部電極中に含有される前記卑金属元素の総量が、ニッケルに対して 0.03 原子%以上 3.0 原子%以下である、（付記 1）から（付記 5）のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

[0095] （付記 7）

前記内部電極中に含有される前記貴金属元素の総量が、ニッケルに対して

0.01原子%以上5.0原子%以下である、(付記1)から(付記6)のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明によれば、絶縁信頼性が高く、かつ静電容量の大きな積層セラミックコンデンサを提供することができる。このような積層セラミックコンデンサは、小型でも大きな静電容量が得られ、しかも小型化しても高い絶縁信頼性を保持できるため、携帯電話をはじめとする高周波通信用システムに好適に使用できる点で有用である。

符号の説明

- [0097] 100 積層セラミックコンデンサ
- 10 誘電体層
 - 20、20a、20b 内部電極
 - 21 (内部電極のうち)容量形成部に位置する領域
 - 22 合金化卑金属元素の偏析箇所
 - 23 ニッケルと貴金属元素との合金部分
 - 30 積層チップ
 - 40a、40b 引出面
 - 50 カバー部
 - 60 サイドマージン部
 - 70a、70b 外部電極

請求の範囲

- [請求項1] 誘電体磁器で形成された複数の誘電体層と、前記各誘電体層の上下面にそれぞれ配置され、ニッケルを主成分元素とし、貴金属元素、及びニッケルと合金を形成する卑金属元素をさらに含む内部電極とを有し、
- 前記内部電極が交互に引き出されて露出する、互いに対向する一対の引出面が形成された
- 積層チップ、並びに
- 前記積層チップの前記引出面上に引き出された前記内部電極同士を電氣的に接続する外部電極
- を備え、
- 前記引出面に直交する断面に観察される内部電極のうち、積層方向において隣接する内部電極同士が重なる部分である容量形成部に位置する領域において、前記卑金属元素の偏析箇所が、1層あたり10箇所以上存在する、
- 積層セラミックコンデンサ。
- [請求項2] 前記卑金属元素の偏析箇所の長さ方向の寸法の総和が、前記容量形成部に位置する領域の長さ方向寸法に占める割合が、 $1/2$ 未満である、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項3] 前記内部電極は、前記容量形成部に位置する前記卑金属元素の偏析箇所以外の部分において、前記誘電体層との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも前記貴金属元素の原子百分率が高い貴金属元素濃化領域を有し、貴金属元素の原子百分率が、（貴金属元素濃化領域） $>$ （卑金属元素の偏析箇所以外の部分の厚さ方向中心部） $>$ （卑金属元素の偏析箇所）となる、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項4] 前記内部電極は、前記容量形成部に位置する前記卑金属元素の偏析箇所以外の部分において、前記誘電体層との界面近傍に、厚さ方向中心部よりも前記卑金属元素の原子百分率が高い卑金属元素濃化領域を

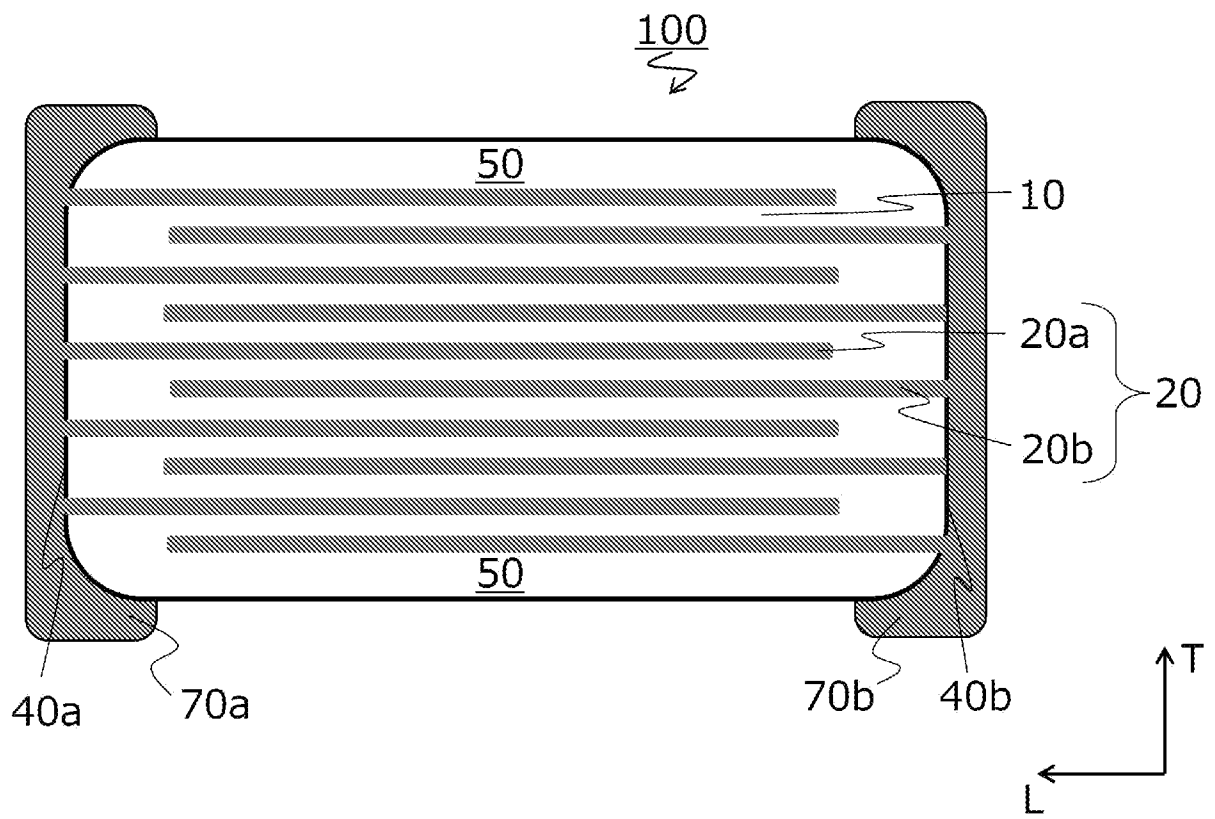
有し、卑金属元素の原子百分率が、（卑金属元素の偏析箇所）＞（卑金属元素濃化領域）＞（卑金属元素の偏析箇所以外の部分の厚さ方向中心部）となる、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項5] 前記卑金属元素が、鉄（F e）、アルミニウム（A l）、亜鉛（Z n）、クロム（C r）、銅（C u）、錫（S n）、チタン（T i）、ゲルマニウム（G e）、インジウム（I n）、及びマグネシウム（M g）から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

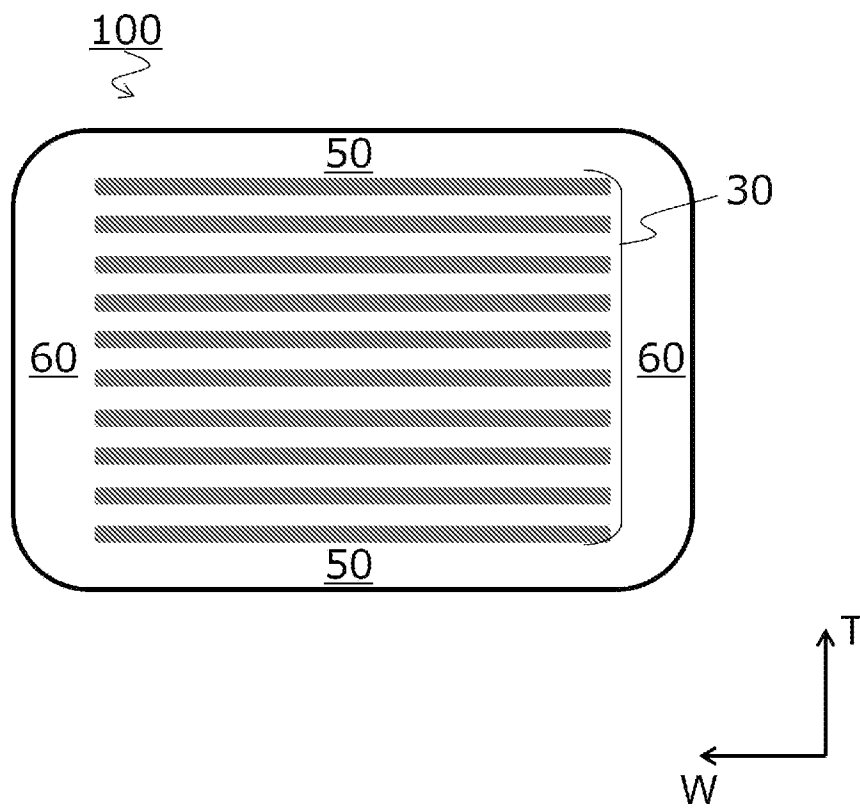
[請求項6] 前記内部電極中に含有される前記卑金属元素の総量が、ニッケルに対して0.03原子%以上3.0原子%以下である、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項7] 前記内部電極中に含有される前記貴金属元素の総量が、ニッケルに対して0.01原子%以上5.0原子%以下である、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

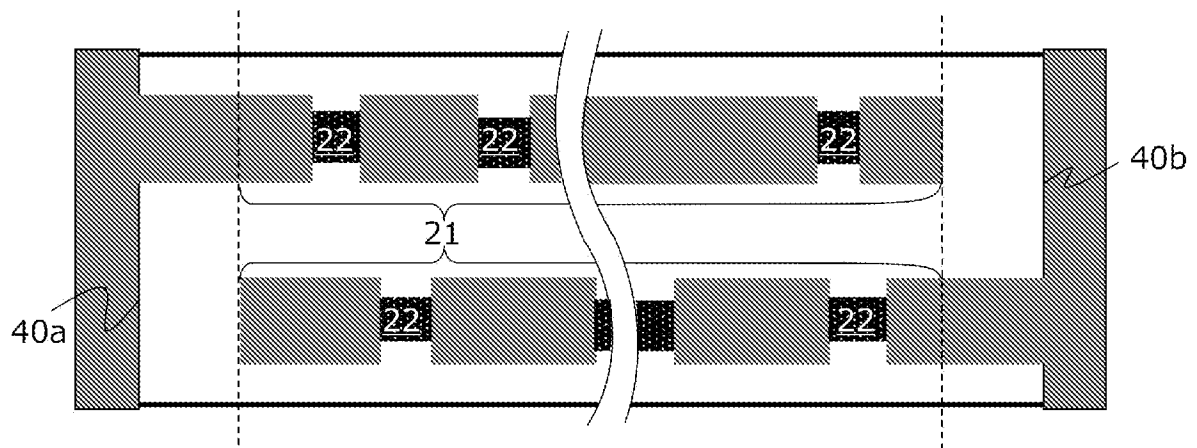
[図1]



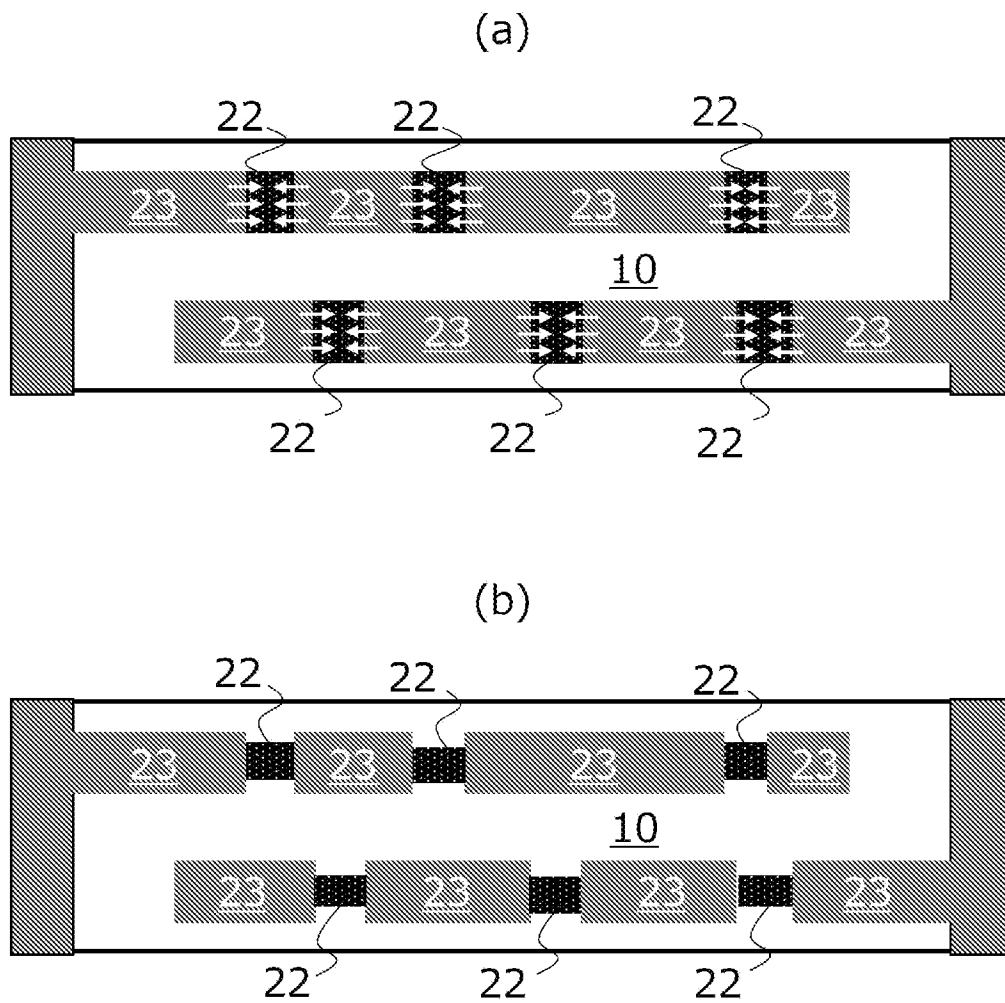
[図2]



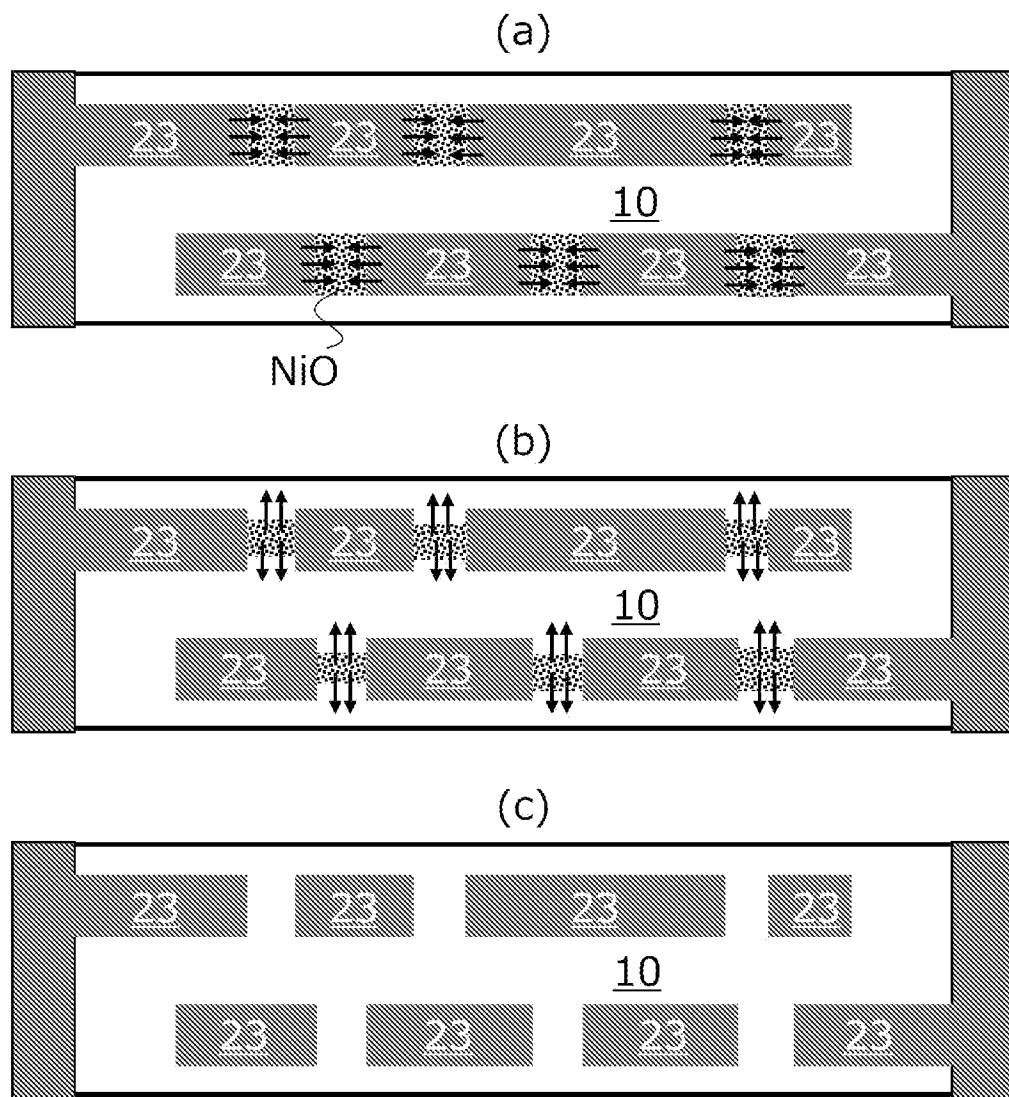
[図3]



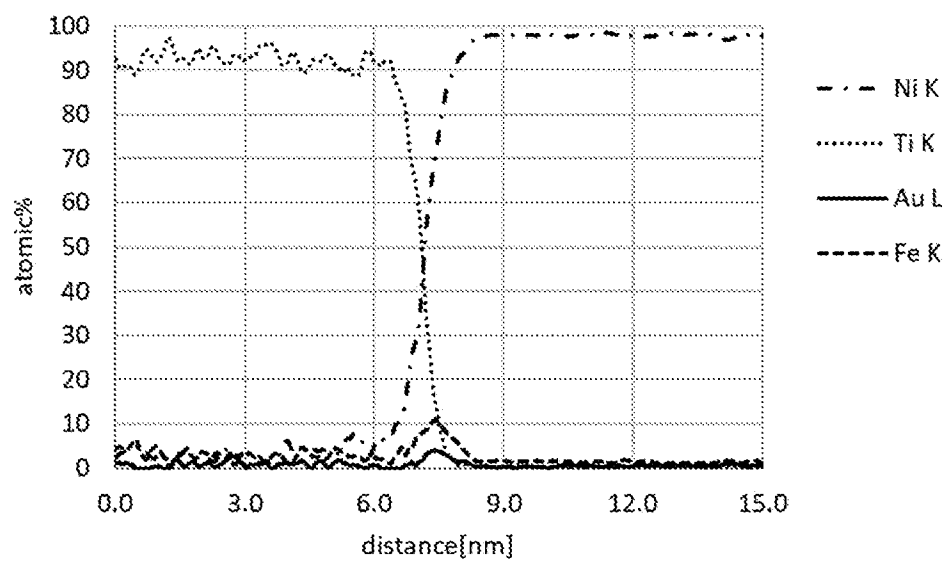
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G 4/30 (2006.01)i FI: H01G4/30 516; H01G4/30 201D 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 1971-2024 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-72584 A (TAIYO YUDEN CO., LTD.) 17 May 2022 (2022-05-17) paragraphs [0017]-[0053], fig. 1	1-7
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “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 09 February 2024		Date of mailing of the international search report 20 February 2024
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/JP2023/043748

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-72584	A	17 May 2022	US 2022/0139630 A1 paragraphs [0017]-[0054], fig. 1	
				CN 114446645	A
				KR 10-2022-0058418	A
				TW 202217015	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: H01G4/30 516; H01G4/30 201D

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 - 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
X	JP 2022-72584 A（太陽誘電株式会社）17.05.2022（2022 - 05 - 17） [0017]-[0053], 図1	1-7

☐ 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

“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

09.02.2024

国際調査報告の発送日

20.02.2024

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）

田中 晃洋 5D 1981

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際出願番号
PCT/JP2023/043748

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-72584	A	17.05.2022	US 2022/0139630 A1 [0017]-[0054], Fig. 1 CN 114446645 A KR 10-2022-0058418 A TW 202217015 A	