

(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9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190167 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 4/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/003777

(22) 国際出願日: 2024年2月5日(05.02.2024)

(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 2023-042421 2023年3月16日(16.03.2023) 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).

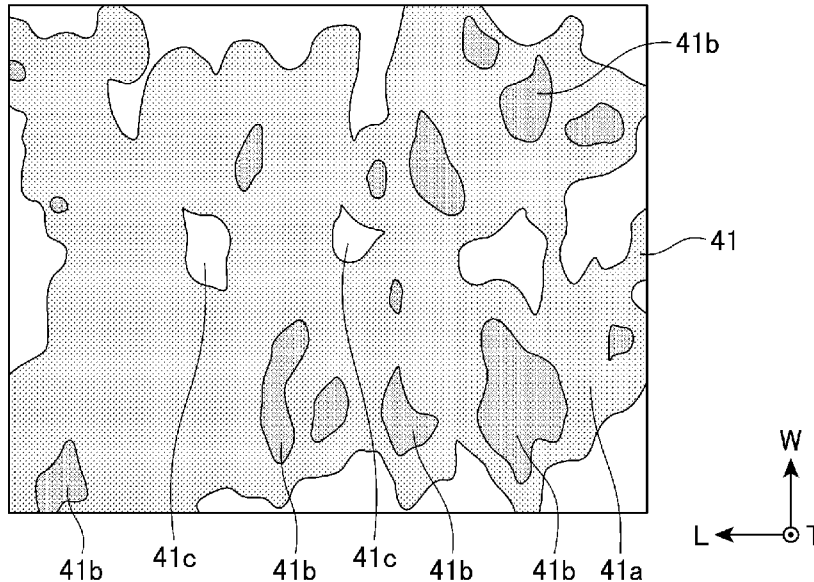
(72) 発明者: 水野 高太郎 (MIZUNO Kotaro); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 村越 智史 (MURAKOSHI Satoshi); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目4-1 丸の内永楽ビル20階 ピルズベリー・ウインスロップ・ショー・ピットマン法律事務所・外国法共同事業 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,

(54) Title: MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ及び積層セラミックコンデンサの製造方法



(57) Abstract: The present invention suppresses a decrease in the bonding strength between an internal electrode layer and a dielectric layer due to an intermediate layer that contains an enriched minor element. A multilayer ceramic capacitor according to one embodiment of the present invention is provided with a main body, a first external electrode, a second external electrode and a first intermediate layer. In the embodiment, the main body comprises a first internal electrode layer, a second internal electrode layer, a dielectric layer and a first intermediate layer. The first internal electrode layer contains a main component metal element and an element X that is different from the main component metal element. The dielectric layer is disposed between the first internal electrode layer and the second internal electrode layer in a first direction. The first intermediate layer is provided between the first internal electrode layer and the dielectric layer, and

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))

contains the element X at a concentration that is not less than 1.2 times the concentration of the element X in the first internal electrode layer. The first external electrode is provided on the main body so as to be electrically connected to the first internal electrode layer. The second external electrode is provided on the main body so as to be electrically connected to the second internal electrode layer. The first intermediate layer comprises a first high-concentration region, in which the concentration of the element X is not less than 1.5 times the average concentration of the element X in the whole first intermediate layer, in a first cross-section that is perpendicular to the first direction.

(57) 要約: 濃化した副元素を含む中間層による内部電極層と誘電体層との接合強度の低下を抑制する。本発明の一態様における積層セラミックコンデンサは、本体と、第1外部電極と、第2外部電極と、第1中間層と、を備える。一態様において、本体は、第1内部電極層と、第2内部電極層と、誘電体層と、第1中間層と、を有する。第1内部電極層は、主成分金属元素及び前記主成分金属元素とは異なる元素Xを含有する。誘電体層は、第1方向において第1内部電極層と第2内部電極層との間に配置されている。第1中間層は、第1内部電極層と誘電体層との間に設けられており、第1内部電極層における元素Xの濃度よりも1.2倍以上の濃度で元素Xを含有する。第1外部電極は、第1内部電極層と電氣的に接続するように、本体に設けられる。第2外部電極は、第2内部電極層と電氣的に接続するように、本体に設けられる。第1中間層は記第1方向に直交する第1切断面において、元素Xの濃度が第1中間層全体における元素Xの平均濃度の1.5倍以上である第1高濃度領域を含む。

明 細 書

発明の名称： 積層セラミックコンデンサ及び積層セラミックコンデンサの製造方法

規則 91,
22.02.2024

技術分野

[0001] 相互参照

本出願は、日本国特許出願 2023-042421（2023年3月16日出願）に基づく優先権を主張し、その内容は参照により全体として本明細書に組み込まれる。

本明細書の開示は、主に、積層セラミックコンデンサ及び当該積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。本明細書の開示は、また、積層セラミックコンデンサを備える回路モジュール、及び回路モジュールを備える電子機器に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化に伴い、電子機器に搭載される積層セラミックコンデンサについて、その寸法を大型化することなく発生容量を向上させることが求められている。積層セラミックコンデンサに備えられている誘電体層及び内部電極層を薄くすることにより、積層セラミックコンデンサを大型化することなくその発生容量を増加させることができる。

[0003] しかしながら、誘電体層を薄くすると、積層セラミックコンデンサの絶縁信頼性が低下するおそれがある。絶縁信頼性を高めるために、内部電極層に主成分金属元素とは異なる金属元素を添加することが提案されている。例えば、国際公開第 2012/111592 号（特許文献 1）には、Ni を主成分とする内部電極層に Sn を添加することで、積層セラミックコンデンサの絶縁信頼性が向上することが記載されている。また、国際公開第 2014/024538 号には、Ni を主成分とする内部電極層のうち誘電体層との界面近傍の領域に、Sn が濃化された層を設けることにより、積層セラミックコンデンサの絶縁信頼性が向上することが記載されている。

[0004] また、特開２００３－７５６２号公報（特許文献３）には、誘電体層と内部電極層との間に、Ａｕ等の金属元素を含む中間層が設けられた積層セラミックコンデンサが記載されている。特許文献３には、中間層により誘電体層と内部電極層との間のショットキー障壁が高くなるため、積層セラミックコンデンサの絶縁信頼性が向上することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：国際公開第２０１２／１１１５９２号

特許文献２：国際公開第２０１４／０２４５３８号

特許文献３：特開２００３－００７５６２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者は、内部電極層と誘電体層との間に副元素が濃化した中間層が存在すると、内部電極層と誘電体層との接合強度が低下するという問題を発見した。

[0007] 本明細書において開示される発明の目的は、上述した問題の少なくとも一部を解決または緩和することである。本明細書において開示される発明のより具体的な目的の一つは、濃化した副元素を含む中間層による内部電極層と誘電体層との接合強度の低下を抑制することである。本明細書において開示される様々な発明は、「本発明」と総称されることがある。

[0008] 本発明の前記以外の目的は、明細書全体の記載を通じて明らかにされる。本明細書に開示される発明は、「発明を解決しようとする課題」の欄の記載以外から把握される課題を解決するものであってもよい。本明細書に、実施形態の作用効果が記載されている場合には、その作用効果から当該実施形態に対応する発明の課題を把握することができる。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様における積層セラミックコンデンサは、本体と、第1外部電極と、第2外部電極と、第1中間層と、を備える。一態様において、本体は、第1内部電極層と、第2内部電極層と、誘電体層と、第1中間層と、を有する。第1内部電極層は、主成分金属元素及び前記主成分金属元素とは異なる元素Xを含有する。誘電体層は、第1方向において第1内部電極層と第2内部電極層との間に配置されている。第1中間層は、第1内部電極層と誘電体層との間に設けられており、第1内部電極層における元素Xの濃度よりも1.2倍以上の濃度で元素Xを含有する。第1外部電極は、第1内部電極層と電氣的に接続するように、本体に設けられる。第2外部電極は、第2内部電極層と電氣的に接続するように、本体に設けられる。第1中間層は記第1方向に直交する第1切断面において、元素Xの濃度が第1中間層全体における元素Xの平均濃度の1.5倍以上である第1高濃度領域を含む。

発明の効果

[0010] 本明細書に開示されている発明の一実施形態によれば、添加元素による内部電極層と誘電体層との接合強度の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサを模式的に示す斜視図である。

[図2]図1のコンデンサをI-I線で切断した断面を模式的に示す断面図である。

[図3]図2の断面の一部（領域A）を拡大して示す拡大断面図である。

[図4]図2の断面の一部（領域B）を拡大して示す拡大断面図である。

[図5]図2の断面の一部（領域C）を拡大して示す拡大断面図である。

[図6]三次元原子プローブ分析により得られた副元素の三次元濃度マップを再構築することで得られたLT面に平行な面における二次元濃度マップ。

[図7]三次元原子プローブ分析により得られた副元素の三次元濃度マップを再構築することで得られたLW面に平行な面における二次元濃度マップ。

[図8]EDSマッピングにより得たラインプロファイルの一例である。

[図9]本発明の一実施形態に従った積層セラミックコンデンサの製造方法の流れを示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、適宜図面を参照し、本発明の様々な実施形態を説明する。複数の図面において共通する構成要素には当該複数の図面を通じて同一又は類似の参照符号が付されている。各図面は、説明の便宜上、必ずしも正確な縮尺で記載されているとは限らない点に留意されたい。以下で説明される実施形態は、必ずしも特許請求の範囲に係る発明を限定するものではない。以下の実施形態で説明されている諸要素が発明の解決手段に必須であるとは限らない。

[0013] 各図には、説明の便宜のため、互いに直交するL軸、W軸、及びT軸が記載されていることがある。本明細書において、積層セラミックコンデンサ1の各構成部材の寸法、配置、形状、及びこれら以外の特徴は、L軸、W軸、及びT軸を基準に説明されることがある。

[0014] 1 積層セラミックコンデンサ1

1-1 積層セラミックコンデンサ1の基本構造

図1及び図2を参照して、第1実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1の基本構造について説明する。図1は、第1実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1の斜視図である。図2は、積層セラミックコンデンサ1を1-1線で切断した断面を模式的に示す断面図である。

[0015] 積層セラミックコンデンサ1は、本体10と、本体10に設けられた第1外部電極31と、第2外部電極32と、を備える。第1外部電極31は、第2外部電極32から離間して配置されている。図2に示されている例では、第1外部電極31は、L軸方向において第2外部電極32から離間して配置されている。

[0016] 本体10は、複数の誘電体層11と、複数の第1内部電極層21と、複数の第2内部電極層22と、を含む。第1内部電極層21と、この第1内部電極層21に隣接する第2内部電極層22との間には、誘電体層11が配置されている。本明細書において、第1内部電極層21と第2内部電極層22とを互いか

ら区別する必要がない場合には、第1内部電極層21及び第2内部電極層22を総称して「内部電極層」と呼ぶことがある。

[0017] 本体10は、上面10a、下面10b、第1端面10c、第2端面10d、第1側面10e、及び第2側面10fを有する。本体10は、上面10a、下面10b、第1端面10c、第2端面10d、第1側面10e、及び第2側面10fによって、その外表面が画定される。

[0018] 上面10a及び下面10bはそれぞれ本体10の高さ方向（T軸方向）両端の面を成す。言い換えると、上面10a及び下面10bは、T軸方向において相対している。第1端面10c及び第2端面10dはそれぞれ本体10の長さ方向（L軸方向）両端の面を成す。言い換えると、第1端面10c及び第2端面10dは、L軸方向において相対している。第1側面10e及び第2側面10fはそれぞれ本体10の幅方向（W軸方向）両端の面を成している。言い換えると、第1側面10e及び第2側面10fは、W軸方向において相対している。上面10aと下面10bとの間は本体10の高さ寸法だけ離間しており、第1端面10cと第2端面10dとの間は本体10の長さ寸法だけ離間しており、第1側面10eと第2側面10fとの間は本体10の幅寸法だけ離間している。

[0019] 本体10は、誘電体層11、第1内部電極層21、及び第2内部電極層22を積層方向に沿って積層することで構成される。図示の実施形態では、誘電体層11、第1内部電極層21、及び第2内部電極層22がT軸方向に沿って積層されている。積層方向は、図示のようにT軸に沿う方向であってもよいし、L軸又はW軸に沿う方向であってもよい。積層方向の両端に配置されている誘電体層11は、カバー層と呼ばれることがある。

[0020] 図示の実施形態において、本体10は、誘電体層11、第1内部電極層21、及び第2内部電極層22をT軸方向に沿って積層することで構成されている。このため、T軸方向は、積層方向と呼ばれてもよい。この積層体の上面には、上側カバー層12が設けられてもよい。この積層体の下面には、下側カバー層13が設けられてもよい。上側カバー層12及び下側カバー層13は、

誘電体層 1 1 と同じ材料から構成されてもよい。上側カバー層 1 2 及び下側カバー層 1 3 は、本体 1 0 の一部であってもよい。

[0021] 第 1 内部電極層 2 1 は、その一端が本体 1 0 の外部に向かって引き出される。第 1 内部電極層 2 1 は、本体 1 0 の表面に設けられた第 1 外部電極 3 1 と接続される。第 2 内部電極層 2 2 は、その一端が本体 1 0 の外部に向かって引き出される。第 2 内部電極層 2 2 は、本体 1 0 の表面に設けられた、第 2 外部電極 3 2 と接続される。図示の実施形態においては、第 1 内部電極層 2 1 は、L 軸方向の一端から本体 1 0 の外部に向かって引き出されている。第 1 内部電極層 2 1 は、本体 1 0 の L 軸方向の一端において、第 1 外部電極 3 1 と接続されている。第 2 内部電極層 2 2 は、L 軸方向の他端から本体 1 0 の外部に向かって引き出されている。第 2 内部電極層 2 2 は、本体 1 0 の L 軸方向の他端において、第 2 外部電極 3 2 と接続されている。図 2 に示されている例では、第 1 内部電極層 2 1 及び第 2 内部電極層 2 2 は、相対する第 1 端面 1 0 c 及び第 2 端面 1 0 d にそれぞれ引き出されているが、第 1 内部電極層 2 1 及び第 2 内部電極層 2 2 は、第 1 外部電極 3 1 及び第 2 外部電極 3 2 の配置及び形状に応じて、本体 1 0 の様々な面から引き出され得る。例えば、第 1 外部電極 3 1 及び第 2 外部電極 3 2 がいずれも下面 1 0 b に配置されている場合には、第 1 外部電極 3 1 及び第 2 外部電極 3 2 はいずれも下面から引き出される。第 1 外部電極 3 1 及び第 2 外部電極 3 2 は、互いから離間している限り、本体 1 0 のいずれの表面に設けられてもよい。

[0022] 第 1 外部電極 3 1 と第 2 外部電極 3 2 との間に電圧が印加されると、第 1 内部電極層 2 1 と第 2 内部電極層 2 2 との間に静電容量が生じる。

[0023] 後述するように、誘電体層 1 1 と第 1 内部電極層 2 1 との間には第 1 中間層 4 1 が配置され、誘電体層 1 1 と第 2 内部電極層 2 2 との間には第 2 中間層 4 2 が配置されるが、図 1 及び図 2 では、第 1 中間層 4 1 及び第 2 中間層 4 2 の図示は省略されている。本明細書において、第 1 中間層 4 1 と第 2 中間層 4 2 とを互いから区別する必要がない場合には、第 1 中間層 4 1 及び第 2 中間層 4 2 を総称して「中間層」と呼ぶことがある。

[0024] 図2においては、図示の簡略化のために、第1内部電極層21及び第2内部電極層22がそれぞれ5層ずつ示されているが、積層セラミックコンデンサ1は、任意の積層数を設定することができる。例えば、300～1000層の第1内部電極層21及び第2内部電極層22を備えることができる。言い換えると、積層セラミックコンデンサ1における積層数は、300～1000層とすることができる。

[0025] 積層セラミックコンデンサ1は、電子回路基板に実装され得る。積層セラミックコンデンサ1が搭載された電子回路基板は、回路モジュールと呼ばれることがある。回路モジュールには、積層セラミックコンデンサ1以外の様々な電子部品も実装され得る。この回路モジュールは、様々な電子機器に搭載され得る。回路モジュールが搭載され得る電子機器には、スマートフォン、タブレット、ゲームコンソール、自動車の電装品、サーバ及びこれら以外の様々な電子機器が含まれる。

[0026] 一態様において、本体10は、直方体形状を有するように構成されてもよい。本明細書において「直方体」または「直方体形状」という場合には、数学的に厳密な意味での「直方体」のみを意味するものではない。後述するように、本体10の角及び／または辺は、湾曲していてもよい。本体10の寸法及び形状は、本明細書で明示されるものには限定されない。

[0027] 一態様において、積層セラミックコンデンサ1のL軸方向における寸法（長さ寸法）は、0.2mm～2.5mmの範囲にあり、W軸方向における寸法（幅寸法）は0.1mm～3.5mmの範囲にあり、T軸方向における寸法（高さ寸法）は0.1mm～3.0mmの範囲にある。一態様において、積層セラミックコンデンサ1の長さ寸法は、幅寸法よりも大きくてもよい。一態様において、コンデンサ1の高さ寸法は、幅寸法よりも大きくてもよい。一態様において、コンデンサ1の幅寸法は、長さ寸法よりも大きくてもよい。

[0028] 1-2 誘電体層11

誘電体層11は、化学式 ABO_3 で表される酸化物を主成分として含む。この酸化物は、ペロブスカイト構造を有していてもよい。誘電体層11の全質量

を基準にして、誘電体層 11 に 50 wt % 以上含まれている成分を、誘電体層 11 の主成分とすることができる。化学式 ABO_3 で表される酸化物が誘電体層 11 に 50 wt % 以上含まれている場合に、誘電体層 11 は、化学式 ABO_3 で表される酸化物を主成分として含むということができる。誘電体層 11 は、化学式 ABO_3 で表される酸化物を 60 wt % 以上、70 wt % 以上、80 wt %、又は 90 wt % 以上含有することが望ましい。

[0029] 化学式 ABO_3 において、「A」は、Ba（バリウム）、Sr（ストロンチウム）、Ca（カルシウム）、及び Mg（マグネシウム）からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素である。化学式 ABO_3 において、「B」は、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、及び Hf（ハフニウム）からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素である。化学式 ABO_3 で表される酸化物がペロブスカイト構造を有する場合には、元素「A」及び「B」はそれぞれ、ペロブスカイト構造の A サイト及び B サイトに位置する。誘電体層 11 に主成分として含まれる酸化物の例には、 $BaTiO_3$ （チタン酸バリウム）、 $CaZrO_3$ （ジルコン酸カルシウム）、 $CaTiO_3$ （チタン酸カルシウム）、 $SrTiO_3$ （チタン酸ストロンチウム）、及び $MgTiO_3$ （チタン酸マグネシウム）が含まれる。

[0030] 誘電体層 11 に主成分として含まれる酸化物は、化学式 $Ba_{1-x-y}Ca_xSr_yTi_{1-z}Zr_zO_3$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表される酸化物であってもよい。この種の酸化物の例には、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸バリウムカルシウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、及びチタン酸ジルコン酸バリウムカルシウムが含まれる。

[0031] 誘電体層 11 は、主成分の酸化物以外に、添加物元素を含むことができる。一態様において、誘電体層 11 に含まれる添加物元素は、Fe（鉄）、Ni（ニッケル）、Mo（モリブデン）、Nb（ニオブ）、Ta（タンタル）、W（タングステン）、Mg（マグネシウム）、Mn（マンガン）、V（バナジウム）

ム)、及びC r (クロム) から成る群より選択される少なくとも一つの元素である。誘電体層 1 1 は、上記の添加物元素を、2 種類以上含有してもよい。

[0032] 誘電体層 1 1 は、主成分の酸化物以外に希土類元素の酸化物を含んでもよい。誘電体層 1 1 に含まれる希土類元素の酸化物は、Y (イットリウム)、S m (サマリウム)、E u (ユーロピウム)、G d (ガドリニウム)、T b (テルビウム)、D y (ジスプロシウム)、H o (ホルミウム)、E r (エルビウム)、T m (ツリウム)、およびY b (イッテルビウム) から成る群より選択される少なくとも一つの希土類元素の酸化物であってもよい。誘電体層 1 1 は、希土類元素の酸化物を、2 種類以上含有してもよい。

[0033] 誘電体層 1 1 には、さらに別の種類の酸化物が含まれてもよい。誘電体層 1 1 は、例えば、C o (コバルト)、N i (ニッケル)、L i (リチウム)、B (ホウ素)、N a (ナトリウム)、K (カリウム)、及びS i (ケイ素) から成る群より選択される少なくとも一つの元素の酸化物を含んでもよい。誘電体層 1 1 は、これらの元素の酸化物を、2 種類以上含有してもよい。

[0034] 誘電体層 1 1 は、C o、N i、L i、B、N a、K、及びS i から成る群より選択される少なくとも一つの元素を含むガラスを含有してもよい。

[0035] 一態様において、誘電体層 1 1 の膜厚 (T 軸方向における寸法) は、0. 2 ~ 1 0 μ m とされる。

[0036] 1 - 3 第 1 内部電極層 2 1 及び第 2 内部電極層 2 2

一態様において、第 1 内部電極層 2 1 は、N i (ニッケル)、C u (銅)、S n (スズ) 等の卑金属を主成分として含む。第 1 内部電極層 2 1 の全質量を基準にして、第 1 内部電極層 2 1 に 5 0 w t % 以上含まれている成分を、第 1 内部電極層 2 1 の主成分とすることができる。第 1 内部電極層 2 1 は、主成分である卑金属を、6 0 w t % 以上、7 0 w t % 以上、8 0 w t %、又は 9 0 w t % 以上含有することが望ましい。

[0037] 第 1 内部電極層 2 1 は、主成分金属元素に加え、副元素を含むことができる。第 1 内部電極層 2 1 に含まれ得る副元素は、例えば、A s (砒素)、A u (金)、C o、C r、C u、F e、I n (インジウム)、I r (イリジウ

ム)、Mg、Os (オスミウム)、Pd (パラジウム)、Pt (白金)、Re (レニウム)、Rh (ロジウム)、Ru (ルテニウム)、Se (セレン)、Sn、Ge (ゲルマニウム)、Te (テルル)、W、Y (イットリウム)、Zn (亜鉛)、Ag (銀)、及びMoから成る群より選択される一の元素又は二以上の元素である。ただし、主成分金属元素と副元素は、別種の元素とする。例えば、主成分金属元素がNiの場合には、Snを副元素として採用することができるが、主成分金属元素がSnの場合には、Snを副元素として選択することはできない。

[0038] 一態様において、内部電極層は、0.01at%以上5at%以下の副元素を含有することができる。内部電極層が副元素として2種類以上の元素を含有する場合には、この2種類以上の副元素の合計の濃度が0.01at%以上5at%とされる。

[0039] 第1内部電極層21の成分に関する説明は、第2内部電極層22の成分にも当てはまる。

[0040] 一態様において、第1内部電極層21の膜厚(T軸方向における寸法)は、0.1 μ m以上2 μ m以下とされる。一態様において、第1内部電極層21の膜厚は、0.4 μ m以下であることが望ましい。第1内部電極層21の膜厚に関する説明は、第2内部電極層22にも当てはまる。

[0041] 一態様において、積層セラミックコンデンサ1における内部電極層の連続率は、75%以上であることが望ましい。図3を参照して、内部電極層の連続率について説明する。図3は、図2に示されている本体10の断面の領域Aを拡大して示す拡大断面図である。領域Aは、L軸方向の寸法L0が50 μ m程度の領域である。

[0042] 図3に示されているように、第1内部電極層21は、主成分金属元素を含む複数の電極領域21aと、電極領域21a間に存在している非電極領域21bと、を含む。非電極領域21bは、電極領域21aと比べて絶縁性が高い領域である。非電極領域21bは、例えば、副元素の酸化物、誘電体層11の一部、及び／又は空隙(ボイド)によって占められている。詳しくは後述

するように、第1内部電極層21は、主成分金属元素を含む内部電極パターンを焼成することで形成される。この焼成処理において主成分金属元素の焼結が進むと、主成分金属元素の焼結体の形状は、球形状に近づく。このため、内部電極パターンを焼成する際に、主成分金属元素の焼結体が球形状化することにより、球形状化した焼結体の間に空隙が残存したり、この空隙に副元素の酸化物や誘電体層11の一部が侵入する。このように、非電極領域21bは、焼成処理において主成分金属元素の焼結体間に形成される空隙、この空隙に侵入する副元素の酸化物、及び当該空隙に侵入した誘電体層11などにより構成される。

[0043] 第1内部電極層21の連続率は、以下のようにして算出することができる。まず、積層セラミックコンデンサ1をLT面が観察面となるように研磨する。次に、この観察面に含まれる領域AをSEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、このSEM像においてコントラスト差により明るく見える領域を電極領域21aとして特定する。そして、この電極領域21aの長さを測長し、側長された長さ L_1 、 L_2 、 $\dots$ 、 L_n を合計する。この領域Aにおける電極領域21aの長さの合計を、測長領域の長さ L_0 で除した値（すなわち、 $(L_1 + L_2 + \dots + L_n) / L_0$ ）を、一つの第1内部電極層21の連続率と定義することができる。基体10には、複数の第1内部電極層21が含まれており、連続率は、この複数の第1内部電極層21のうちどの層に着目するかで変わり得る。そこで、異なる10本の第1内部電極層21を選択し、この選択された第1内部電極層21の各々について算出した連続率の平均を、積層セラミックコンデンサ1における第1内部電極層21の連続率と定義することができる。

[0044] 第1内部電極層21と同様に、第2内部電極層22も、電極領域と非電極領域とに区画され得る。具体的には、図3に示されているように、第2内部電極層22は、主成分金属元素を含む複数の電極領域22aと、電極領域22a間に存在している非電極領域22bと、を含む。第2内部電極層22の連続率は、第1内部電極層21の連続率と同様に定義される。また、第1内部電極層

2 1 の連続率と第 2 内部電極層 2 2 の連続率との平均を、積層セラミックコンデンサ 1 における内部電極層の連続率とすることができる。

[0045] 積層セラミックコンデンサ 1 においては、第 1 内部電極層 2 1 の電極領域 2 1 a と第 2 内部電極層 2 2 の電極領域 2 2 a とが T 軸方向において相対している領域において容量が発生する。逆に、非電極領域 2 1 b 及び非電極領域 2 2 b は、容量を発生させない。よって、積層セラミックコンデンサ 1 を高容量とするために、内部電極層の連続率は、高い方が望ましい。一態様において、内部電極層の連続率は、75%以上である。これにより、高容量を有する積層セラミックコンデンサ 1 を得ることができる。

[0046] 1-4 第 1 外部電極 3 1 及び第 2 外部電極 3 2

一態様において、第 1 外部電極 3 1 及び第 2 外部電極 3 2 は、本体 1 0 に導電性ペーストを塗布し、この導電性ペーストを加熱することで形成される。導電性ペーストは、Ag、Pd、Au、Pt、Ni、Sn、Cu、W、Ti、及びこれらの合金から成る群のうち少なくとも 1 つの物質を含むことができる。

[0047] 1-5 第 1 中間層 4 1 及び第 2 中間層 4 2

次に、図 4 及び図 5 をさらに参照して、第 1 中間層 4 1 及び第 2 中間層 4 2 について説明する。まず、図 4 を参照して、第 1 中間層 4 1 について説明する。図 4 は、図 2 に示されている本体 1 0 の断面の領域 B を拡大して示す拡大断面図である。領域 B は、本体 1 0 が備える複数の第 1 内部電極層 2 1 のうちのひとつと、当該第 1 内部電極層 2 1 の上側及び下側にある誘電体層 1 1 を含む領域である。言い換えると、領域 B は、第 1 内部電極層 2 1 の下側にある誘電体層 1 1 から第 1 内部電極層 2 1 を通り、第 1 内部電極層 2 1 の上側にある誘電体層 1 1 まで延在している。

[0048] 図 4 に示されているように、一態様において、誘電体層 1 1 と第 1 内部電極層 2 1 との間に、第 1 中間層 4 1 が設けられる。第 1 中間層 4 1 は、第 1 内部電極層 2 1 に含有されている副元素と同じ元素を含有する。つまり、第 1 中間層 4 1 は、As、Au、Co、Cr、Cu、Fe、In、Ir、Mg、Os、

Pd、Pt、Re、Rh、Ru、Se、Sn、Ge、Te、W、Y、Zn、Ag、及びMoから成る群より選択される一の元素又は二以上の元素を含有する。第1中間層41における副元素の濃度は、第1内部電極層21における副元素の濃度よりも高い。言い換えると、第1中間層41においては、副元素が濃化されている。

[0049] 濃化された副元素を含有する第1中間層41により、誘電体層11と第1内部電極層21との間に形成されるショットキー障壁を高くすることができる。そして、誘電体層11と第1内部電極層21との間に形成されるショットキー障壁を高くすることにより、酸素欠陥が第1内部電極層21の近くに移動して第1内部電極層21の近傍に蓄積することに伴う絶縁劣化の発生を抑制することができる。言い換えると、積層セラミックコンデンサ1を長寿命化することができる。

[0050] 次に、図5を参照して、第2中間層42について説明する。図5は、図2に示されている本体10の断面の領域Cを拡大して示す拡大断面図である。領域Cは、本体10が備える複数の第2内部電極層22のうちの一つと、当該第1内部電極層22の上側又は下側にある誘電体層11を含む領域である。図5に示されているように、誘電体層11と第2内部電極層22との間には、第2中間層42が設けられる。第2中間層42は、第2内部電極層22に含有されている副元素と同じ元素を含有する。つまり、第2中間層42は、As、Au、Co、Cr、Cu、Fe、In、Ir、Mg、Os、Pd、Pt、Re、Rh、Ru、Se、Sn、Ge、Te、W、Y、Zn、Ag、及びMoから成る群より選択される一の元素又は二以上の元素を含有する。第2中間層42における副元素の濃度は、第2内部電極層22における副元素の濃度よりも高い。言い換えると、第2中間層42においては、副元素が濃化されている。第2中間層42により、誘電体層11と第2内部電極層22との間に形成されるショットキー障壁を高くすることができる。そして、誘電体層11と第2内部電極層22との間に形成されるショットキー障壁を高くすることにより、酸素

欠陥が第1内部電極層21の近くに移動し第1内部電極層21の近傍に蓄積することに伴う絶縁劣化の発生を抑制することができ、その結果、積層セラミックコンデンサ1の絶縁信頼性を高めることができる。言い換えると、積層セラミックコンデンサ1を長寿命化することができる。

[0051] 第1中間層41の厚さ（T軸方向における寸法） t_{41} は、例えば、0.2 nm以上3.0 nm以下である。第1中間層41の厚さ t_{41} の下限は、0.3 nm、0.4 nm、又は0.5 nmであってもよい。第1中間層41の厚さ t_{41} の上限は、2.0 nm、1.5 nm、又は1.3 nmであってもよい。第2中間層42の厚さ t_{42} は、第1中間層41の厚さ t_{41} と同程度とすることができる。

[0052] 図示の実施形態において、本体10は、第1中間層41及び第2中間層42を備えている。このため、誘電体層11と第1内部電極層21との間、及び、誘電体層11と第2内部電極層22との間の両方の区間において、ショットキー障壁を高めることができる。一態様において、本体10は、第1中間層41を備えるが、第2中間層42を備えなくともよい。この場合、誘電体層11と第1内部電極層21との間のショットキー障壁を高めることができる。一態様において、本体10は、第2中間層42を備えるが、第1中間層41を備えなくともよい。この場合、誘電体層11と第2内部電極層22との間のショットキー障壁を高めることができる。

[0053] 第1中間層41は、第1内部電極層21の全体を覆ってもよい。第1中間層41は、第1内部電極層21の一部のみを覆ってもよい。第1中間層41は、リーク電流を抑制するために、第1内部電極層21の上面及び下面の全体の80%以上の領域を覆っていることが望ましい。同様に、第2中間層42は、第2内部電極層22の全体を覆ってもよい。第2中間層42は、第2内部電極層22の一部のみを覆ってもよい。第2中間層42は、リーク電流を抑制するために、第2内部電極層22の上面及び下面の全体の80%以上の領域を覆っていることが望ましい。

- [0054] 上記のとおり、第1中間層41は、基体10において、第1内部電極層21に含有される副元素が濃化した領域である。一態様において、第1中間層41は、第1内部電極層21における副元素の濃度よりも1.2倍以上の濃度で当該副元素を含有する。
- [0055] 第1内部電極層21における副元素の濃度について説明する。一態様において、第1内部電極層21の内部に含まれる一部の領域における副元素の濃度を定量し、この一部の領域において定量された副元素の濃度の平均値を、第1内部電極層21における副元素の濃度とすることができる。例えば、図4には、第1内部電極層21のT軸方向（積層方向）における中央付近にある領域B2が示されている。領域B2は、T軸に沿って第1内部電極層21の一端から他端まで延びる仮想線分VL1を設定し、この仮想線分VL1のT軸方向における中点P1を含むように定められる。領域B2は、例えば15nm四方の正方形の領域である。この領域B2における副元素の濃度を、第1内部電極層21における副元素の濃度とすることができる。第1内部電極層21において複数の領域B2を定め、複数の領域B2の各々における副元素の濃度を平均した平均値を第1内部電極層21における副元素の濃度としてもよい。
- [0056] 第1内部電極層21に含まれる副元素の濃度は、第1内部電極層21の主成分金属元素100at%に対する当該副元素の原子数比率（at%）を意味する。例えば、第1内部電極層21の主成分金属元素がNiである場合には、副元素の濃度は、第1内部電極層21におけるNi100at%に対する当該副元素の原子数比率（at%）を意味する。本明細書において、第1内部電極層21における副元素の濃度（at%）は、別段の断りがない限り、第1内部電極層21における主成分金属元素（例えば、Ni元素）100at%に対する当該副元素の原子数比率で表される。上記の領域B2において測定される主成分金属元素の濃度を、第1内部電極層21における主成分金属元素の濃度とすることができる。
- [0057] 第1中間層41における副元素の濃度は、例えば、三次元原子プローブ（3DAP: 3 Dimensional Atom Probe）分析により定量

することができる。第1中間層41における副元素の濃度は、三次元原子プローブ分析以外の公知の分析方法により定量されてもよい。例えば、第1中間層41における副元素の濃度は、二次イオン質量分析法（SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry）、TEM-EDS、又はこれら以外の公知の分析方法により定量されてもよい。

[0058] 図6及び図7に、三次元原子プローブ分析により定量された第1中間層41における副元素の濃度分布の例を示す。図6に示されている二次元の濃度マップは、三次元原子プローブ分析により得られた副元素の三次元の濃度マップを、LT面に平行な面における二次元の濃度マップとして再構築したものである。また、図7に示されている二次元の濃度マップは、三次元原子プローブ分析により得られた副元素の三次元の濃度マップを、LW面に平行な面における二次元の濃度マップとして再構築したものである。

[0059] 図6及び図7に示されているように、第1中間層41を含む観察領域における副元素の濃度マップは、濃度に応じて複数の領域に区画される。図6及び図7においては、副元素の濃度が、第1内部電極層21における副元素の濃度の1.2倍以上の領域が第1領域41aとして示されている。一態様において、第1中間層41は、第1内部電極層21における副元素の濃度の1.2倍以上の領域を指すから、この場合には、第1領域41aが第1中間層41の外縁を画定する。

[0060] 3次元原子プローブ分析では、副元素だけでなく、誘電体層11の主成分酸化物を構成する元素及び第1内部電極層21の主成分金属元素についての濃度マップも取得することができる。この濃度マップにおいて、主成分酸化物を構成する元素の濃度が高い領域を誘電体層11と特定することができ、主成分金属元素の濃度が高い領域を第1内部電極層21と特定することができる。図6において、第1領域41aよりも紙面において上側にある領域は、Ba及びTiの濃度が高い誘電体層11であり、第1領域41aよりも紙面において下側にある領域は、Niの濃度が高い第1内部電極層21である。

- [0061] 図6及び図7に示されている濃度マップにおいて、第1領域41aの内側に第1高濃度領域41bが画定されている。第1高濃度領域41bは、第1中間層41全体における副元素の平均濃度の1.5倍以上の濃度で副元素を含有する領域を示す。第1中間層41における副元素の平均濃度は、第1領域41aで囲まれた領域における副元素の平均濃度を意味する。すなわち、第1高濃度領域41bにおける副元素の濃度は、第1内部電極層21における副元素の濃度の1.8倍以上である。第1高濃度領域41bは、第1中間層41内において副元素が特に濃化されている領域である。
- [0062] 図7に示されている濃度マップにおいて、第1領域41aの内側に第1低濃度領域41cが画定されている。第1低濃度領域41cは、第1中間層41における副元素の平均濃度の0.5倍以下の濃度で副元素を含有する領域を示す。
- [0063] 以上のように、第1中間層41は、副元素の濃度に応じて、第1領域41a、第1高濃度領域41b、及び第1低濃度領域41cに区画される。第1領域41aは、第1中間層41のうち、第1高濃度領域41b及び第1低濃度領域41c以外の領域を指してもよい。
- [0064] 第1中間層41における副元素の濃度は、元素の種類によって異なってもよい。副元素がAuの場合には、第1領域41aにおけるAuの濃度が例えば1～2.5at%であり、第1高濃度領域41bにおけるAuの濃度が例えば2.5～5at%であり、第1低濃度領域41cにおけるAuの濃度が例えば0.1～1at%である。副元素がFeの場合には、第1領域41aにおけるFeの濃度が例えば0.5～1at%であり、第1高濃度領域41bにおけるFeの濃度が例えば1～3.5at%であり、第1低濃度領域41cにおけるFeの濃度が例えば0.1～0.5at%である。副元素がSnの場合には、第1領域41aにおけるSnの濃度が例えば0.5～0.8at%であり、第1高濃度領域41bにおけるSnの濃度が例えば0.8～1.5at%であり、第1低濃度領域41cにおけるSnの濃度が例えば0.1～0.5at%である。

[0065] 第1中間層41においては、副元素の原子が、第1内部電極層21から誘電体層11に向かう方向（つまり、積層方向。言い換えると、図示されている軸線を基準にした場合のT軸方向）に積み重なるように配置されている。第1中間層41において、副元素の濃度が高い領域においては、T軸方向においてより多くの副元素原子が積み重なっている。例えば、第1高濃度領域41bにおける副元素の濃度は、第1領域41aにおける副元素の濃度よりも高いので、第1高濃度領域41bにおいては、第1領域41aよりも多くの副元素原子がT軸方向に積み重なっている。このように、第1高濃度領域41bにおいては多くの副元素原子がT軸方向に積み重なっているため、第1中間層41のうち第1高濃度領域41bに相当する部位がT軸方向において誘電体層11及び／又は第1内部電極層21に向かって突出している。他方、第1低濃度領域41cにおいては、T軸方向に積み重なっている副元素の原子数が少ないため、第1中間層41がT軸方向において凹んでいる。

[0066] 副元素がFeの場合、上述したとおり、第1領域41aはFeを0.5～1at%含有することができ、第1高濃度領域41bは、Feを例えば1～3.5at%含有することができる。第1領域41aにおけるFeの濃度が1at%であり、第1高濃度領域41bにおけるFeの濃度が3at%である場合には、第1高濃度領域41bは、第1領域41aよりもFe原子二つ分だけ誘電体層11又は第1内部電極層21に向かって突出する。Fe原子の直径は、約0.25nmであるから、第1高濃度領域41bは、第1領域41aよりも0.5nmほど誘電体層11又は第1内部電極層21に向かって突出する。

[0067] 以上のとおり、第1中間層41には、副元素を高濃度で含有する第1高濃度領域41bが含まれているため、第1高濃度領域41bにより、第1中間層41の表面の凹凸が大きくなる。第1中間層41の表面の凹凸によりアンカー効果が生じるため、第1高濃度領域41bを有する第1中間層41により、誘電体層11と第1内部電極層21とを強固に接合することができる。

[0068] 図7に示されているように、LW面に沿う切断面において、第1中間層41は、互いから離間している複数の第1高濃度領域41bを含んでいてもよい。

第1中間層41が複数の第1高濃度領域41bを有する場合にはより強いアンカー効果が生じるため、誘電体層11と第1内部電極層21とがさらに強固に接合される。

[0069] 第1中間層41が第1高濃度領域41bに加えて第1低濃度領域41cを含む場合には、第1中間層41の表面の凹凸がさらに大きくなるため、より強いアンカー効果が生じる。よって、第1高濃度領域41b及び第1低濃度領域41cを有する第1中間層41により、誘電体層11と第1内部電極層21とを強固に接合することができる。第1中間層41は、低濃度領域41cを備えなくともよい。

[0070] 第1内部電極層21及び第1中間層41が副元素として2種類以上の元素を含有する場合には、第1領域41a、第1高濃度領域41b、及び第1低濃度領域41cは、当該2種類以上の副元素の濃度の合計に基づいて区画される。例えば、第1領域41aにおける2種類以上の元素の濃度の合計は、第1内部電極層21における当該2種類以上の副元素の濃度の合計の1.2倍以上である。また、第1高濃度領域41bにおいて2種類以上の副元素の濃度を合計した合計濃度は、第1中間層41全体における2種類の副元素の各々の平均濃度を合計した合計平均濃度の1.5倍以上である。

[0071] 以上の第1中間層41に含有される副元素の濃度についての説明は、第2中間層42における副元素の濃度にも当てはまる。具体的には、第2中間層42は、第2内部電極層22における副元素の濃度よりも1.2倍以上の濃度で当該副元素を含有する。第2中間層42は、第2内部電極層22における副元素の濃度の1.2倍以上の濃度で当該副元素を含有する第2領域と、第2領域の内側にある第2高濃度領域とを有する。第2中間層42の第2高濃度領域は、第2中間層42全体における副元素の平均濃度の1.5倍以上の濃度で副元素を含有する。よって、第2中間層42の第2高濃度領域により、第2中間層42の表面の凹凸が大きくなる。第2中間層42の表面の凹凸によりアンカー効果が生じるため、第2高濃度領域を有する第2中間層42により、誘電体層11と第2内部電極層22とを強固に接合することができる。

[0072] 第1中間層41と誘電体層11や第1内部電極層21との境界は、HAADF-STEM (high-angle annular dark-field-scanning transmission electron microscopy) を使用して区別することができる。第1内部電極層21及び第2内部電極層22は、誘電体層11に比べて密度が高いため、HAADF-STEMにおいて明度が比較的高い領域として観察される。

[0073] 第1中間層41が電子顕微鏡像において視認できない場合には、本体10の断面において第1内部電極層21から誘電体層11まで延びる観察領域を設定し、この観察領域においてTEM-EDS (Transmission Electron Microscope (透過電子顕微鏡) -Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (エネルギー分散型X線分光)) を行うことで得られるFe元素のマッピングデータに基づいて第1中間層41の存在を確認することができる。TEM-EDS分析による第1中間層41の検出は、例えば、次のようにして行うことができる。

(1) まず、T軸を含む平面（例えば、LT面）に平行な面が観察面となるように本体10を薄片化して分析試料を作成し、この薄片化された分析試料の観察面において第1内部電極層21から誘電体層11まで延びる観察領域を設定する。図4に基体10のLT面が示されているので、以下では、図4が薄片化された分析試料の観察面を示していると想定して説明を行う。図4における観察領域B1が、TEM-EDS分析による観察領域の例である。この観察領域B1にTEM-EDSを行って、分析試料の観察領域B1に含まれる定量元素のマッピングデータを取得する。観察領域B1は、例えば15nm四方の正方形の領域である。定量元素は、誘電体層11の主成分酸化物に含有される元素（例えば、主成分酸化物がBaTiO₃の場合には、Ba、Ti、O）、第1内部電極層21の主成分金属（例えば、Ni）、及び副元素を含む。

(2) 次に、取得されたマッピングデータに基づいてライン分析を行う。具体的には、観察領域B1内において第1内部電極層21から誘電体層11まで延びる走査ラインSLに沿って定量元素のマッピングデータを再構築すること

で、定量元素の各々についてラインプロファイルを作成する。走査ラインSLの長さは例えば8 nmとされる。ラインプロファイルを得るための走査ラインの長さは、適宜変更され得る。図8に、分析試料の領域A1においてTEM-EDSにより取得されたマッピングデータを走査ラインSLに沿って再構築したラインプロファイルの例を示す。図4のラインプロファイルは、誘電体層11がBaTiO₃を主成分とし、第1内部電極層21が主成分金属元素としてNiを含有し副元素としてFeを含有する積層セラミックコンデンサ1から分析試料を作成し、その分析試料にTEM-EDSを行って得られたBa、Ti、O、Ni、及びFeの各元素のマッピングデータを走査ラインSLに沿って再構築したグラフである。図4において、横軸は走査ラインSL1上での検出位置を示し、縦軸は各検出位置でのBa、Ti、O、Ni、及びFeの各々のカウント数に基づいて算出した検出強度を示す。

(3) 次に、誘電体層11の主成分酸化物の酸素以外の元素（例えば、Ba）のラインプロファイルと第1内部電極層21の主成分金属元素のラインプロファイルが交わる交点（以下、「プロファイル交点」という。）の近傍にFeのラインプロファイルのピークが存在する場合に、分析試料が採取された積層セラミックコンデンサ1に第1中間層41が存在すると判定することができる。例えば、プロファイル交点の位置とFeのラインプロファイルのピーク位置との間隔が所定の閾値以下である場合に、Feのラインプロファイルのピークは、プロファイル交点の近傍にあると判定することができる。この所定の閾値は、例えば、1 nm、0.9 nm、0.8 nm、0.7 nm、0.6 nm、又は0.5 nmとすることができる。

[0074] 図8に示されている例においては、誘電体層11に主成分として含まれるBaTiO₃のBaのラインプロファイルと第1内部電極層21に主成分として含まれるNiのラインプロファイルとは、走査開始位置から約4.1 nmの位置で交わっている。つまり、BaのラインプロファイルとNiのラインプロファイルとが交わるプロファイル交点52は、走査開始位置から約4.1 nmの位置にある。また、走査開始位置から約3.9 nmの位置にFeのラインプロ

ロファイルのピーク51が存在する。Feのラインプロファイルのピーク51は、プロファイル交点52から閾値よりも小さい約0.2nm離れた位置にあるため、このピーク51を含む領域に第1中間層41が存在すると判定される。

[0075] 上述したように、第1中間層41は、第1内部電極層21における副元素の濃度よりも1.2倍以上の濃度で当該副元素を含有する。また、第1中間層41に含まれる第1高濃度領域41bは、第1中間層41全体における副元素の平均濃度の1.5倍以上の濃度で副元素を含有する。この第1中間層41及び第1高濃度領域41bを特定するための副元素の濃度は、TEM-EDSにより定量されてもよい。

[0076] 2 積層セラミックコンデンサ1の製造方法

続いて、図9を参照して、積層セラミックコンデンサ1の製造方法の一例について説明する。図9は、本発明の一実施形態に従った積層セラミックコンデンサの製造方法の流れを示すフロー図である。

[0077] 図9に示されている製造方法を簡潔に説明すると、ステップS11において、本体10の前駆体である積層体が形成される。この積層体は、誘電体層11の前駆体である誘電体グリーンシート、及び、第1内部電極層21及び第2内部電極層22の各々の前駆体である内部導体パターンを含む。積層体は、第1内部電極層21の前駆体である内部導体パターンが表面に設けられた誘電体グリーンシートと、第2内部電極層22の前駆体である内部導体パターンが表面に設けられた誘電体グリーンシートと、を交互に積層することで形成されてもよい。内部導体パターンには、主成分金属元素の他に副元素が含まれる。次に、ステップS12において、ステップS11で形成された積層体を焼成炉内で加熱することで、誘電体グリーンシート及び内部電極パターンを焼成し、積層セラミックコンデンサ1を得る。

[0078] 以下では、図5に示されている各工程についてより詳細に説明する。ステップS11では、まず、誘電体粉末に、ポリビニルブチラール（PVB）樹脂等のバインダーと、エタノール、トルエン等の有機溶剤と、可塑剤とを加えて

湿式混合し、スラリーを得る。そして、このスラリーを、例えばダイコータ法やドクターブレード法により基材フィルム上に塗工し、基材フィルム上に塗工されたスラリーを乾燥させることで、誘電体グリーンシートを得る。誘電体グリーンシートは、誘電体層 1 1 の前駆体である。

[0079] 誘電体グリーンシートの原料粉である誘電体粉末は、例えば、チタン酸バリウム粉末である。チタン酸バリウム粉末は、二酸化チタンなどのチタン原料と炭酸バリウムなどのバリウム原料とを、固相法、ゾルーゲル法、水熱法等の公知の方法で反応させることで合成される。

[0080] 次に、上記のようにして形成された複数の誘電体グリーンシート上に、内部電極パターンをそれぞれ形成する。内部電極パターンは、例えば、誘電体グリーンシート上に内部電極用ペーストをスクリーン印刷等の公知の印刷方法により印刷することで形成される。内部電極パターンをスクリーン印刷により形成する場合には、内部電極用ペーストは、金属粉末、バインダー樹脂、及び溶剤をスリーロールミルによって混練することで製造される。つまり、内部電極用ペーストは、バインダー樹脂中に金属粉末を分散させたものである。内部電極用ペーストに含まれる金属粉末は、第 1 内部電極層 2 1 及び第 2 内部電極層 2 2 の主成分となる N i、C u、S n 等の主成分金属元素の粉末と、副元素を含有する粉末とを混合した混合粉末であってもよい。混合粉末は、主成分金属元素 1 0 0 a t % に対する副元素の含有比率が 0. 0 1 ~ 5 a t % の範囲となるように、主成分金属粉末に副元素粉末を混合することで生成される。内部電極用ペースト用の有機バインダーとしては、エチルセルロース等のセルロース系樹脂やブチルメタクリレート等のアクリル系樹脂を用いることができる。一部の誘電体グリーンシート上に形成された内部電極パターンは、第 1 内部電極層 2 1 の前駆体であり、別の誘電体グリーンシート上に形成された内部電極パターンは、第 2 内部電極層 2 2 の前駆体である。

[0081] 内部電極パターン内において、副元素は、不均一に分散していることが望ましい。内部導体パターンにおいて副元素を不均一に分散させるために、内部電極を形成するための内部電極用ペーストにおいて、主成分金属粉末に第 1 の

種類の分散剤を吸着させ、副元素粉末に前記第 1 の種類の分散剤とは異なる種類の第 2 の種類の分散剤を吸着させることで、各分散剤を吸着した主成分金属粉末の親水性（又は疎水性）と副元素粉末の親水性（又は疎水性）とを異ならせることにより、主成分金属粉末と副元素粉末とで溶剤との相溶性を個別に制御する。このようにして、内部電極パターン用の溶剤中に、主成分金属元素ごと、また、副元素ごとの凝集体を形成することができる。このようにして得られる内部電極用ペーストを用いて、内部電極パターンを形成することで、内部電極パターン内で副元素を不均一に分散させることができる。

[0082] 内部電極パターンは、スパッタリング法により誘電体グリーンシート上に形成されてもよい。内部電極パターンをスパッタリング法により形成する場合にも、内部電極パターン内で副元素を不均一に分散させることができる。例えば、主成分金属元素と副元素との間で、核生成速度や成長速度を個別に制御することで、誘電体グリーンシートの表面に、副元素が不均一な凹凸や濃度むらを呈するように、内部電極パターンを形成することができる。内部電極パターンの形成方法は、本明細書で具体的に説明される方法には限られない。内部電極パターンは、公知の様々な手法、例えば、真空蒸着法、PLD（パルスレーザー蒸着法）、MOCVD（有機金属化学気相成長法）、MOD（有機金属分解法、又はCSD（化学溶液堆積法）により形成されてもよい。

[0083] 以上のようにして、誘電体グリーンシートと、当該誘電体グリーンシートの表面に形成された内部電極パターンと、を有する積層ユニットを得る。この積層ユニットを所定枚数だけ積層して熱圧着することで積層体を得る。積層体の最上層及び最下層には、内部電極パターンが形成されていないグリーンシートを積層してもよい。

[0084] 次に、この積層体を個片化することで、本体 10 の前駆体となるチップ状の積層体が得られる。このチップ状の積層体に対して、脱脂処理を行ってもよい。脱脂処理は、N₂ 雰囲気において行われてもよい。また、脱脂処理がなされた積層体に対して、第 1 外部電極 31 及び第 2 外部電極 32 の下地電極層となる金属ペーストをディップ法で塗布してもよい。

- [0085] 次に、ステップS 1 2において、ステップS 1 1で作製されたチップ積層体を焼成炉に投入し、この焼成炉内で積層体を焼成することでチップ積層体が焼成されて積層セラミックコンデンサ1が得られる。この焼成処理により、チップ積層体中の誘電体グリーンシートが焼成されて誘電体層1 1となり、内部電極パターンが焼成されて内部電極層（第1内部電極層2 1及び第2内部電極層2 2）となる。また、焼成処理において、内部電極パターンに含有されている副元素が誘電体グリーンシートとの界面に向かって熱拡散する。このため、積層セラミックコンデンサ1においては、内部電極層よりも高い濃度で副元素を含有する第1中間層4 1及び第2中間層4 2が、誘電体層1 1と第1内部電極層2 1との間及び第2内部電極層2 2との間にそれぞれ形成される。
- [0086] 焼成時に、焼成炉内は、金属元素の不均一な酸化反応が起こる雰囲気、例えば酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ a t mの低酸素雰囲気に保たれる。焼成を $10^{-9} \sim 10^{-7}$ a t mの範囲の低酸素雰囲気で行うと、誘電体グリーンシートや内部電極中に含まれるバインダーの熱分解残渣が分解されることにより生成される自生ガスの影響も受けて、チップ積層体内の酸素濃度に揺らぎが生じ、内部電極パターンに含まれる主成分金属元素や副元素が酸化と還元を不均一に繰り返す。主成分金属元素及び副元素が不均一に酸化と還元を繰り返すことにより、焼成後に得られる第1中間層4 1及び第2中間層4 2において、副元素の濃度分布のばらつきが大きくなる。
- [0087] 焼成処理の温度プロファイルの一例について説明する。焼成炉内の温度を、室温から中間温度まで $200 \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温する。中間温度は、主成分金属元素の焼結温度よりもやや低い温度に設定される。主成分金属元素がNiの場合は、中間温度は、約 $500 \sim 700^{\circ}\text{C}$ に設定される。中間温度の一例は、 600°C である。次に、この中間温度から焼成トップ温度まで高速の昇温速度で昇温する。焼成トップ温度は、例えば、 $1200 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ である。焼成トップ温度の一例は、 1300°C である。昇温速度は、例えば、 $20000 \sim 40000^{\circ}\text{C}/\text{h}$ である。昇温速度の一例は、 $30000^{\circ}\text{C}/\text{h}$ である。昇温速度を $20000 \sim 40000^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 程度の高速にすることにより、焼

成処理において誘電体グリーンシート（焼結後は誘電体層 1 1）と内部電極パターン（焼結後は内部電極層）との界面が熱力学的に非平衡状態となりやすいため、誘電体層 1 1 と内部電極層との間に形成される第 1 中間層 4 1 及び第 2 中間層 4 2 における濃度分布の偏りを大きくすることができる。焼成トップ温度での保持時間は、内部電極層が過剰に焼結されないように、10 秒以内とする。焼成トップ温度への到達後にただちに冷却を始めてもよい。

[0088] 積層セラミックコンデンサ 1 を製造するためには、図 9 のフロー図に示されていない処理が行われてもよい。例えば、ステップ S 1 2 における第 2 加熱処理で得られた積層セラミックコンデンサ 1 に対して、N₂ ガス雰囲気中において 600℃～1000℃で再酸化処理が行われてもよい。また、第 1 外部電極 3 1 及び第 2 外部電極 3 2 の表面に、Cu, Ni, Sn 等のめっき層が設けられてもよい。このめっき層は、電解めっき法又は無電解めっき法により形成され得る。

[0089] 3 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0090] 3-1 試料の作製

まず、図 9 に記載されている製造方法に従って、以下のようにして 14 種類の試料を作製した。まず、チタン酸バリウムの粉末にポリビニルブチラール（PVB）樹脂と、溶剤と、可塑剤とを加えて湿式混合してスラリーを得た。そして、このスラリーを基材フィルム上に塗工し、基材フィルム上に塗工されたスラリーを乾燥させて誘電体グリーンシートを得た。次に、主成分金属元素である Ni 粉末に、表 1 に記載されている副元素を含有する副元素粉末を混合し、混合粉を調製した。副元素粉末は、表 1 の副元素粉末は、Ni 100 at % に対する副元素の含有比率が表 1 の「副元素添加量」に記載されている量となるように秤量され、この秤量された副元素粉末が Ni 粉末と混合された。次に、この混合粉末に、ポリビニルブチラール（PVB）樹脂と、溶剤と、可塑剤とを加えて湿式混合し内部電極用スラリーを得た。そして、誘電体グリー

ンシートの表面の一部の領域に、内部電極用スラリーを印刷して、誘電体グリーンシートの各々に内部電極パターンを形成することで、積層ユニットを形成した。この積層ユニットは、誘電体グリーンシートと、当該誘電体グリーンシートの表面に形成された内部電極パターンと、を有する。

[0091] [表1]

試料番号	副元素	副元素添加量 [at%]
1	Au	0.3
2	Fe	0.5
3	Au/Fe	0.3/0.5
4	Sn	0.3
5	Pt	0.3
6	Cu	0.3
7	Cr	0.3
8	Zn	0.3
9	Y	0.3
10	In	0.3
11*	-	-
12*	Au	1.0
13*	Fe	0.5
14*	Au/Fe	1.0/0.5

表1に示されているように、試料1における副元素はAuであり、試料2における副元素はFeである。他の試料における副元素も表1に記載のとおりである。試料3及び試料14は、副元素として、Au及びFeの2種類の元素を含有している。

[0092] 次に、積層ユニットを470枚積層して積層体を形成し、この積層体を個片化することでチップ積層体を得た。チップ積層体は、1005形状（長さ寸法：1.0mm、幅寸法：0.5mm、高さ寸法：0.5mm）とした。次に、このチップ積層体に対して、N₂雰囲気において脱脂処理を行った。次に、脱脂処理後の成形体に対して金属ペーストをディップ法で塗布することで、各チップ積層体に外部電極の下地層を形成した。

[0093] 次に、上記のようにして得られた各試料の前駆体であるチップ積層体を焼成炉に投入して、所定の温度プロファイルに従って、所定の焼成条件において、チップ積層体を焼成した。具体的には、試料1～試料10用のチップ積層体は、酸素分圧 7.8×10^{-8} atmの低酸素雰囲気において、焼成炉内の温度を室温から600℃まで300℃/hで昇温し、600℃から1300℃まで3000℃/hの昇温速度で昇温し、1300℃に到達後ただちに冷却を開始した。

[0094] 以上のようにして、試料1～試料14を作製した。試料1～試料14においては、誘電体グリーンシートが焼成されて誘電体層となっており、内部電極パターンが焼成されて内部電極層となっている。また、成形体に形成した下地層が外部電極となっている。よって、試料1～試料14はいずれも積層セラミックコンデンサである。

[0095] 3-2 内部電極層及び中間層の確認

内部電極層の厚みは、以下のようにして確認した。まず、各試料を樹脂に包埋し、樹脂に包埋された各試料を、積層方向に平行な面（例えば、図2のLT面）に沿って研磨することで、積層方向に平行な断面を露出させた。次に、電界放射型走査型二次電子顕微鏡（FE-SEM）にて、5000～20000倍の倍率にて、各試料の露出された断面において観察領域（図2の観察領域Aに相当する観察領域）を特定し、この特定した観察領域において各試料の断面を観察した。観察領域内で10層分の誘電体層および内部電極層に着目し、この10層分の誘電体層のT軸方向における端の平均位置と、当該10層分の内部電極層のT軸方向における端の平均位置との差分を算出し、この算出した値を内部電極層の厚みとすることができる。以上のようにして試料1～試料14の内部電極層の膜厚を算出した結果、いずれの試料においても、内部電極層の膜厚は、0.4 μmであった。

[0096] また、以下のようにして、各試料における内部電極層の連続率を算出した。上記の観察領域の各々に含まれる内部電極層の各々について、コントラスト差に基づいて電極領域を特定し、この電極領域の各々の長さを測長した。そし

て、この測長した各電極領域の長さに基づいて、内部電極層ごとの連続率を算出した。5つの観察領域の各々に含まれる内部電極層の各々について算出された連続率の平均値を算出し、この平均値を各試料における内部電極層の連続率とした。このようにして算出した内部電極層の連続率を表1の「内部電極層の連続率」の列に記載した。いずれの試料においても、80%を超える高い連続率が得られた。

[0097] 試料1～試料14の各々を集束イオンビーム装置（FIB）によりLT面が観察面となるように薄片化し、試料1～試料14の各々から厚さ60nmの薄片化された分析試料を取り出した。薄片化した試料の観察面に現れたダメージは、Aryonミリングにより適宜除去された。次に、薄片化された試料を、EDS検出器を搭載したTEM内（TEM（日本電子（株）製TEM JEM-2100F）、EDS検出器（日本電子（株）製JED-2300T））に配置し、この内部電極層から誘電体層まで延びる15nm四方の観察領域B1（図4の観察領域B1に相当する。）を10箇所特定し、この10箇所の観察領域B1の各々においてEDS分析を行った。具体的には、観察領域B1の各々において定量元素（Ba、Ti、O、Ni、及び副元素）の濃度を原子数比（at%）で表す濃度マップを取得し、この濃度マップを観察領域B1の各々において内部電極層から誘電体層までT軸に沿って延びるように設定された走査ラインSLに沿って再構築することで、観察領域B1のそれぞれについて各定量元素のラインプロファイルを取得した。試料1～試料10及び試料12～試料14のラインプロファイルは、概ね図8と同様に、副元素のピークが、BaのプロファイルとNiのプロファイルとの交点の近傍に現れた。試料11については、副元素が検出されなかった。このライン分析の結果から、試料1～試料10及び試料12～試料14については、内部電極層と誘電体層との間に、副元素が濃化した中間層が形成されていることが確認された。EDSにおいては、加速電圧を200kV、電子ビーム径を1.5nm、測定時間を3時間とした。

[0098] また、内部電極層の積層方向（T軸方向）における中点（図4の中点P1に相当する。）を含む観察領域B2（図4の観察領域B2に相当する。）を10箇所特定し、この内部導体層内の10箇所の観察領域B2の各々においてEDS分析を行って、Ni元素及び副元素の濃度を定量した。

[0099] 3-3 中間層における副元素の濃度分析

次に、副元素を添加していない試料11以外の各試料について、内部電極層と誘電体層の界面における副元素の濃度を以下のようにして分析した。まず、上記のようにして作製された各試料から、内部電極層と誘電体層の界面に平行な面において $28\text{ nm} \times 26\text{ nm}$ の大きさを有し、当該界面に垂直な方向に 4 nm の厚さを有する試料片を10個ずつ採取した。つまり、内部電極層と誘電体層の間に形成されており、濃化された副元素を含む中間層（実施例においては、第1中間層41又は第2中間層42）を含むように、10個の試料片を採取した。そして、各試料片に含有されている副元素の濃度を三次元原子プローブ分析により測定し、三次元の濃度マップを取得した。次に、この三次元濃度マップを試料片のLT面に平行な面（ $28\text{ nm} \times 26\text{ nm}$ の面）における二次元濃度マップとして再構築した。次に、10個の試料片の各々について、二次元濃度マップにおける副元素の濃度が、内部導体層内の副元素の濃度の1.2倍以上となっている第1領域（第1領域41bに相当する。）を特定した。次に、第1領域内の全体における副元素の平均濃度を算出した。この第1領域の特定及び平均濃度の算出を10個の試料片の各々について行い、10個の試料片の各々について算出された平均濃度の平均値を中間層全体における副元素の平均濃度とした。

[0100] また、取得した二次元濃度マップにおける副元素の最高濃度が、中間層全体における副元素の平均濃度と比べて何パーセント高いかを各試料について調べた。表2の「副元素の最高濃度」の列に、試料ごとに、中間層全体における副元素の濃度に対する、二次元濃度マップにおける副元素の最高濃度の比率（百分率）を記載した。例えば、試料1～試料10については、取得した二次元濃度マップにおける副元素の最高濃度が中間層全体における副元素の平均濃度と

比べて50%以上高い高濃度領域（つまり、副元素の濃度が中間層全体における副元素の平均濃度と比べて1.5倍以上の領域）を含有していることが確認された。例えば、試料番号1においては、二次元濃度マップにおける副元素の最高濃度が中間層全体の平均濃度の150%（つまり、1.5倍）であることが示されている。試料12～試料14においては、取得した二次元濃度マップにおいて最も高い副元素の濃度が中間層全体における副元素の平均濃度と比べて50%以上高い高濃度領域は含まれておらず、副元素の最高濃度は、中間層全体における副元素の平均濃度と比べて10%～20%だけ高かった。

[0101] また、取得した二次元濃度マップにおける副元素の最低濃度が、中間層全体における副元素の平均濃度と比べて何パーセント低いかを各試料について調べた。表2の「副元素の最低濃度」の列に、試料ごとに、中間層全体における副元素の濃度に対する、二次元濃度マップにおける副元素の最低濃度の比率（百分率）を記載した。その結果、試料1～試料10については、取得した二次元濃度マップにおける副元素の最低濃度が中間層全体における副元素の平均濃度と比べて50%以上低い低濃度領域（つまり、副元素の濃度が中間層全体における副元素の平均濃度と比べて0.5倍以下の領域）を含有していることが確認された。例えば、試料番号1においては、二次元濃度マップにおける副元素の最低濃度が中間層全体の平均濃度の50%（つまり、0.5倍）であることが示されている。試料12～試料14においては、取得した二次元濃度マップにおける副元素の最低濃度が中間層全体における副元素の平均濃度と比べて50%以上低い低濃度領域は含まれておらず、副元素の最低濃度は、中間層全体における副元素の平均濃度と比べて10%～20%だけ低かった。

[0102] 以上の結果から、試料番号1～試料番号10においては、中間層における副元素の濃度分布の偏りが大きいこと、言い換えると、試料番号1～試料番号10においては、中間層表面が大きな凹凸を有する粗い面になっていることが確認された。これに対して、試料番号12～試料14においては、中間層における副元素の濃度分布の偏りが試料1～試料10に比べて小さいこと、言い換え

ると、試料番号 1 2 ～試料番号 1 4 の中間層の表面は大きな凹凸が形成されていない平滑性が高い面であることが確認された。

[0103] 3-5 H A L T

試料 1 ～試料 1 4 の各々について、1 0 0 個ずつサンプルを選択し、この選択したサンプルの各々について加速寿命試験（H A L T）を行った。加速寿命試験では、試料 1 ～試料 2 6 ごとに選択された 1 0 0 個のサンプルの各々について 1 2 5℃下で 1 2 V / μ m の電圧を印加したときの故障時間を求めた。この 1 0 0 個のサンプルについて求められた故障時間の中央値を表 2 の「H A L T 5 0 % 値（時間）」の列に記載した。現在の市場の要求に基づけば、H A L T 5 0 % が 1 0 0 0 時間以上あれば、優れた寿命を有すると考えることができる。

[0104] 3-6 たわみ試験

次に、試料 1 ～試料 1 4 の各々について、2 0 0 個ずつサンプルを選択し、この選択されたサンプルの各々に対してたわみ試験を行った。たわみ試験は、以下のようにして実施した。各サンプルを長さ 1 0 0 m m、幅 4 0 m m、厚さ 1. 6 m m の専用基板に実装後、当該基板の中央を 0 m m とし、当該基板の中央から $\pm 4 5$ m m だけ離れた地点を力点とし、この力点を 1. 0 m m / 秒の速度で 3 m m の深さまで圧子で押し込むことで当該基板をベンディングした。試験用のサンプルのうち圧子が 3 m m の深さまで押し込まれたときに、内部電極層と誘電体層との間に長さ 1 0 μ m 以上の層間剥離が視認されなかったものを良品とし、それ以上の長さの層間剥離が確認されたものを不良品とした。表 2 の「たわみ試験結果」の列に、試料ごとに、試験された 2 0 0 個のサンプルのうち不良品と判定されたサンプルの数を記載した。

[0105] [表2]

試料番号	内部電極層 の連続率	副元素の 最高濃度	副元素の 最低濃度	HALT50%値 (min)	たわみ試験 結果
1	88	150%	50%	2598	0/200
2	81	185%	15%	1980	0/200
3	84	180%	20%	3578	0/200
4	81	185%	15%	1770	0/200
5	87	150%	50%	1821	0/200
6	83	150%	50%	1630	0/200
7	90	180%	20%	1902	0/200
8	89	170%	30%	1402	0/200
9	83	150%	50%	1890	0/200
10	81	170%	30%	1630	0/200
11*	91	N/A	N/A	212	0/200
12*	92	110%	90%	3780	3/200
13*	88	120%	80%	2895	2/200
14*	89	120%	80%	6030	2/200

[0106] 表2において、本発明に包含されない試料（つまり、比較例）については、試料番号にアスタリスク（*）が付加されている。具体的には、試料11ないし試料14は、本願発明に包含されない比較例である。

[0107] 試料1～試料10においては、不良品と判定されたサンプルは存在しなかった。試料12～試料14においては、2個又は3個のサンプルが不良品と判定された。

[0108] 以上により、二次元濃度マップにおいて、副元素の濃度が、中間層全体における副元素の平均濃度と比べて50%以上高い高濃度領域を有する試料1～試料10においては、内部電極層と誘電体層との間に副元素が濃化した中間層が設けられていても、内部電極層と誘電体層との接合強度が劣化しないことが確認された。また、試料1～試料10においては、内部電極の連続率は基準となる75%を上回っており、また、HALT50%値も市場において要求される1000時間以上を上回っていることが確認された。

[0109] 表1には示されていないが、副元素としてAs、Co、Ir、Mg、Os、Pd、Re、Rh、Ru、Se、Sn、Te、W、Zn、Ag、Mo、及びGeを用いて作成した試料についても、二次元濃度マップにおいて、副元素の濃

度が、中間層全体における副元素の平均濃度と比べて50%以上高い高濃度領域を有する場合には、200個のサンプルに対する上記のたわみ試験において不良品が発見されず、内部電極の連続率は基準となる75%を上回っており、また、HALT50%値も市場において要求される1000時間以上を上回っていることが確認された。

[0110] 4 注記

前述の様々な実施形態で説明された各構成要素の寸法、材料及び配置は、それぞれ、各実施形態で明示的に説明されたものに限定されず、当該各構成要素は、本発明の範囲に含まれ得る任意の寸法、材料及び配置を有するように変形することができる。

[0111] 本明細書において明示的に説明していない構成要素を、上述の各実施形態に付加することもできるし、各実施形態において説明した構成要素の一部を省略することもできる。

[0112] 本明細書等における「第1」、「第2」、「第3」などの表記は、構成要素を識別するために付するものであり、必ずしも、数、順序、もしくはその内容を限定するものではない。また、構成要素の識別のための番号は文脈毎に用いられ、一つの文脈で用いた番号が、他の文脈で必ずしも同一の構成を示すとは限らない。また、ある番号で識別された構成要素が、他の番号で識別された構成要素の機能を兼ねることを妨げるものではない。

[0113] 本明細書において、ある構成要素を「含む」という場合は、本発明の内容と矛盾しない限り、他の構成要素を除外するのではなく、他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。

[0114] 5 付記

本明細書において開示される実施形態には、以下の事項も含まれる。

[0115] [付記1]

主成分金属元素及び前記主成分金属元素とは異なる元素Xを含有する第1内部電極層、第2内部電極層、第1方向において前記第1内部電極層と前記第2内部電極層との間に配置されている誘電体層、及び前記第1内部電極層と前

記誘電体層との間に設けられており前記第 1 内部電極層における前記元素 X の濃度よりも 1.2 倍以上の濃度で前記元素 X を含有する第 1 中間層を有する本体と、

前記本体に、前記第 1 内部電極層と電氣的に接続するように設けられた第 1 外部電極と、

前記本体に、前記第 2 内部電極層と電氣的に接続するように設けられた第 2 外部電極と

、

を備え、

前記第 1 中間層は、前記第 1 方向に直交する第 1 切断面において、前記元素 X の濃度が前記第 1 中間層全体における前記元素 X の平均濃度の 1.5 倍以上である第 1 高濃度領域を含む、

積層セラミックコンデンサ。

[付記 2]

前記第 1 中間層は、前記元素 X の濃度が前記第 1 中間層全体における前記元素 X の平均濃度の 0.5 倍以下である第 1 低濃度領域をさらに含む、

[付記 1] に記載の積層セラミックコンデンサ。

[付記 3]

前記第 1 中間層は、前記第 1 切断面において、複数の前記第 1 高濃度領域を含む、

[付記 1] 又は [付記 2] に記載の積層セラミックコンデンサ。

[付記 4]

前記元素 X は、As、Au、Co、Cr、Cu、Fe、In、Ir、Mg、Os、Pd、Pt、Re、Rh、Ru、Se、Sn、Ge、Te、W、Y、Zn、Ag、Mo、及び Ge から成る群より選択される、

[付記 1] から [付記 3] のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

[付記 5]

前記第 1 内部電極層は、元素 Y をさらに含有し、

前記第 1 高濃度領域は、前記元素 X の濃度と前記元素 Y の濃度とを合計した合計濃度が前記第 1 中間層全体における前記元素 X の平均濃度と前記元素 Y の平均濃度とを合計した合計平均濃度の 1.5 倍以上である、

[付記 1] から [付記 4] のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

[付記 6]

前記第 1 低濃度領域は、前記元素 X の濃度と前記元素 Y の濃度とを合計した合計濃度が前記第 1 中間層全体における前記合計平均濃度の 0.5 倍以下である、

[付記 5] に記載の積層セラミックコンデンサ。

[付記 7]

前記主成分金属元素は、Ni である、

[付記 1] から [付記 6] のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

[付記 8]

前記第 1 内部電極層における前記元素 X の濃度は、0.01 at % 以上 5 at % 以下である、

[付記 1] から [付記 7] のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

[付記 9]

前記本体は、前記第 2 内部電極層と前記誘電体層との間に、前記第 1 方向において前記第 2 内部電極層と前記誘電体層との間に設けられており前記第 2 内部電極層における前記元素 X の濃度よりも 1.2 倍以上の濃度で前記元素 X を含有する第 2 中間層をさらに備え、

前記第 2 中間層は、前記第 1 切断面において、前記元素 X の濃度が前記第 2 中間層全体における前記元素 X の平均濃度の 1.5 倍以上である第 2 高濃度領域を含む、

〔付記 1〕 から〔付記 8〕 のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

〔付記 1 0〕

〔付記 1〕 から〔付記 9〕 のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサを備える回路モジュール。

〔付記 1 1〕

〔付記 1 0〕 に記載の回路モジュールを含む、電子機器。

符号の説明

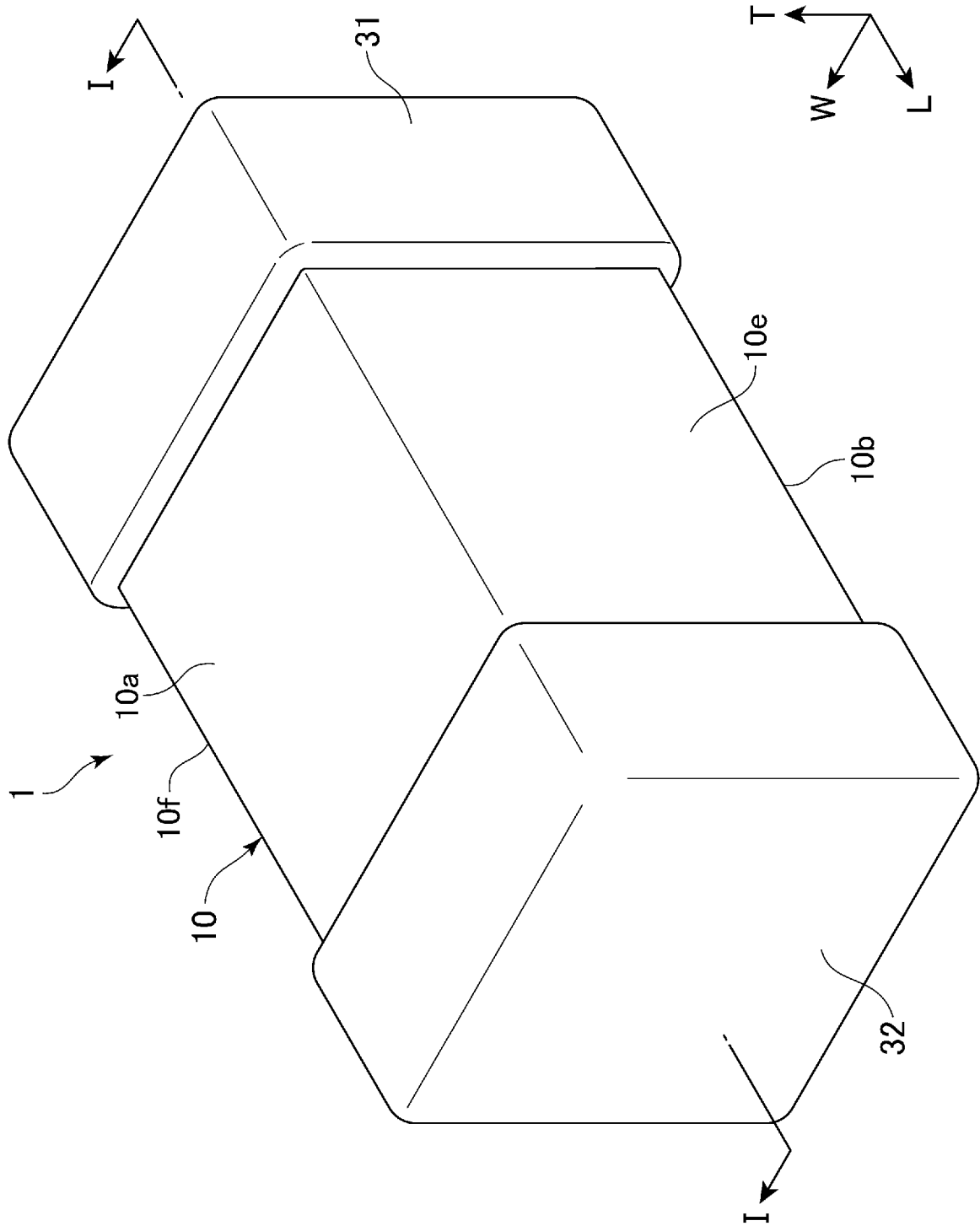
- [0116] 1 コンデンサ
- 1 0 本体
- 1 1 誘電体層
- 2 1 第 1 内部電極層
- 2 2 第 2 内部電極層
- 3 1 第 1 外部電極
- 3 2 第 2 外部電極
- 4 1 第 1 中間層
- 4 1 a 第 1 領域
- 4 1 b 第 1 高濃度領域
- 4 1 c 第 1 低濃度領域
- 4 2 第 2 中間層

請求の範囲

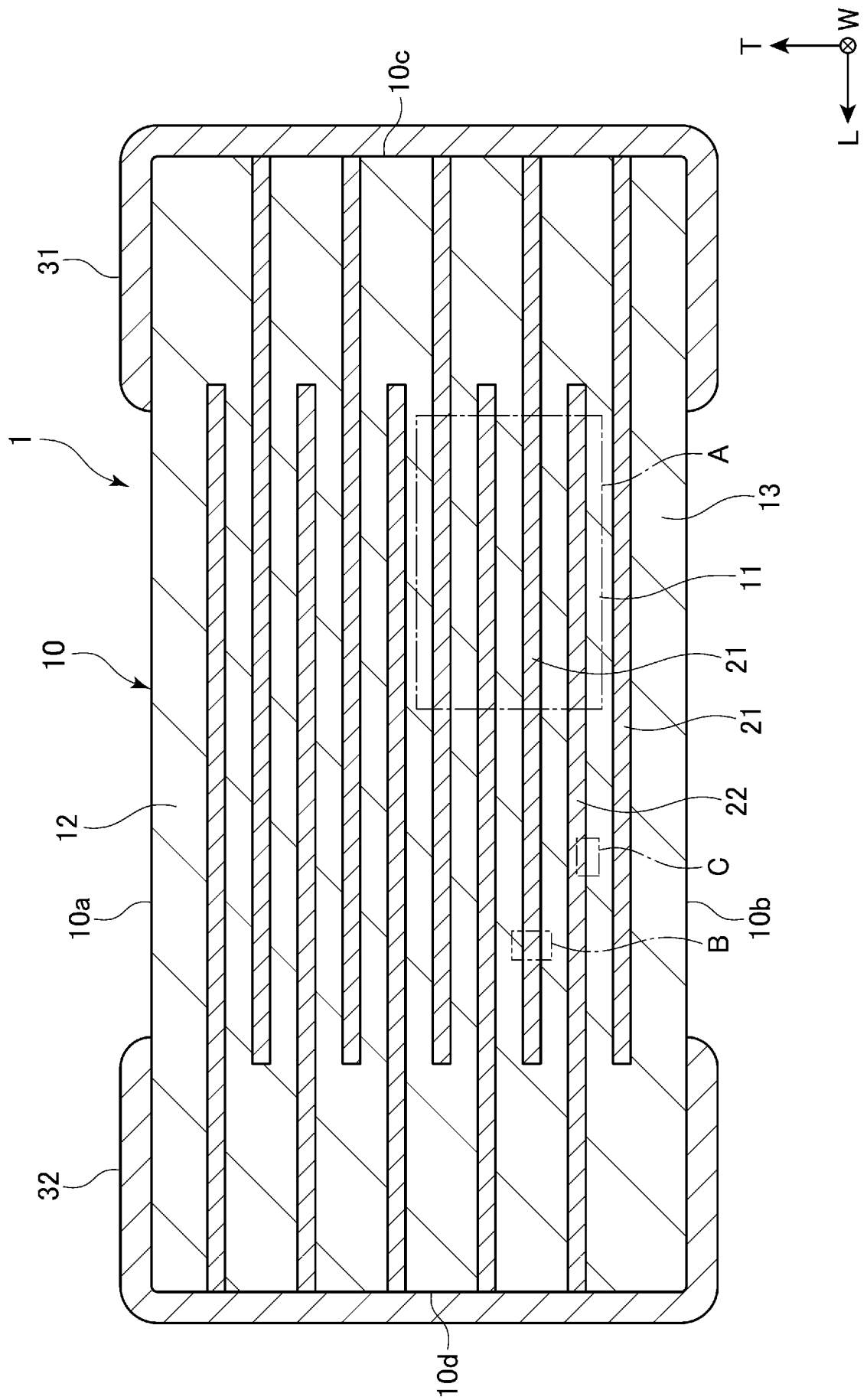
- [請求項1] 主成分金属元素及び前記主成分金属元素とは異なる元素Xを含有する第1内部電極層、第2内部電極層、第1方向において前記第1内部電極層と前記第2内部電極層との間に配置されている誘電体層、及び前記第1内部電極層と前記誘電体層との間に設けられており前記第1内部電極層における前記元素Xの濃度よりも1.2倍以上の濃度で前記元素Xを含有する第1中間層を有する本体と、
前記本体に、前記第1内部電極層と電氣的に接続するように設けられた第1外部電極と、
前記本体に、前記第2内部電極層と電氣的に接続するように設けられた第2外部電極と、
を備え、
前記第1中間層は、前記第1方向に直交する第1切断面において、前記元素Xの濃度が前記第1中間層全体における前記元素Xの平均濃度の1.5倍以上である第1高濃度領域を含む、
積層セラミックコンデンサ。
- [請求項2] 前記第1中間層は、前記元素Xの濃度が前記第1中間層全体における前記元素Xの平均濃度の0.5倍以下である第1低濃度領域をさらに含む、
請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項3] 前記第1中間層は、前記第1切断面において、複数の前記第1高濃度領域を含む、
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] 前記元素Xは、As、Au、Co、Cr、Cu、Fe、In、Ir、Mg、Os、Pd、Pt、Re、Rh、Ru、Se、Sn、Ge、Te、W、Y、Zn、Ag、Mo、及びGeから成る群より選択される、
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5] 前記第1内部電極層は、元素Yをさらに含有し、
前記第1高濃度領域は、前記元素Xの濃度と前記元素Yの濃度とを合計した合計濃度が前記第1中間層全体における前記元素Xの平均濃度と前記元素Yの平均濃度とを合計した合計平均濃度の1.5倍以上である、
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6] 前記第1低濃度領域は、前記元素Xの濃度と前記元素Yの濃度とを合計した合計濃度が前記第1中間層全体における前記合計平均濃度の0.5倍以下である、
請求項5に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項7] 前記主成分金属元素は、Ni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8] 前記第1内部電極層における前記元素Xの濃度は、0.01at%以上5at%以下である、
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9] 前記本体は、前記第2内部電極層と前記誘電体層との間に、前記第1方向において前記第2内部電極層と前記誘電体層との間に設けられており前記第2内部電極層における前記元素Xの濃度よりも1.2倍以上の濃度で前記元素Xを含有する第2中間層をさらに備え、
前記第2中間層は、前記第1切断面において、前記元素Xの濃度が前記第2中間層全体における前記元素Xの平均濃度の1.5倍以上である第2高濃度領域を含む、
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10] 請求項1又は2に記載の積層セラミックコンデンサを備える回路モジュール。
- [請求項11] 請求項10に記載の回路モジュールを含む、電子機器。

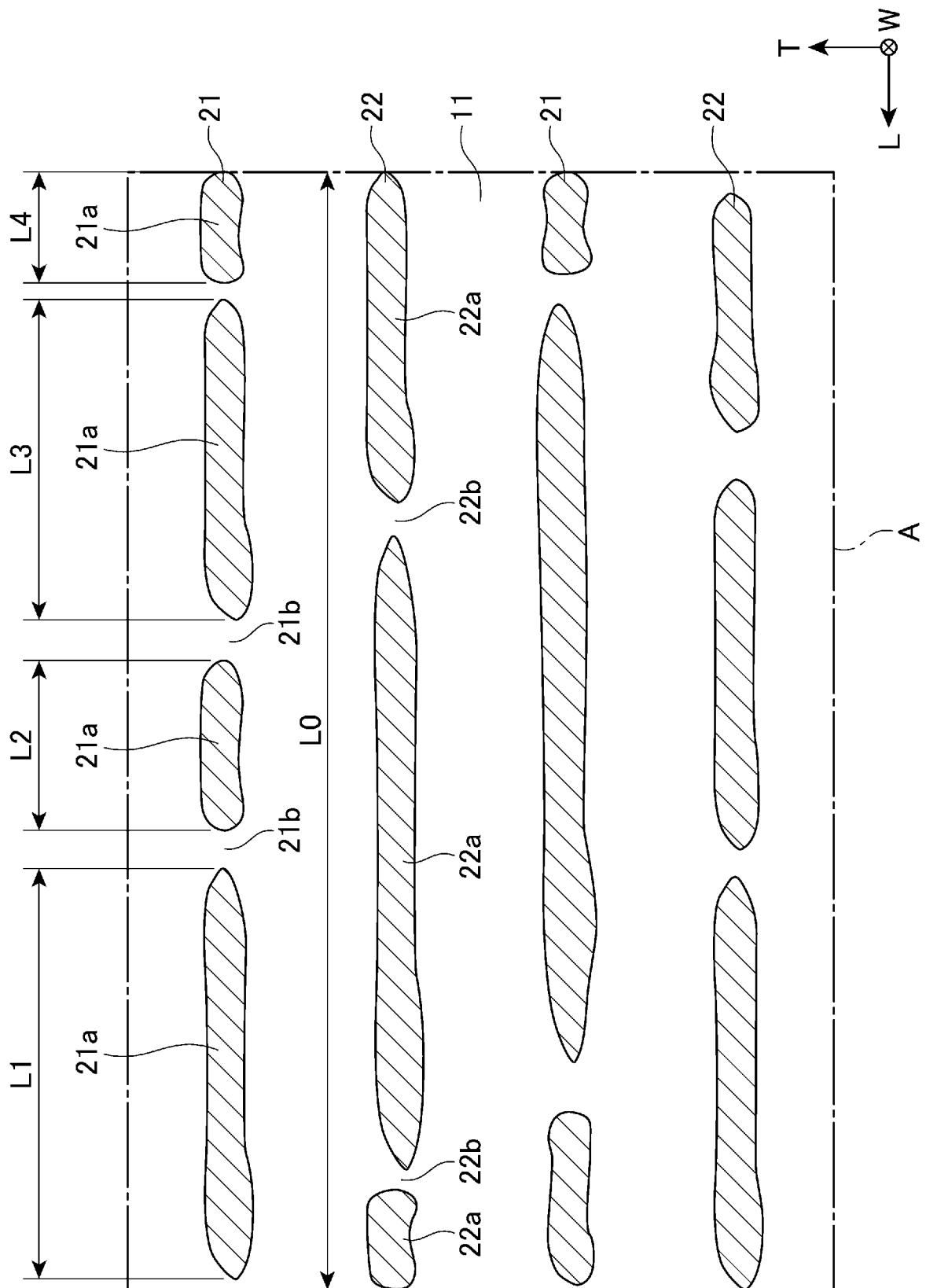
[図 1]



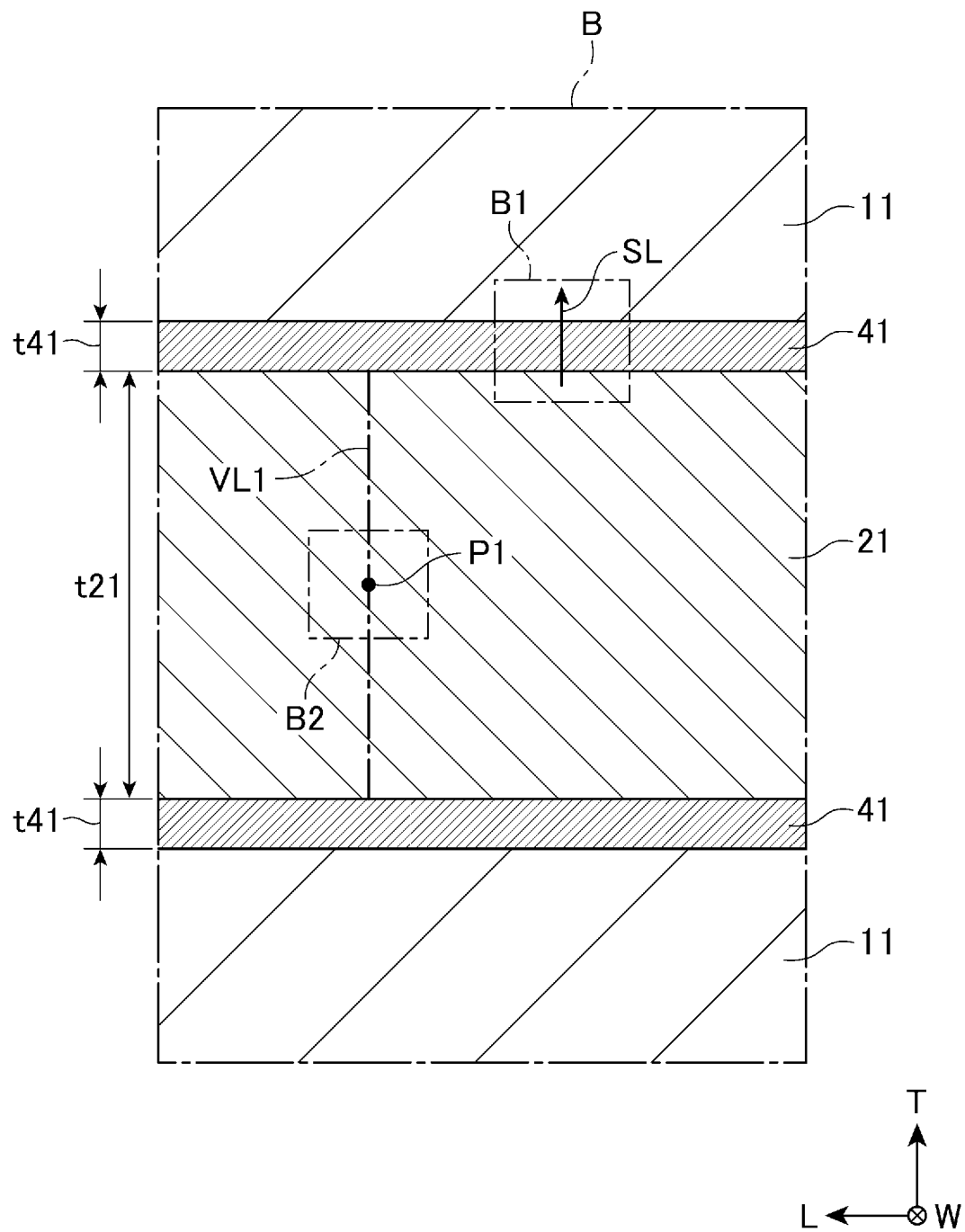
[図 2]



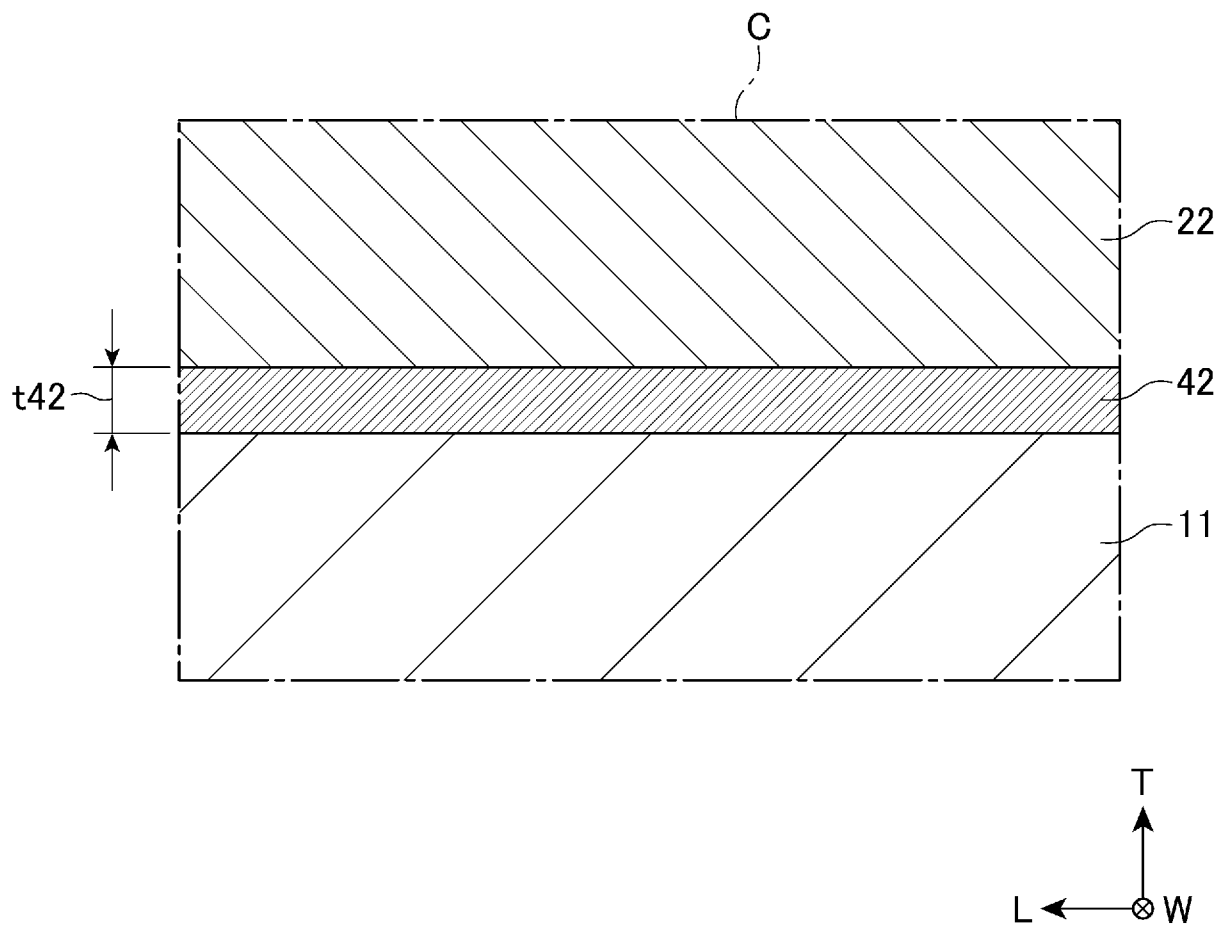
[図 3]



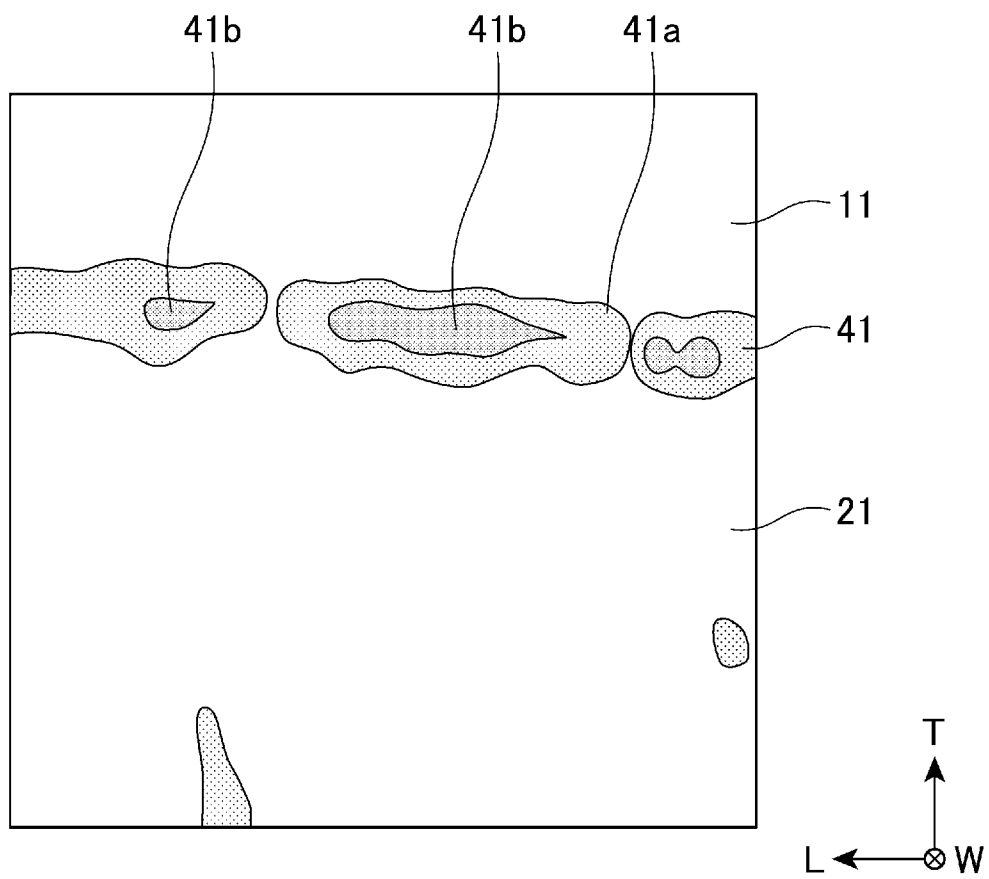
[図 4]



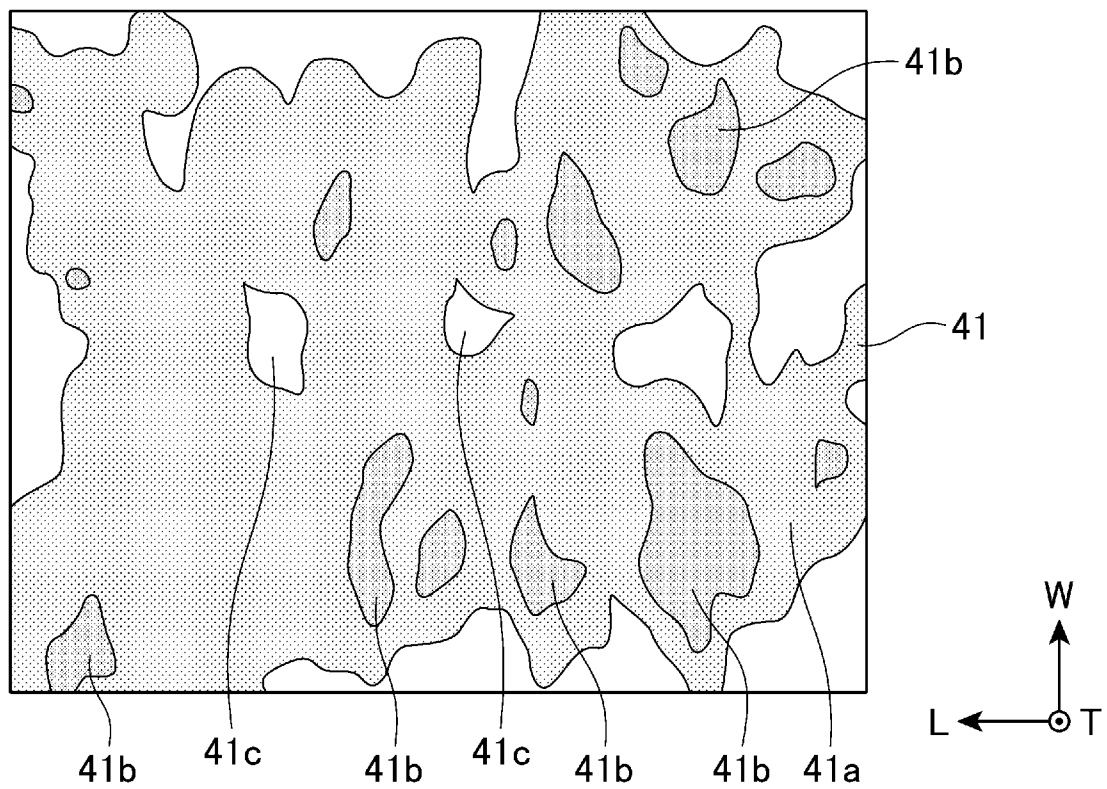
[図 5]



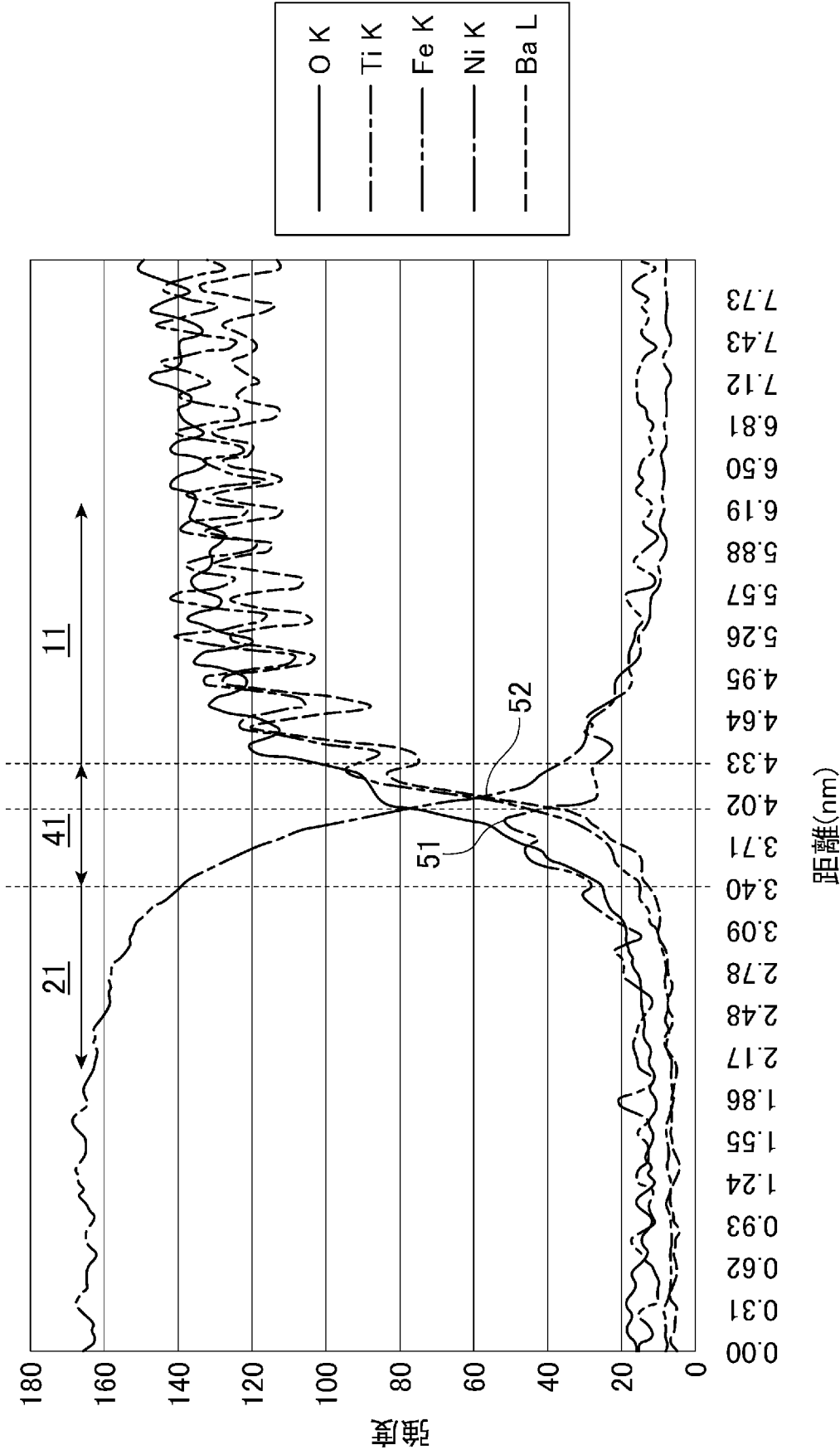
[図 6]



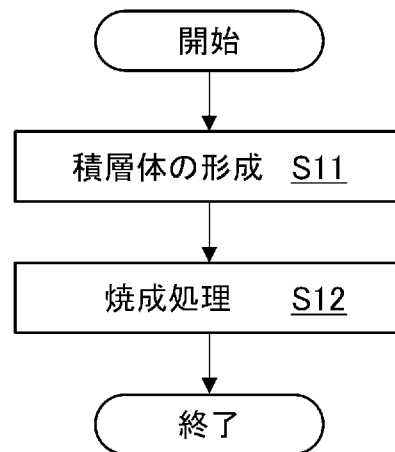
[図 7]



[図 8]



[図 9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/003777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G 4/30 (2006.01)i FI: H01G4/30 516; H01G4/30 201C; H01G4/30 201D; H01G4/30 513 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.
A	WO 2015/016309 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 05 February 2015 (2015-02-05) paragraphs [0011]-[0069]	1-11
A	JP 2010-109133 A (PANASONIC CORPORATION) 13 May 2010 (2010-05-13) paragraphs [0010]-[0032]	1-11
A	JP 2022-133147 A (TAIYO YUDEN CO., LTD.) 13 September 2022 (2022-09-13) paragraphs [0022]-[0062]	1-11
A	JP 2022-183751 A (TAIYO YUDEN CO., LTD.) 13 December 2022 (2022-12-13) paragraphs [0022]-[0068]	1-11
A	JP 4-32213 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 04 February 1992 (1992-02-04) page 2, lower left column, line 9 to page 3, lower right column, line 9	1-11
A	JP 2022-72584 A (TAIYO YUDEN CO., LTD.) 17 May 2022 (2022-05-17) paragraphs [0017]-[0048]	1-11
☐ 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 02 April 2024		Date of mailing of the international search report 16 April 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/JP2024/003777

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/016309	A1	05 February 2015	US 2016/0155571 A1 paragraphs [0010]-[0100] CN 105408974 A	
JP	2010-109133	A	13 May 2010	(Family: none)	
JP	2022-133147	A	13 September 2022	US 2022/0277897 A1 paragraphs [0016]-[0065] CN 115083780 A	
JP	2022-183751	A	13 December 2022	US 2022/0384109 A1 paragraphs [0025]-[0071] CN 115483032 A	
JP	4-32213	A	04 February 1992	(Family: none)	
JP	2022-72584	A	17 May 2022	US 2022/0139630 A1 paragraphs [0017]-[0049] CN 114446645 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 201C; H01G4/30 201D; H01G4/30 513

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
A	WO 2015/016309 A1（株式会社村田製作所）05.02.2015（2015 - 02 - 05） 段落 [0011] - [0069]	1-11
A	JP 2010-109133 A（パナソニック株式会社）13.05.2010（2010 - 05 - 13） 段落 [0010] - [0032]	1-11
A	JP 2022-133147 A（太陽誘電株式会社）13.09.2022（2022 - 09 - 13） 段落 [0022] - [0062]	1-11
A	JP 2022-183751 A（太陽誘電株式会社）13.12.2022（2022 - 12 - 13） 段落 [0022] - [0068]	1-11
A	JP 4-32213 A（株式会社東芝）04.02.1992（1992 - 02 - 04） 第2頁左下欄第9行 - 第3頁右下欄第9行	1-11
A	JP 2022-72584 A（太陽誘電株式会社）17.05.2022（2022 - 05 - 17） 段落 [0017] - [0048]	1-11

☐ 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

02.04.2024

国際調査報告の発送日

16.04.2024

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）

上谷 奈那 5D 6298

電話番号 03-3581-1101 内線 3549

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/003777

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2015/016309	A1	05.02.2015	US	2016/0155571	A1	
				段落 [0010] - [0100]			
				CN	105408974	A	

JP	2010-109133	A	13.05.2010	(ファミリーなし)			

JP	2022-133147	A	13.09.2022	US	2022/0277897	A1	
				段落 [0016] - [0065]			
				CN	115083780	A	

JP	2022-183751	A	13.12.2022	US	2022/0384109	A1	
				段落 [0025] - [0071]			
				CN	115483032	A	

JP	4-32213	A	04.02.1992	(ファミリーなし)			

JP	2022-72584	A	17.05.2022	US	2022/0139630	A1	
				段落 [0017] - [0049]			
				CN	114446645	A	
