

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月9日(09.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/009348 A1

(51) 国際特許分類:

H01G 4/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2024/021452

(22) 国際出願日:

2024年6月13日(13.06.2024)

(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 2023-109180 2023年7月3日(03.07.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 多賀 和哉 (TAGA, Kazuya); 〒6178555
京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1
号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 寺
下 洋右 (TERASHITA, Yosuke); 〒6178555 京
都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株

式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 笹倉 卓
也 (SASAKURA, Takuya); 〒6178555 京都府長
岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会
社村田製作所内 Kyoto (JP).

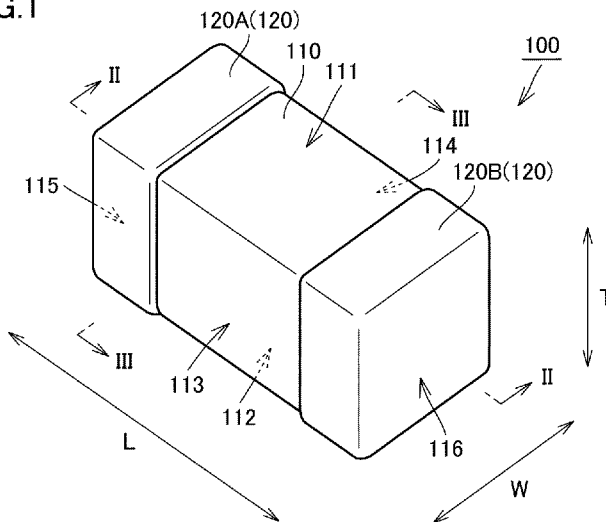
(74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所 (FUKAMI
PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪
市北区中之島三丁目 2 番 4 号 中之島フェス
ティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

(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,

(54) Title: MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ

FIG.1



(57) Abstract: A multilayer ceramic capacitor according to the present disclosure is provided with: an external electrode; and a laminate which comprises a plurality of stacked dielectric layers and a plurality of stacked internal electrode layers. The external electrode comprises a plating layer and a base electrode layer. The base electrode layer contains glass. The glass contains an alkaline earth metal. With respect to the base electrode layer, if the mass proportion of the alkaline earth metal in the glass present in the central part in the thickness direction is taken as 100, the mass proportion of the alkaline earth metal in the glass present in the vicinity of the plating layer-side surface is not less than 90 but less than 100.

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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示の積層セラミックコンデンサは、外部電極と、積層された複数の誘電体層及び複数の内部電極層を含む積層体とを備える。外部電極は、めっき層と、下地電極層とを含む。下地電極層は、ガラスを含む。ガラスは、アルカリ土類金属を含む。下地電極層は、厚み方向において、中央部に存在する前記ガラス中のアルカリ土類金属の質量割合を100としたとき、めっき層側の表面付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合が90以上100未満である。

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] 本開示は、積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 特許文献1に記載のように、積層セラミックコンデンサの外部電極は一般に、セラミック素体等の積層体の表面に形成された下地電極層と、下地電極層上に付与されためっき層とを含む。下地電極層は、緻密化のために、ガラスを含む導電性ペーストから形成される場合が多い。下地電極層に用いられるガラスは、外部電極の内部においてポアを埋めて緻密な膜を作ることに加えて、焼結過程での助剤として働くこと、焼付け後に素体と固着すること、及びガラス自体が化学的耐久性を持つことといった種々の要求特性を満たすように設計される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2021-019018号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 積層セラミックコンデンサは、外部電極の下地電極層がガラスを含む場合、はんだ爆ぜが生じ易い傾向にある。はんだ爆ぜは、例えば積層セラミックコンデンサを回路基板に装着し、はんだ付けで固定する際、はんだ付けの熱により、下地電極層に入り込んだ水分やめっき液が急速に蒸発し、外層のはんだが飛ぶ現象であり、短絡不良の発生するおそれがある。

[0005] 本開示の目的は、はんだ爆ぜが抑制された外部電極を備えた積層セラミックコンデンサを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示に基づく積層セラミックコンデンサは、外部電極と、積層された複

数の誘電体層及び複数の内部電極層を含む積層体とを備える。外部電極は、めっき層と、下地電極層とを含む。下地電極層は、ガラスを含む。ガラスは、アルカリ土類金属を含む。下地電極層は、厚み方向において、中央部に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合を100としたとき、めっき層側の表面付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合が90以上100未満である。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、はんだ爆ぜが抑制された外部電極を備える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

[0008] [図1]図1は、本開示の積層セラミックコンデンサの外観を示す斜視図である。

[図2]図2は、図1の積層セラミックコンデンサを―――線矢印方向から見た断面図である。

[図3]図3は、図1の積層セラミックコンデンサを―――線矢印方向から見た断面図である。

[図4]図4は、外部電極の層構成を示す断面図である。

[図5]図5は、下地電極層の微細構造を説明するための模式図である。

[図6]図6は、下地電極層の中央部、表面付近及び界面付近を説明するための断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の積層セラミックコンデンサについて図を参照して説明する。以下の各実施形態の説明においては、図中の同一又は相当部分には同一符号を付して、その説明は繰り返さない。

[0010] <積層セラミックコンデンサ>

積層セラミックコンデンサは、外部電極と、積層された複数の誘電体層と複数の内部電極層とを含む積層体とを備える。外部電極は、下地電極層側が積層体上に配置される。

- [0011] 図1は、本開示の積層セラミックコンデンサの外観を示す斜視図である。
- 図2は、図1の積層セラミックコンデンサを―――線矢印方向から見た断面図である。図3は、図1の積層セラミックコンデンサを―――線矢印方向から見た断面図である。
- [0012] 図1から図3に示すように、本開示の積層セラミックコンデンサ100は、積層体110と、外部電極120とを備える。図2及び図3に示すように、積層体110は、積層方向Tに沿って1層ずつ交互に積層された複数の誘電体層130及び複数の内部電極層140を含んでいる。積層体110は、積層方向に相対する第1の主面111及び第2の主面112と、積層方向に直交する幅方向に相対する第1の側面113及び第2の側面114と、積層方向及び幅方向に直交する長さ方向に相対する第1の端面115及び第2の端面116とを有する。積層体110は、内層部Cと第1の外層部X1と第2の外層部X2と、第1のサイドマージン部S1と第2のサイドマージン部S2と第1のエンドマージン部E1と第2のエンドマージン部E2とに区画される。
- [0013] 図1から図3に示すように、外部電極120は、積層体110の表面に設けられている。図2に示すように、外部電極120は、下地電極層121と、めっき層122とを含む。外部電極120は、第1の外部電極120Aと、第2の外部電極120Bとから構成されることができる。第1の外部電極120Aは、第1の端面115に設けられている。第2の外部電極120Bは、第2の端面116に設けられている。
- [0014] 第1の外部電極120Aは、第1の内部電極層140Aと電氣的に接続されるように積層体110の第1の端面115に形成され、第1の端面115から第1の主面111及び第2の主面112ならびに第1の側面及び第2の側面延びている。第2の外部電極120Bは、第2の内部電極層140Bと電氣的に接続されるように積層体110の第2の端面116に形成され、第2の端面116から第1の主面111及び第2の主面112ならびに第1の側面及び第2の側面に延びている。

- [0015] 図4に示すように、第1の外部電極120A（第2の外部電極120B）は、第1の下地電極層121A（第2の下地電極層121B）と、第1の下地電極層121A（第2の下地電極層121B）上に配置された第1の下側めっき層122B（第2の下側めっき層122D）と、第1の下側めっき層122B（第2の下側めっき層122D）上に配置された第1の上側めっき層122A（第2の上側めっき層122C）とを有する。
- [0016] 図5は、下地電極層121の微細構造を説明するための模式図である。図5に示すように、下地電極層121はガラス150を含む。下地電極層は、ガラス組成物を含む導電性ペーストの焼結体層であることができる。導電性ペーストについては後述する。
- [0017] ガラス150は、例えばホウケイ酸系ガラスを含むことができる。ホウケイ酸系ガラスは、ホウ素酸化物（ B_2O_3 ）及びケイ素酸化物（ SiO_2 ）を網目形成酸化物として含むガラスである。
- [0018] ガラス150は、アルカリ土類金属を含む。アルカリ土類金属は、例えばカルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）及びバリウム（Ba）からなる群から選択される少なくとも1種の元素を含むことができる。アルカリ土類金属は、マグネシウム（Mg）をさらに含んでもよい。アルカリ土類金属は、網目修飾酸化物（例えばCaO、SrO、BaO、MgO等）としてガラス150中に含まれることができる。
- [0019] 下地電極層121は、厚み方向（図4中、矢印T1方向）において、中央部に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合（以下、第1割合ともいう）を100としたとき、めっき層側の表面付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合（以下、第2割合ともいう）が90以上100未満である。第2割合が上記範囲である場合、はんだ爆ぜが抑制され易くなる傾向にある。ガラス中のアルカリ土類金属の質量割合は、ガラスの質量を基準としたときのガラスに含まれるアルカリ土類金属の質量の割合である。ガラス中のアルカリ土類金属の質量割合後述の実施例の欄において説明する方法にしたがって測定される。

[0020] 中央部及び表面付近について図6を参照しながら説明する。図6は、図4に示す下地電極層における点線で囲まれた領域Pの拡大断面図である。図6に示すように、下地電極層121を厚み方向に10等分した領域をめっき層側から順に領域1、2、・・・、10としたとき、領域1～2を表面付近、領域3～8を中央部という。

[0021] 積層セラミックコンデンサの外部電極を分析した結果、下地電極層において表層付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合は、中央部に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合より低い傾向にあることがわかった。めっき層を形成するめっき工程において、下地電極層が水やめっき液に触れることでガラス中のアルカリ土類金属がめっき液へ溶け出し、それに伴い他の成分も移動することでガラスの組成が変化したためであると推定される。その結果、表層付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合が低下し、ガラスが浸食され、水分やめっき液が下地電極層に入り込み易くなり、はんだ爆ぜが生じ易くなることが考えられる。本開示の積層セラミックコンデンサは、下地電極層が厚み方向において、中央部とめっき層側の表面付近とに存在するガラス中のアルカリ土類金属の含有量の差が小さいため、はんだ爆ぜが抑制され易くなる。はんだ爆ぜの抑制し易さの評価は、後述の実施例の欄において説明する方法に従って行われる。

[0022] 第1割合を100としたとき、第2割合は、はんだ爆ぜ抑制の観点から好ましくは96以上である。第2割合は、例えば98以下であってよい。

[0023] 下地電極層121は、はんだ爆ぜ抑制の観点から好ましくは領域6に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合を100としたとき、領域1に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合が90以上100未満である。

[0024] 下地電極層121は、厚み方向において、第1割合を100としたとき、積層体110側の表面付近（以下、界面付近ともいう）に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合（以下、第3割合ともいう）が105以上115以下であることができる。第3割合が上記範囲であることにより、後述

の積層体の強度の低下が抑制され易くなる傾向にある。界面付近は、上述の領域 9 ～ 10 である。

[0025] 積層セラミックコンデンサの外部電極を分析した結果、下地電極層において積層体との界面付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合は、中央部に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合より高い傾向にあることがわかった。積層体との界面付近に存在するガラスは、積層体に含まれるアルカリ土類金属が下地電極層へ拡散し易くなるためであると推測される。このため、下地電極層の厚み方向において、中央部と界面付近とに存在するガラス中のアルカリ土類金属の含有量の差が小さい外部電極は、積層体の強度の低下が抑制され易くなる傾向にあることが考えられる。積層体の強度の評価は、後述の実施例の欄において説明する方法に従って行われる。

[0026] 第 1 割合を 100 としたとき、第 3 割合は、積層体の強度低下制の観点から好ましくは 112 以下である。

[0027] ガラス 150 は、アルカリ金属をさらに含むことができる。アルカリ金属は、例えばリチウム (Li)、ナトリウム (Na) 及びカリウム (K) から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であることができる。アルカリ金属は、網目修飾酸化物 (例えば Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O) としてガラス 150 中に含まれることができる。

[0028] ガラス 150 は、上記以外の酸化物、例えば遷移金属元素酸化物、亜鉛酸化物 (ZnO)、アルミニウム酸化物 (Al_2O_3) 及びビスマス酸化物 (Bi_2O_3) 等の酸化物を含んでいてもよい。

[0029] ガラス 150 は、例えば銅酸化物 (CuO) 等の金属酸化物をさらに含んでいてもよい。

[0030] 下地電極層 121 は、銅 (Cu)、ニッケル (Ni) 及び Cu-Ni 合金からなる群から選択される少なくとも 1 種の導電性成分をさらに含むことができる。導電性成分は、導電性粉末であってよい。導電性成分は、ガラス 150 以外の領域 (以下、導電性領域ともいう) 151 に含まれることができる。

- [0031] 下地電極層 1 2 1 が後述の導電性ペーストから形成される場合、導電性領域 1 5 1 は、導電性ペーストに含まれる導電性粉末が焼結した金属焼結体を含んでいてよい。
- [0032] 下地電極層 1 2 1 の厚みは、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。下地電極層 1 2 1 の厚みは、以下のように測定する。まず、積層セラミックコンデンサ 1 0 0 を研磨し、幅方向 W に直交する断面を露出させる。露出させた断面をマイクロスコープで観察して測定する。測定位置は、積層方向 T の中央部とする。
- [0033] 下地電極層 1 2 1 は、第 1 の主面 1 1 1、第 2 の主面 1 1 2、第 1 の側面 1 1 3 及び第 2 の側面 1 1 4 上に形成される端部付近において厚みが薄くなり易く、めっき液の影響を受け易い。下地電極層 1 2 1 に含まれるガラスのアルカリ土類金属の含有量が上述の第 1 割合及び第 2 割合であることにより、厚みが薄くなり易い端部付近においてもはんだ爆ぜを抑制することができる。
- [0034] めっき層 1 2 2 は、例えばニッケル (Ni)、Cu、銀 (Ag)、金 (Au) 及び錫 (Sn) 又はこれらの金属を含む合金等を含むことができる。めっき層 1 2 2 は、異なる成分で複数層形成されていてもよい。めっき層 1 2 2 は、上側めっき層 (第 1 の上側めっき層 1 2 2 A 及び第 2 の上側めっき層 1 2 2 C を総称して上側めっき層ともいう) と、下側めっき層 (第 1 の下側めっき層 1 2 2 B 及び第 2 の下側めっき層 1 2 2 D を総称して下側めっき層ともいう) とから構成された 2 層構造であってよい。下側めっき層はそれぞれ、下地電極層上に配置され、積層セラミックコンデンサを実装する際に、下地電極層がはんだによって侵食されることを防止することができる。下側めっき層は、例えば Ni めっき層であってよい。上側めっき層は、下側めっき層上に配置される。上側めっき層は、例えば Sn めっき層であってよい。Sn めっき層は、Sn を含むはんだとの濡れ性がよいため、積層セラミックコンデンサを実装する際に、実装性を向上させることができる。
- [0035] 上側めっき層及び下側めっき層は、例えば $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下で

あってよく、好ましくは $5.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4.5\mu\text{m}$ 以下である。

[0036] 上側めっき層及び下側めっき層のそれぞれ厚さについては、以下のように測定する。まず、積層セラミックコンデンサ100をFIB装置により研磨し、幅方向Wに直交する断面を露出させる。露出させた断面をマイクロ스코プで観察して、上記の各々の厚さを測定する。測定位置は、積層方向Tの中央部とする。なお、上側めっき層の厚さについては、蛍光X線膜厚計を用いて測定してもよい。

[0037] 誘電体層130は、例えばBaTiO₃系のペロブスカイト型化合物を含む複数の結晶粒を有する。上記の誘電体材料としては、例えばBaTiO₃系のペロブスカイト型化合物の結晶格子中のBa²⁺の一部が、希土類元素のイオンであるRe³⁺により置換されたものが挙げられる。また、BaTiO₃系のペロブスカイト型化合物としては、BaTiO₃、ならびにBaTiO₃のBa²⁺及びTi⁴⁺の少なくとも一方が、Ca²⁺及びZr⁴⁺などの他のイオンにより置換されたものなどが挙げられる。

[0038] 内層部Cに含まれる複数の誘電体層130の各々の厚みは、 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお本明細書において、各層の厚さは、端面中央部の厚みである。

[0039] 複数の内部電極層140は、第1の外部電極120Aに接続された複数の第1の内部電極層140A、及び第2の外部電極120Bに接続された複数の第2の内部電極層140Bを含んでいる。図2に示すように、第1の内部電極層140Aは、誘電体層130を介して第2の内部電極層140Bと互に対向している対向電極部141Aと、対向電極部141Aから積層体110の第1の端面115までの引き出し電極部142Aとを備えている。第2の内部電極層140Bは、誘電体層130を介して第1の内部電極層140Aと互に対向している対向電極部141Bと、対向電極部141Bから積層体110の第2の端面116までの引き出し電極部142Bとを備えて

いる。

[0040] 第1の内部電極層140Aと第2の内部電極層140Bとが誘電体層130を介して互いに対向することにより、1つのコンデンサが形成される。積層セラミックコンデンサ100は、複数個のコンデンサが第1の外部電極120A及び第2の外部電極120Bを介して並列接続されたものと言える。

[0041] 内部電極層140を構成する導電性材料としては、Ni、Cu、Ag及びパラジウム(Pd)などから選ばれる少なくとも一種の金属又は当該金属を含む合金を用いることができる。内部電極層140は、共材と呼ばれる誘電体粒子をさらに含んでいてもよい。

[0042] 複数の内部電極層140の各々の厚さは、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。複数の内部電極層140の各々が誘電体層130を隙間なく覆っている被覆率は、50%以上95%以下であることが好ましい。

[0043] 内層部Cに含まれる誘電体層130及び内部電極層140の各々の厚みは、以下のように測定する。まず、積層セラミックコンデンサ100を研磨し、長さ方向Lに直交する断面を露出させる。露出させた断面を走査型電子顕微鏡で観察する。次に、露出させた断面の中心を通過する積層方向Tに沿った中心線、及びこの中心線から両側に等間隔に2本ずつ引いた線の合計5本の線上における誘電体層130及び内部電極層140の各々の厚みを測定する。誘電体層130の5つの測定値の平均値を、誘電体層130の厚みとする。内部電極層140の5つの測定値の平均値を、内部電極層140の厚みとする。

[0044] なお、露出させた断面を積層方向Tにおいて4等分する境界線上に位置する上部、中央部及び下部の各々において、上記5本の線上における誘電体層130及び内部電極層140の各々の厚みを測定し、誘電体層130の測定値の平均値を誘電体層130の厚みとし、内部電極層140の測定値の平均値を内部電極層140の厚みとしてもよい。

[0045] 第1の外層部X1及び第2の外層部X2はそれぞれ、積層体110の第1

の主面 1 1 1 と第 1 の主面 1 1 1 に最も近い内部電極層 1 4 0 との間、及び第 2 の主面 1 1 2 と第 2 の主面 1 1 2 に最も近い内部電極層 1 4 0 との間に配置されている。内層部 C は、それら 2 つの第 1 の外層部 X 1 及び第 2 の外層部 X 2 に挟まれた領域に配置されている。

[0046] 内層部 C は、第 1 の内部電極層 1 4 0 A の対向電極部 1 4 1 A 及び第 2 の内部電極層 1 4 0 B の対向電極部 1 4 1 B が積層方向 T に積層されていることにより静電容量を有している。第 1 の外層部 X 1 は、積層方向 T において内層部 C の第 1 の主面 1 1 1 側に位置する。第 2 の外層部 X 2 は、積層方向 T において内層部 C の第 2 の主面 1 1 2 側に位置している。

[0047] 第 1 のサイドマージン部 S 1 は、幅方向 W において内層部 C の第 1 の側面 1 1 3 側に位置する。第 2 のサイドマージン部 S 2 は、幅方向 W において内層部 C の第 2 の側面 1 1 4 側に位置する。第 1 のエンドマージン部 E 1 は、長さ方向 L において内層部 C の第 1 の端面 1 1 5 側に位置している。第 2 のエンドマージン部 E 2 は、長さ方向 L において内層部 C の第 2 の端面 1 1 6 側に位置している。

[0048] 第 1 のサイドマージン部 S 1 の幅方向 W の寸法、第 2 のサイドマージン部 S 2 の幅方向 W の寸法、第 1 のエンドマージン部 E 1 の長さ方向 L の寸法、及び第 2 のエンドマージン部 E 2 の長さ方向 L の寸法の各々は、積層セラミックコンデンサ 1 0 0 を小型化するという観点から、積層セラミックコンデンサ 1 0 0 の絶縁抵抗が低下しない程度に小さくすることが好ましい。

[0049] 積層セラミックコンデンサ 1 0 0 は、長さ方向 L の寸法が 2. 0 mm 以下であり、幅方向 W の寸法が 1. 25 mm 以下であり、積層方向 T の寸法が 1. 25 mm 以下である。積層セラミックコンデンサ 1 0 0 の外形寸法は、積層セラミックコンデンサ 1 0 0 を光学顕微鏡によって観察することにより測定することができる。

[0050] 積層セラミックコンデンサ 1 0 0 を製造する際には、まず、セラミックスラリーが調製される。具体的には、セラミックス粉末、バインダ及び溶剤などが所定の配合比率で混合され、これによりセラミックスラリーが形成され

る。

[0051] 次に、セラミックグリーンシートが形成される。具体的には、セラミックスラリーがキャリアフィルム上においてダイコータ、グラビアコータ、又は、マイクログラビアコータなどを用いてシート状に成形されることにより、セラミックグリーンシートが形成される。

[0052] 次に、マザーシートが形成される。具体的には、セラミックグリーンシートに導電性ペーストが所定のパターンを有するようにスクリーン印刷法又はグラビア印刷法などを用いて印刷されることにより、セラミックグリーンシート上に所定の導電パターンが設けられたマザーシートが形成される。

[0053] なお、マザーシートとしては、導電パターンを有するマザーシートの他に、導電パターンが形成されていないセラミックグリーンシートも準備される。

[0054] 次に、マザーシートが積層される。具体的には、第1の外層部X1を構成する、導電パターンが形成されていないマザーシートが所定枚数積層され、その上に、内層部Cを構成する、導電パターンが形成された複数のマザーシートが順次積層され、その上に、第2の外層部X2を構成する、導電パターンが形成されていないマザーシートが所定枚数積層されることにより、マザーシート群が構成される。

[0055] 次に、マザーシート群が圧着される。静水圧プレス又は剛体プレスによってマザーシート群が積層方向に沿って加圧されて圧着されることにより、マザー積層体が形成される。

[0056] 次に、マザー積層体が分断される。具体的には、押し切り又はダイシングによってマザー積層体がマトリックス状に分断され、複数の未焼成積層体に個片化される。

[0057] 次に、未焼成積層体がバレル研磨される。具体的には、未焼成積層体が、セラミック材料よりも硬度の高いメディアボールとともにバレルと呼ばれる小箱内に封入され、当該バレルを回転させることにより、未焼成積層体の角部及び稜線部に曲面状の丸みもたされる。

[0058] 次に、未焼成積層体が焼成される。具体的には、未焼成積層体が所定の温度に加熱され、これにより誘電体セラミックス材料が焼成される。焼成温度は、誘電体セラミックス材料の種類に応じて適宜設定され、例えば、 900°C 以上 1300°C 以下の範囲内で設定される。

[0059] 次に、積層体の表面に下地電極層が形成される。具体的には、下地電極層121が、各種の薄膜形成法、各種の印刷法又はディップ法などにより形成される。例えば、ディップ法により下地電極層を形成する場合、積層体の第1の端面及び第2の端面に導電性ペーストを塗布した後、乾燥し、導電性ペーストを焼き付ける。焼付け温度は、例えば 700°C 以上 800°C 以下の範囲内で設定される。下地電極層は、導電性ペーストの焼結体層であることができる。

[0060] 導電性ペーストは、ガラス組成物、導電性成分及び有機成分を含むことができる。ガラス組成物は粉末状態であってよい。有機成分は、例えばビヒクル及び添加剤等を含む。ビヒクルは、例えば樹脂及び有機溶剤等を含む。添加剤は、例えば分散剤及びレオロジーコントロール剤等を含む。導電性ペーストの有機材料として通常用いられる材料の中から適宜選択することができる。

[0061] 導電性ペーストに含まれるガラス組成物は、組成を質量割合で表したとき、 Li_2O を0～2質量%、 Na_2O を0～8質量%、 CaO を1～8質量%、 SrO を0～8質量%、 BaO を20～60質量%、 B_2O_3 を16～28質量%、 SiO_2 を5～12質量%、 Al_2O_3 を12～20質量%、 TiO_2 を0～4.0質量%、 CuO を0～5.0質量%の範囲で合計が100質量%となるように含むことができる。

[0062] 導電性ペーストに含まれるガラス組成物は、組成を質量割合で表したとき、はんだ爆ぜ抑制の観点から好ましくは Li_2O を0～2質量%、 Na_2O を0～8質量%、 CaO を1～8質量%、 SrO を0～8質量%、 BaO を20～50質量%、 B_2O_3 を19～28質量%、 SiO_2 を5～12質量%、 Al_2O_3 を12～20質量%、 TiO_2 を2.5～4.0質量%、 CuO を0～

5. 0質量%の範囲で合計が100質量%となるように含むことができる。

[0063] 導電性ペーストに含まれるガラス組成物が Li_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 BaO 及び B_2O_3 を含む場合、はんだ爆ぜ及び積層体の強度低下の抑制の観点から好ましくは、 B_2O_3 に対する Li_2O 、 Na_2O 、 CaO 及び BaO の合計の質量比（B比率ともいう）が1.17～2.61である。

[0064] 次に、めっき処理により下地電極層を覆うように下側めっき層及び上側めっき層が順次電解めっきにより形成される。めっき層は、バレル電気めっき装置を用いた電解めっきにより形成されてよい。めっき処理前に、下地電極層に表面処理、例えばサンドブラスト、撥水処理等を行ってもよい。上記各電極が形成されることにより、外部電極が構成される。

[0065] 上記の一連の工程を経ることにより、本開示の積層セラミックコンデンサ100が製造される。

実施例

[0066] 以下、実施例により本開示をさらに詳細に説明する。例中の「%」及び「部」は、特記のない限り、質量%及び質量部である。

[0067] [ガラス中のアルカリ土類金属の質量割合の測定]

実施例及び比較例で作製した積層セラミックコンデンサの外部電極の断面を、高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）により観察を行った。下地電極層の表面付近、中央部及び界面付近に存在するガラスについてそれぞれ10点、HRTEM付属のエネルギー分散型X線分析（EDX）を行い、中央部に対する表面付近及び界面付近のガラス中のアルカリ土類金属の質量割合の比率の平均を求めた。

[0068] [はんだ爆ぜの評価]

実施例及び比較例で作製した積層セラミックコンデンサをそれぞれ35個準備した。準備したセラミックコンデンサを温度300℃に加熱する処理を2回行った。積層セラミックコンデンサの外部電極を光学顕微鏡を用いて観察し、はんだ爆ぜが生じた個数をカウントした。表1に示す評価結果は以下の評価基準とした。

0個：A

1～2個：B

3個以上：C

[0069] [積層体の強度の評価]

実施例及び比較例で作製した積層セラミックコンデンサをそれぞれ35個準備した。JISC60068-2-21 耐プリント基板曲げ性の試験方法に従い、準備した積層セラミックコンデンサを1.5mmまでたわませ、試験後にクラックの発生した個数を調べた。表1に示す評価結果は、以下の評価基準とした。

0個：G

1個以上：NG

[0070] <実施例1～6、比較例1及び2>

表1に示す組成のガラス組成物と、有機成分とを混合して導電性ペーストを作製した。作製した導電性ペーストを、積層された複数の誘電体層と複数の内部電極層とを含む積層体の第1の端面及び第2の端面に塗布し、乾燥させた後、焼き付けを行った。外部電極の表面に研磨処理（サンドブラスト、撥水処理）を施した後、Niめっき層を形成し、さらにSnめっき層を形成し、積層セラミックコンデンサを作製した。結果を表1に示す。

[0071]

[表1]

	ガラス組成物の組成	B比率	第2割合/ 第1割合	第3割合/ 第1割合	はんだ爆ぜの 評価結果	積層体の 強度
実施例 1	組成 1 (Li_2O , Na_2O , CuO は含まない)	3.67	90	115	B	G
実施例 2	組成 2 (Li_2O , Na_2O , CuO を含む)	1.17	96	112	A	G
実施例 3	組成 2 (Li_2O , Na_2O , CuO を含む)	1.71	95	112	B	G
実施例 4	組成 2 (Li_2O , Na_2O , CuO を含まない)	2.35	94	110	B	G
実施例 5	組成 2 (Li_2O , Na_2O を含まない)	2.61	98	108	A	G
実施例 6	組成 2 (Li_2O , Na_2O を含まない)	2.75	98	105	A	G
比較例 1	組成 1 において、 Li_2O , Na_2O , TiO_2 , CuO を含ま ず、 ZnO を含み、 Al_2O_3 の範囲 を満たさない。	3.57	80	128	C	NG
比較例 2	組成 1 において、 Na_2O , ZnO を 含まず、 Al_2O_3 及び CuO の範囲 を満たさない。	3.00	87	116	C	NG

[0072] 表中、組成 1 及び組成 2 は以下の組成を有する。

[組成 1]

Li_2O を 0～2 質量%、 Na_2O を 0～8 質量%、 CaO を 1～8 質量%、 SrO を 0～8 質量%、 BaO を 20～60 質量%、 B_2O_3 を 16～28 質量%、 SiO_2 を 5～12 質量%、 Al_2O_3 を 12～20 質量%、 TiO_2 を 2.5～4.0 質量%、 CuO を 0～5.0 質量% の範囲で合計が 100 質量% となるように含む。

[組成 2]

Li_2O を 0～2 質量%、 Na_2O を 0～8 質量%、 CaO を 1～8 質量%、 SrO を 0～8 質量%、 BaO を 20～50 質量%、 B_2O_3 を 19～28 質量%、 SiO_2 を 5～12 質量%、 Al_2O_3 を 12～20 質量%、 TiO_2 を 2.5～4.0 質量%、 CuO を 0～5.0 質量% の範囲で合計が 100 質量% となるように含む。

- [0073] 表 1 に示すように、本開示に従う実施例 1 ～ 6 で、比較例 1 及び 2 に比べはんだ爆ぜの評価結果が良好であった。本開示によれば、はんだ爆ぜが抑制された外部電極が提供されることが分かる。また、実施例 1 ～ 6 では、比較例 1 及び 2 に比べ積層体の強度低下が見られなかった。
- [0074] 上述した実施形態の説明において、組み合わせ可能な構成を相互に組み合わせてもよい。
- [0075] 今回開示された実施形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。
- [0076] 上述した複数の例示的な実施形態は、以下の態様の具体例であることが当業者により理解される。
- [0077] (第 1 項) 本開示の積層セラミックコンデンサは、外部電極と、積層された複数の誘電体層及び複数の内部電極層を含む積層体とを備える。外部電極は、めっき層と、下地電極層とを含む。下地電極層は、ガラスを含む。ガラスは、アルカリ土類金属を含む。下地電極層は、厚み方向において、中央部に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合を 100 としたとき、めっき層側の表面付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合が 90 以上 100 未満である。
- [0078] (第 2 項) 第 1 項の積層セラミックコンデンサの下地電極層は、めっき層側の表面付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合が 96 以上 98 以下である。
- [0079] (第 3 項) 第 1 項又は第 2 項の積層セラミックコンデンサは、ガラスがホウケイ酸系ガラスを含む。
- [0080] (第 4 項) 第 3 項に記載の積層セラミックコンデンサは、ガラスがアルカリ金属をさらに含む。
- [0081] (第 5 項) 第 3 項又は第 4 項に記載の積層セラミックコンデンサは、ガラスが銅酸化物をさらに含む。

- [0082] (第6項) 第1項～第5項のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサは、下地電極層が、銅、ニッケル及び銅－ニッケル合金からなる群から選択される少なくとも1種の導電性成分をさらに含む。
- [0083] (第7項) 第1項～第6項のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサは、下地電極層が、厚み方向において、中央部に存在するガラス中のアルカリ土類金属の質量割合を100としたとき、積層体側の表面付近に存在するガラス中のアルカリ土類金属の割合が105以上115以下である。
- [0084] (第8項) 第1項～第7項のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサは、下地電極層が、ガラス組成物を含む導電性ペーストの焼結体層である。ガラス組成物は、 Li_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 BaO 及び B_2O_3 を含む。ガラス組成物中の B_2O_3 に対する Li_2O 、 Na_2O 、 CaO 及び BaO の合計の質量比は、1.17～2.61である。

符号の説明

- [0085] 100 積層セラミックコンデンサ、110 積層体、111 第1の主面、112 第2の主面、113 第1の側面、114 第2の側面、115 第1の端面、116 第2の端面、120 外部電極、120A 第1の外部電極、120B 第2の外部電極、121 下地電極層、121A 第1の下地電極層、121B 第2の下地電極層、122 めっき層、122A 第1の上側めっき層、122B 第1の下側めっき層、122C 第2の上側めっき層、122D 第2の下側めっき層、130 誘電体層、140 内部電極層、140A 第1の内部電極層、140B 第2の内部電極層、141A、141B 対向電極部、142A、142B 引き出し電極部、150 ガラス、151 導電性領域、C 内層部、X1 第1の外層部、X2 第2の外層部、S1 第1のサイドマージン部、S2 第2のサイドマージン部、E1 第1のエンドマージン部、E2 第2のエンドマージン部、T 積層方向、W 幅方向、L 長さ方向、T1 厚み方向。

請求の範囲

- [請求項1] 外部電極と、積層された複数の誘電体層及び複数の内部電極層を含む積層体とを備える積層セラミックコンデンサであって、
前記外部電極は、めっき層と、下地電極層とを含み、
前記下地電極層は、ガラスを含み、
前記ガラスは、アルカリ土類金属を含み、
前記下地電極層は、厚み方向において、中央部に存在する前記ガラス中の前記アルカリ土類金属の質量割合を100としたとき、前記めっき層側の表面付近に存在する前記ガラス中の前記アルカリ土類金属の質量割合が90以上100未満である、積層セラミックコンデンサ。
- [請求項2] 前記下地電極層は、前記めっき層側の表面付近に存在する前記ガラス中の前記アルカリ土類金属の質量割合は、96以上98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3] 前記ガラスは、ホウケイ酸系ガラスを含む、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] 前記ガラスは、アルカリ金属をさらに含む、請求項3に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項5] 前記ガラスは、銅酸化物をさらに含む、請求項3又は4に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項6] 前記下地電極層は、銅、ニッケル及び銅－ニッケル合金からなる群から選択される少なくとも1種の導電性成分をさらに含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項7] 前記下地電極層は、厚み方向において、中央部に存在する前記ガラス中の前記アルカリ土類金属の質量割合を100としたとき、前記積層体側の表面付近に存在する前記ガラス中の前記アルカリ土類金属の割合が105以上115以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。

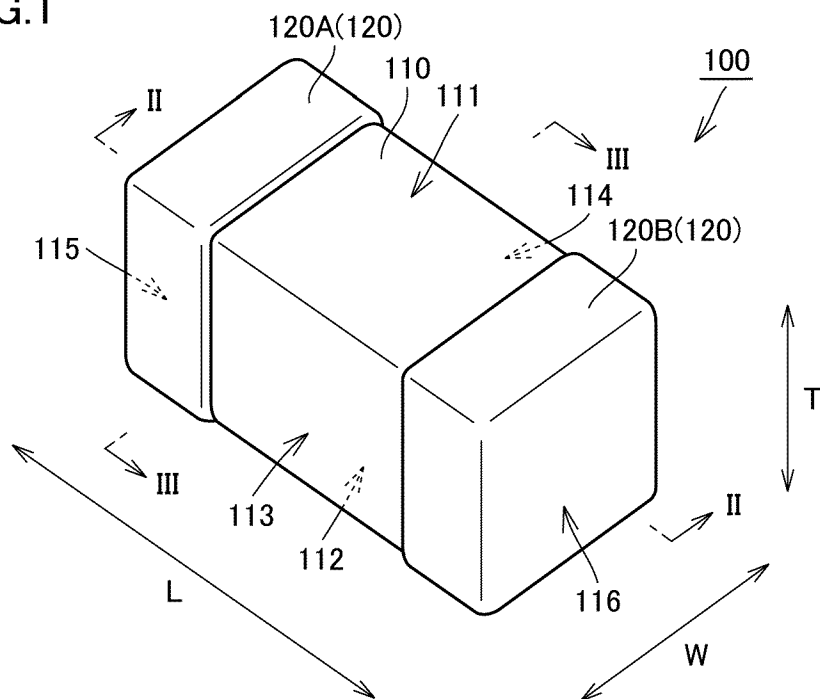
[請求項8] 前記下地電極層は、ガラス組成物を含む導電性ペーストの焼結体層であり、

前記ガラス組成物が、 Li_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 BaO 及び B_2O_3 を含み、

前記ガラス組成物中の B_2O_3 に対する Li_2O 、 Na_2O 、 CaO 及び BaO の合計の質量比が、 $1.17 \sim 2.61$ である、請求項1～7のいずれか一項に記載の積層セラミックコンデンサ。

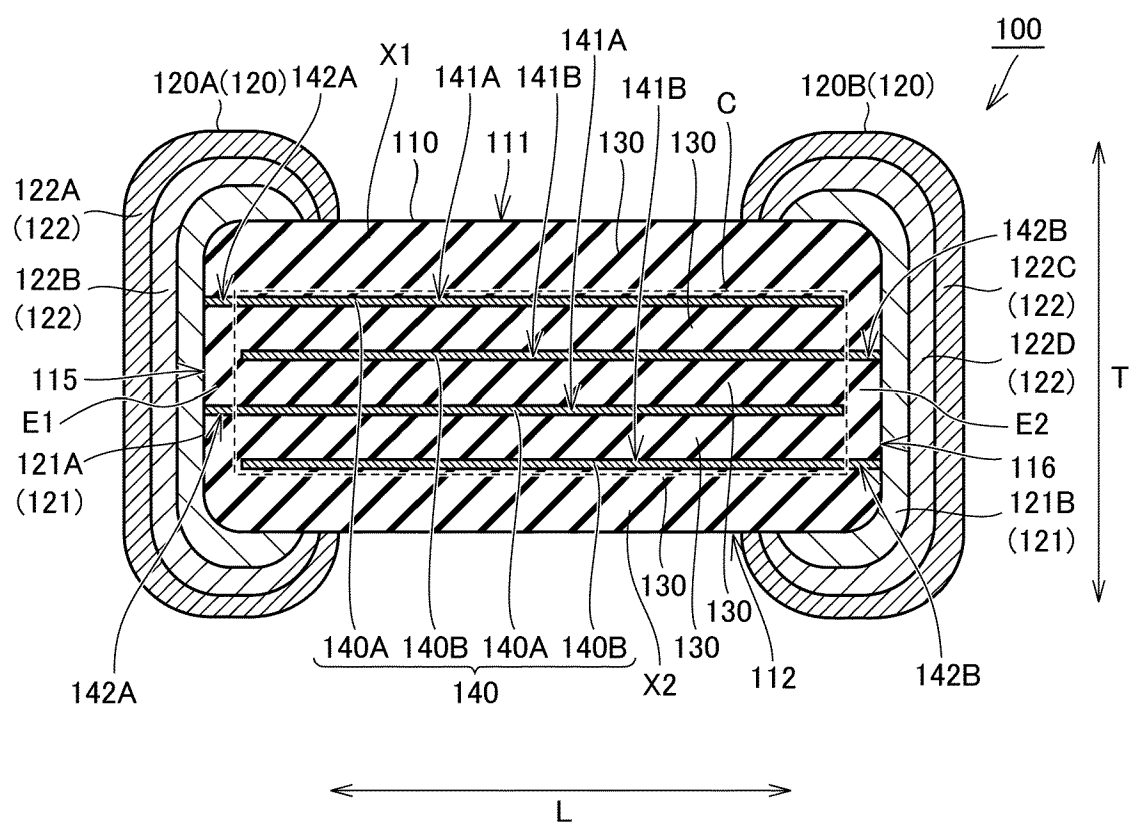
[図1]

FIG.1



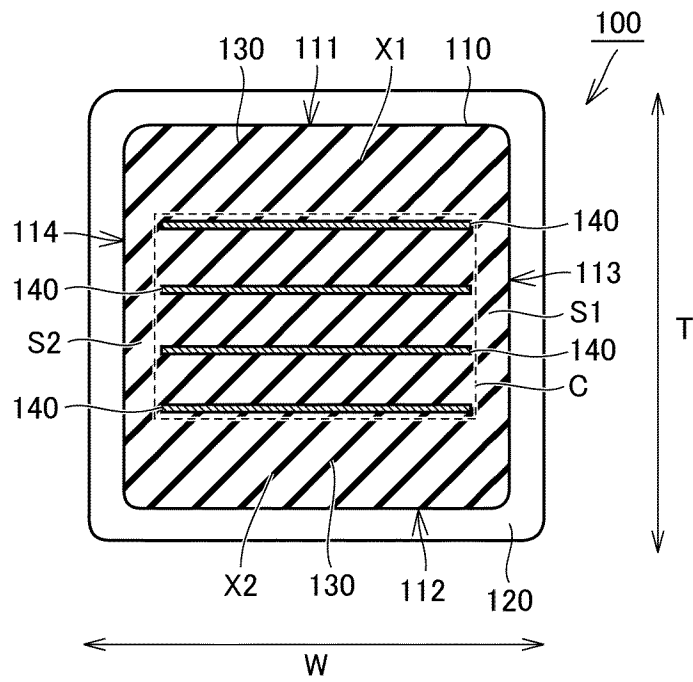
[図2]

FIG.2



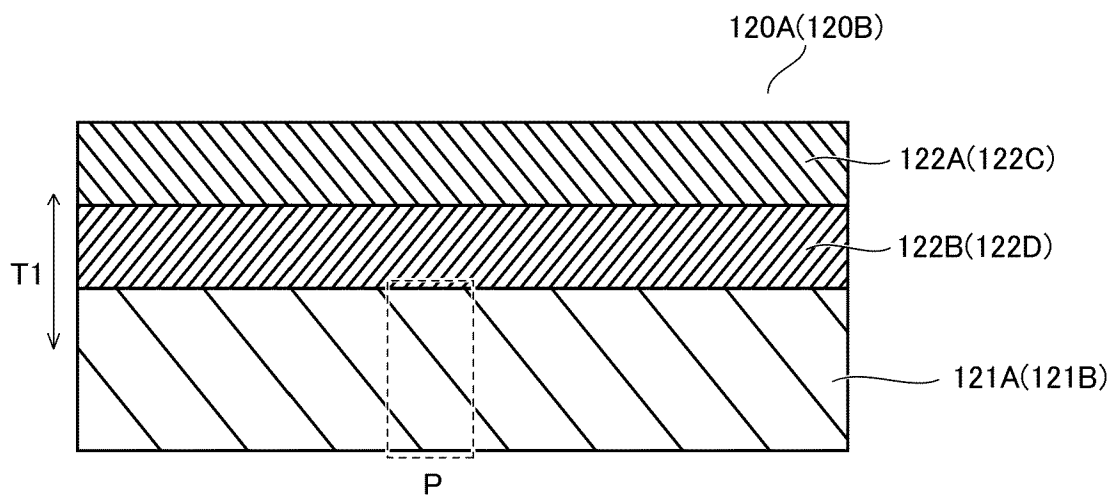
[図3]

FIG.3



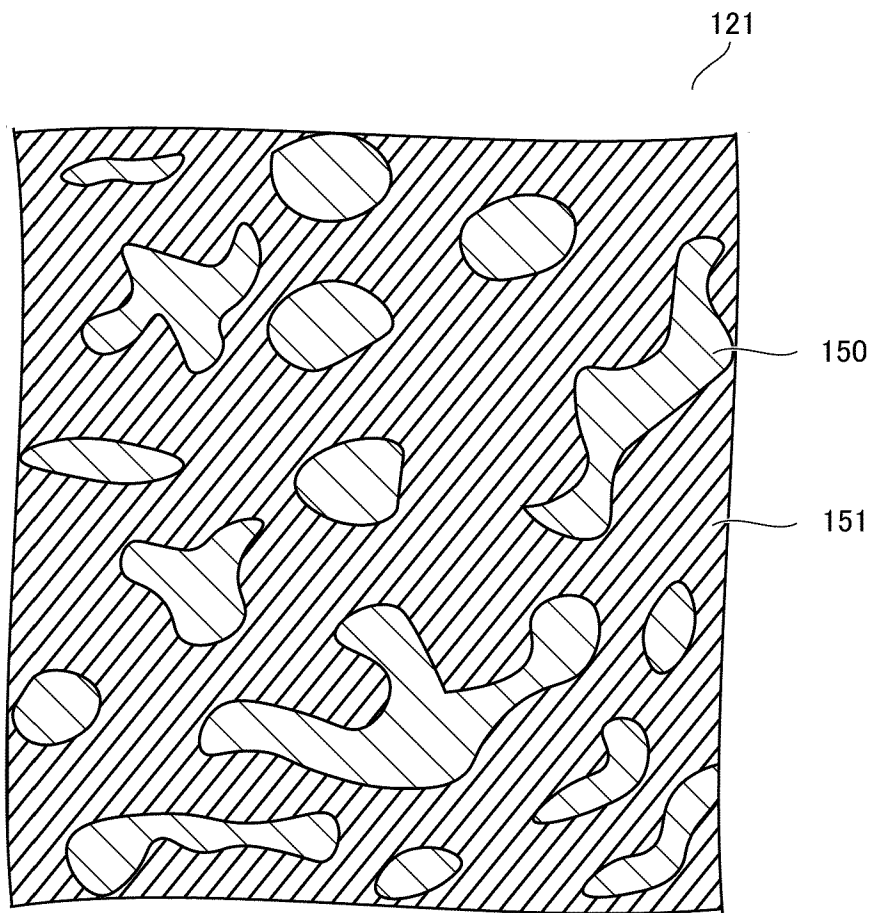
[図4]

FIG.4



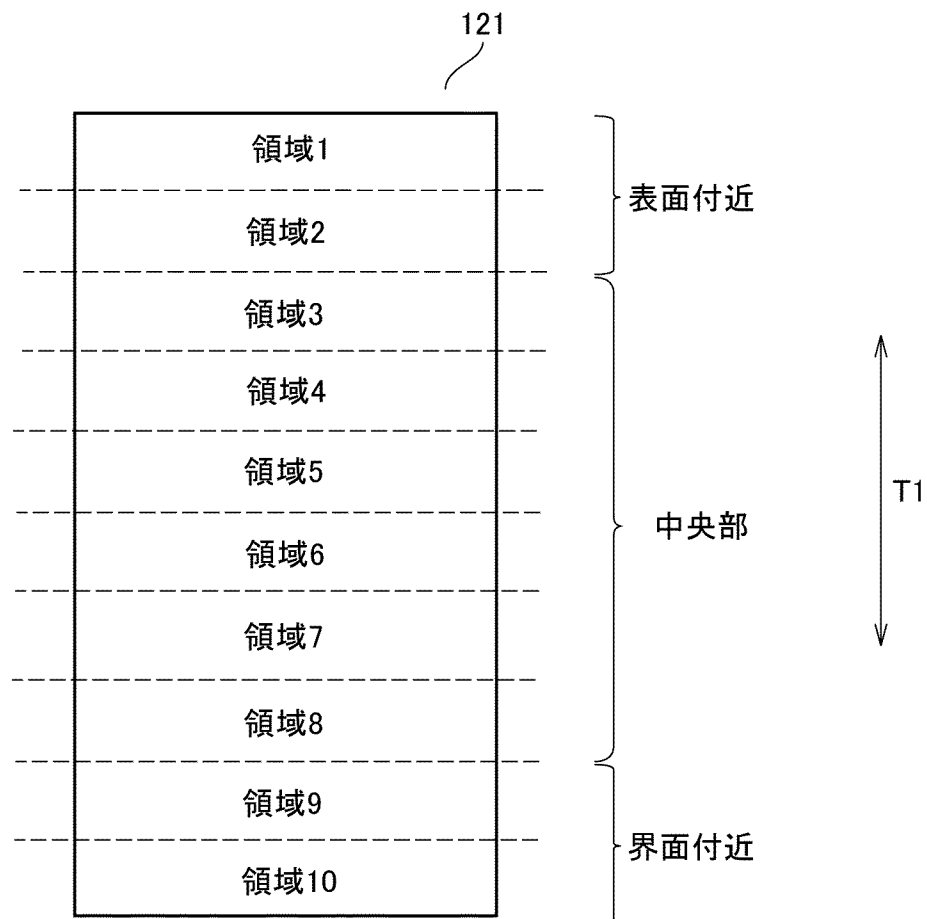
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021452

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

FI: H01G4/30 201F; H01G4/30 201G; H01G4/30 513; H01G4/30 516

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 2007-103845 A (SHOEI CHEMICAL IND CO.) 19 April 2007 (2007-04-19) paragraphs [0014]-[0041], table 1	1-8
A	JP 2008-218022 A (MITSUBOSHI BELTING LTD.) 18 September 2008 (2008-09-18) paragraphs [0010]-[0109]	1-8
A	WO 2020/040138 A1 (SHOEI CHEMICAL IND CO.) 27 February 2020 (2020-02-27) paragraphs [0006]-[0112]	1-8



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

19 August 2024

Date of mailing of the international search report

27 August 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/JP2024/021452

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-103845	A	19 April 2007	(Family: none)	
JP	2008-218022	A	18 September 2008	(Family: none)	
WO	2020/040138	A1	27 February 2020	CN	112602158 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 201F; H01G4/30 201G; H01G4/30 513; H01G4/30 516

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 2007-103845 A（昭栄化学工業株式会社）19.04.2007（2007 - 04 - 19） 段落 [0014] - [0041], 表1	1-8
A	JP 2008-218022 A（三ツ星ベルト株式会社）18.09.2008（2008 - 09 - 18） 段落 [0010] - [0109]	1-8
A	WO 2020/040138 A1（昭栄化学工業株式会社）27.02.2020（2020 - 02 - 27） 段落 [0006] - [0112]	1-8

☐ 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

“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

19.08.2024

国際調査報告の発送日

27.08.2024

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/JP2024/021452

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2007-103845	A	19.04.2007	(ファミリーなし)			
JP	2008-218022	A	18.09.2008	(ファミリーなし)			
WO	2020/040138	A1	27.02.2020	CN	112602158	A	