



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월09일
 (11) 등록번호 10-1674583
 (24) 등록일자 2016년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01G 4/12 (2006.01) H01G 4/012 (2006.01)
 H01G 4/224 (2006.01) H01G 4/248 (2006.01)
 H01G 4/30 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 H01G 4/1209 (2013.01)
 H01G 4/012 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-7024779
 (22) 출원일자(국제) 2014년03월14일
 심사청구일자 2015년09월10일
 (85) 번역문제출일자 2015년09월10일
 (65) 공개번호 10-2015-0119153
 (43) 공개일자 2015년10월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/056854
 (87) 국제공개번호 WO 2014/148373
 국제공개일자 2014년09월25일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2013-056670 2013년03월19일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007157769 A
 JP2001230146 A
 JP평성04288809 A

(73) 특허권자
 가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼
 일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시쿄타리 1쵸메 10반 1고
 (72) 발명자
 와다, 히로유키
 일본 6178555 교토후 나가오카쿄시 히가시쿄타리 1쵸메 10-1 가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 내
 시마다, 코헤이
 일본 6178555 교토후 나가오카쿄시 히가시쿄타리 1쵸메 10-1 가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 박충범

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 전한철

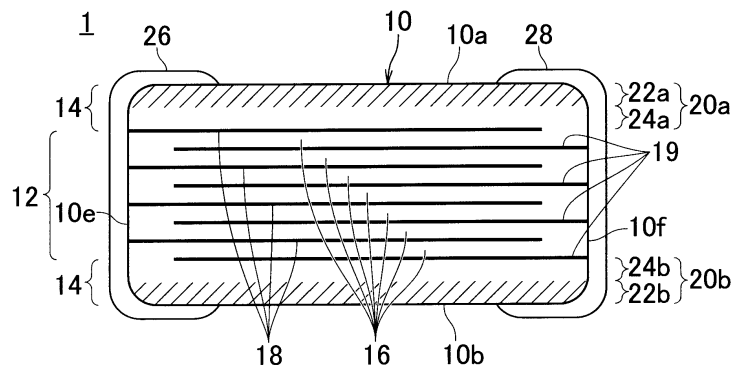
(54) 발명의 명칭 **적층 세라믹 콘덴서**

(57) 요약

본 발명의 과제는 전기 특성이나 신뢰성을 확보하면서, 유기산에의 용출이 억제된 구조를 갖는 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것이다. 적층 세라믹 콘덴서(1)는 복수의 내층용 세라믹층(16)과 복수의 내층용 세라믹층(16)끼리의 계면에 배치된 복수의 내부 전극(18, 19)으로 구성되는 내층부(12)와 내층부(12)를 사이에 두도록 상하에

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



배치된 외층용 세라믹층(20a, 20b)으로 구성되는 외층부(14)를 구비한 세라믹 본체(10)를 포함한다. 내층용 세라믹층(16) 및 외층부(14)는 ABO_3 (여기서 A는 Ba, Sr, Ca의 1종 이상을 포함하고, B는 Ti, Zr, Hf의 1종 이상을 포함하고, O는 산소)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 한다. 내층용 세라믹층(16)에 포함된 희토류 원소 농도(C_R)와, 외층부(14)의 적어도 최표면을 포함하는 최외층부의 희토류 원소 농도(C_r)를 비교했을 때, $C_R > C_r$ ($C_r = 0$ 을 포함함)이다.

(52) CPC특허분류

H01G 4/1227 (2013.01)

H01G 4/1245 (2013.01)

H01G 4/224 (2013.01)

H01G 4/248 (2013.01)

H01G 4/30 (2013.01)

(72) 발명자

다카기, 켄지

일본 6178555 교토후 나가오까쵸시 히가시꼬따리
1쵸메 10-1 가부시키키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 내

료가, 토모미

일본 6178555 교토후 나가오까쵸시 히가시꼬따리
1쵸메 10-1 가부시키키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 내

히라타, 토모타카

일본 6178555 교토후 나가오까쵸시 히가시꼬따리
1쵸메 10-1 가부시키키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 내

니시무라, 히토시

일본 6178555 교토후 나가오까쵸시 히가시꼬따리
1쵸메 10-1 가부시키키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 내

아와타, 히로키

일본 6178555 교토후 나가오까쵸시 히가시꼬따리
1쵸메 10-1 가부시키키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 내

우노, 수이

일본 6178555 교토후 나가오까쵸시 히가시꼬따리
1쵸메 10-1 가부시키키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

적층된 복수의 내층용 세라믹층과, 상기 내층용 세라믹층끼리의 계면 중 복수의 계면에 배치된 복수의 내부 전극을 갖는 내층부와,

상기 내층부에 대해 사이에 두도록 상하에 배치한 외층용 세라믹층으로 구성되는 외층부를 구비한 세라믹 본체와,

상기 세라믹 본체의 외표면에 형성되고, 또한 상기 내부 전극에 전기적으로 접속되는 외부 전극을 포함하는 적층 세라믹 콘덴서로서,

상기 내층용 세라믹층은, ABO_3 (여기서 A는 Ba, Sr, Ca 중 1종 이상을 포함하고, B는 Ti, Zr, Hf 중 1종 이상을 포함하고, O는 산소임)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 하고, 또한 희토류 원소를 함유하고,

적어도 1개의 상기 외층부 중, 그 외층부의 적어도 최표면을 포함하는 최외층부는, $A'B'O_3$ (여기서 A'는 Ba, Sr, Ca 중 1종 이상을 포함하고, B'는 Ti, Zr, Hf 중 1종 이상을 포함하고, O는 산소임)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 하고, 또한 희토류 원소를 함유하고,

상기 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)와, 상기 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_r)를 비교했을 때, $C_R > C_r$ ($C_r=0$ 을 포함함)이며,

상기 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)가, 상기 내층용 세라믹층의 ABO_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대해, 0.3몰부 이상이고, 또한, 상기 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_r)가, 상기 최외층부의 $A'B'O_3$ 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대해, 0.3몰부 미만인 것을 특징으로 하는, 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 2

적층된 복수의 내층용 세라믹층과, 상기 내층용 세라믹층끼리의 계면 중 복수의 계면에 배치된 복수의 내부 전극을 갖는 내층부와,

상기 내층부에 대해 사이에 두도록 상하에 배치한 외층용 세라믹층으로 구성되는 외층부를 구비한 세라믹 본체와,

상기 세라믹 본체의 외표면에 형성되고, 또한 상기 내부 전극에 전기적으로 접속되는 외부 전극을 포함하는 적층 세라믹 콘덴서로서,

상기 내층용 세라믹층은, ABO_3 (여기서 A는 Ba, Sr, Ca 중 1종 이상을 포함하고, B는 Ti, Zr, Hf 중 1종 이상을 포함하고, O는 산소임)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 하고, 또한 희토류 원소 및 Mn을 함유하고,

적어도 1개의 상기 외층부 중, 그 외층부의 적어도 최표면을 포함하는 최외층부는, $A'B'O_3$ (여기서 A'는 Ba, Sr, Ca 중 1종 이상을 포함하고, B'는 Ti, Zr, Hf 중 1종 이상을 포함하고, O는 산소임)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 하고, 또한 희토류 원소 및 Mn을 함유하고,

상기 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)와, 상기 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_r)를 비교했을 때, $C_R > C_r$ ($C_r=0$ 을 포함함)이며,

상기 내층용 세라믹층에 포함되는 Mn 농도(C_M)와, 상기 최외층부에 포함되는 Mn 농도(C_m)를 비교했을 때,

$C_M > C_m$ ($C_m=0$ 을 포함함)인 것을 특징으로 하는, 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 3

적층된 복수의 내층용 세라믹층과, 상기 내층용 세라믹층끼리의 계면 중 복수의 계면에 배치된 복수의 내부 전극을 갖는 내층부와,

상기 내층부에 대해 사이에 두도록 상하에 배치한 외층용 세라믹층으로 구성되는 외층부를 구비한 세라믹 본체와,

상기 세라믹 본체의 외표면에 형성되고, 또한 상기 내부 전극에 전기적으로 접속되는 외부 전극을 포함하는 적층 세라믹 콘덴서로서,

상기 내층용 세라믹층은, ABO_3 (여기서 A는 Ba, Sr, Ca 중 1종 이상을 포함하고, B는 Ti, Zr, Hf 중 1종 이상을 포함하고, O는 산소임)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 하고, 또한 희토류 원소 및 Mn을 함유하고,

적어도 1개의 상기 외층부 중, 그 외층부의 적어도 최표면을 포함하는 최외층부는, $A'B'O_3$ (여기서 A'는 Ba, Sr, Ca 중 1종 이상을 포함하고, B'는 Ti, Zr, Hf 중 1종 이상을 포함하고, O는 산소임)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 하고, 또한 희토류 원소 및 Mn을 함유하고,

상기 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)와, 상기 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_r)를 비교했을 때, $C_R > C_r$ ($C_r=0$ 을 포함함)이며,

상기 내층용 세라믹층에 포함되는 Mn 농도(C_M)와, 상기 최외층부에 포함되는 Mn 농도(C_m)를 비교했을 때, $C_M > C_m$ ($C_m=0$ 을 포함함)이며,

중간 세라믹층이 상기 내층용 세라믹층과 상기 최외층부 사이에 배치되고, 상기 중간 세라믹층은 상기 최외층부와 조성이 다른 것을 특징으로 하는, 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유전체 세라믹을 사용한 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 일반적으로, 적층 세라믹 콘덴서는, 세라믹 본체와 외부 전극을 구비하고 있다. 세라믹 본체는, 서로 대향하는 2개의 주면과, 서로 대향하는 2개의 측면과, 서로 대향하는 2개의 단부면을 갖고 있다. 외부 전극은, 세라믹 본체의 2개의 단부면에 각각 형성되어 있다.

[0003] 세라믹 본체는, 내층부와 외층부를 포함하는 적층체이다. 내층부는, 복수의 내층용 세라믹층과, 복수의 내층용 세라믹층끼리의 계면에 배치된 복수의 내부 전극으로 구성되어 있다. 외층부는, 내층부를 사이에 두도록 상하에 배치된 복수의 외층용 세라믹층으로 구성된다. 그리고, 내부 전극은, 외부 전극에 전기적으로 접속되어 있다.

[0004] 이들 적층 세라믹 콘덴서에 있어서는, 세라믹층의 박층 다층화가 진전되는 데 수반하여, 용량 온도 특성의 안정화와 절연 저항의 고온 부하 수명을 장기간 보증하기 위해 희토류 원소를 첨가하도록 되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-081351호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 희토류 원소는 세라믹의 입계 또는 편석상에 농축되기 쉬운 경향이 있고, 이와 같은 희토류 원소는 수용성 플럭스 중에 용출되기 쉬우므로, 수용성 플럭스 중의 내용출성을 저하시켜 버린다고 하는 문제가 있었다.

[0007] 이로 인해, 이와 같은 적층 세라믹 콘덴서를 실장할 때, 납땜에 사용되는 수용성 플럭스 중에 포함되는 유기산에 세라믹 성분이 용출되는 경우가 있다. 세라믹 본체는, 선 열팽창 계수가 다른 내부 전극(금속)과 세라믹으로 구성되어 있으므로, 잔류 응력이 생기고 있다. 외층부는, 내부 전극을 면으로 보유 지지하게 되므로, 각 내층용 세라믹층 상의 세라믹 본체의 양측면측에 있어서의 내부 전극이 형성되어 있지 않은 부분보다도 상대적으로 강한 잔류 응력을 수용하고 있다. 따라서, 수용성 플럭스 중에 외층부의 성분이 용출되어, 외층부가 취화되면, 납땜 실장후의 경시 변화에 의해 구조 결함이 발생해 버린다고 하는 문제도 있었다.

[0008] 그러므로, 본 발명의 목적은, 전기 특성이나 신뢰성을 확보하면서, 유기산에의 용출이 억제된 구조를 갖는 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서는, 적층된 복수의 내층용 세라믹층과, 내층용 세라믹층끼리의 계면 중 복수의 계면에 배치된 복수의 내부 전극을 갖는 내층부와, 내층부에 대해 사이에 두도록 상하에 배치한 외층용 세라믹층으로 구성되는 외층부를 구비한 세라믹 본체 및 세라믹 본체의 외표면에 형성되고, 또한 내부 전극에 전기적으로 접속되는 외부 전극을 포함하는 적층 세라믹 콘덴서로서, 내층용 세라믹층은, ABO_3 (여기서 A는 Ba, Sr, Ca의 1종 이상을 포함하고, B는 Ti, Zr, Hf의 1종 이상을 포함하고, O는 산소)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 하고, 또한 희토류 원소를 함유하고, 적어도 1개의 외층부 중, 외층부의 적어도 최표면을 포함하는 최외층부는, $A' B' O_3$ (여기서 A'는 Ba, Sr, Ca의 1종 이상을 포함하고, B'는 Ti, Zr, Hf의 1종 이상을 포함하고, O는 산소)으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물을 주성분으로 하고, 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)와, 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_T)를 비교했을 때, $C_R > C_T$ ($C_T=0$ 을 포함함)인 것을 특징으로 하는, 적층 세라믹 콘덴서이다.

[0010] 여기서, 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)는, 내층용 세라믹층의 ABO_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대한 희토류 원소의 함유 몰부이다. 또한, 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_T)는, 최외층부의 $A' B' O_3$ 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대한 희토류 원소의 함유 몰부이다.

[0011] 또한, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서는, 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)가, 내층용 세라믹층의 ABO_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대해, 0.3몰부 이상이고, 또한, 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_T)가, 최외층부의 $A' B' O_3$ 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대해, 0.3몰부 미만인 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서는, 내층용 세라믹층 및 최외층부의 희토류 원소 이외의 금속 원소 성분의 함유 몰량은, 대략 동량인 것이 바람직하다.

- [0013] 또한, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서는, 내층용 세라믹층에 포함되는 Mn 농도(C_M)와, 최외층부에 포함되는 Mn 농도(C_m)를 비교했을 때, $C_M > C_m$ ($C_m=0$ 을 포함함)인 것이 바람직하다.
- [0014] 또한, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서는, 내층용 세라믹층의 ABO_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대한, 내층용 세라믹층에 포함되는 Mn의 농도를 a몰부, 최외층부의 A' B' O_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대한, 최외층부에 포함되는 Mn의 농도를 b몰부로 했을 때, $a \geq 0.08$ 몰부, 또한, $b \leq 0.9 \times a$ (b는 a의 90% 이하임)인 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서는, 내층용 세라믹층 및 최외층부의 희토류 원소 및 Mn 이외의 금속 원소 성분의 함유 몰량은, 대략 동량인 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서에 의하면, 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)와, 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_r)를 비교했을 때, $C_R > C_r$ ($C_r=0$ 을 포함함)이다. 적층 세라믹 콘덴서의 전기 특성이나 신뢰성은, 주로 내층용 세라믹층에 영향을 받기 때문에, 전기 특성이나 신뢰성을 확보하면서, 내용출성이 우수한 적층 세라믹 콘덴서가 얻어진다. 또한, 희토류 원소는 고가이므로, 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도를 저감시킴으로써, 저렴한 적층 세라믹 콘덴서가 얻어진다.
- [0017] 또한, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서에 의하면, 내층용 세라믹층에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)가, 내층용 세라믹층의 ABO_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대해, 0.3몰부 이상이고, 또한, 상기 최외층부에 포함되는 희토류 원소 농도(C_r)가, 상기 최외층부의 A' B' O_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대해, 0.3몰부 미만이면, 보다 전기 특성이나 신뢰성을 확보하면서, 내용출성이 우수한 외층용 세라믹층이 얻어진다.
- [0018] 또한, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서에 의하면, 내층용 세라믹층에 포함되는 Mn 농도(C_M)와, 상기 최외층부에 포함되는 Mn 농도(C_m)를 비교했을 때, $C_M > C_m$ ($C_m=0$ 을 포함함)이면, 세라믹 본체의 주면의 색채와, 세라믹 본체의 측면의 색채가 다르다.
- [0019] 또한, 내층용 세라믹층의 ABO_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대한, 내층용 세라믹층에 포함되는 Mn의 농도를 a몰부, 최외층부의 A' B' O_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대한, 최외층부에 포함되는 Mn의 농도를 b몰부로 했을 때, $a \geq 0.08$ 몰부, 또한, $b \leq 0.9 \times a$ (b는 a의 90% 이하임)이면, 세라믹 본체의 주면의 색채와, 세라믹 본체의 측면의 색채가 보다 다르다. 그렇다면, 주면과 측면을 시각적으로 식별할 수 있으므로, 적층 세라믹 콘덴서의 외관으로부터 내부 전극의 적층 방향을 확인할 수 있어, 기관과 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극과의 위치 관계를 고려해서 적층 세라믹 콘덴서를 실장할 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따르면, 내용출성이 우수한 외층용 세라믹층이 얻어지기 때문에, 전기 특성이나 신뢰성을 확보하면서, 유기산에의 용출이 억제된 구조를 갖는 적층 세라믹 콘덴서가 얻어진다.
- [0021] 본 발명의 상술한 목적, 그 밖의 목적, 특징 및 이점은, 도면을 참조하여 행하는 이하의 발명을 실시하기 위한 형태의 설명으로부터 한층 명백하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서의 일 실시 형태를 도시하는 외관 사시도이다.
 도 2는 도 1에 도시한 적층 세라믹 콘덴서의 내부 구조를 도시하는 단면 도해도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서의 일 실시 형태를, 그 제조 방법과 함께 설명한다.
- [0024] 1. 적층 세라믹 콘덴서
- [0025] 도 1은 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서의 일 실시 형태를 도시하는 외관 사시도이며, 도 2는 그 내부 구조

를 도시하는 단면 도해도이다. 적층 세라믹 콘덴서(1)는 세라믹 본체(10)와, 세라믹 본체(10)의 좌우 단부에 형성된 외부 전극(26, 28)을 구비하고 있다.

- [0026] 세라믹 본체(10)는, 서로 대향하는 주면(상면)(10a) 및 주면(실장면)(10b)과, 서로 대향하는 측면(10c) 및 측면(10d)과, 서로 대향하는 단부면(10e) 및 단부면(10f)을 갖고 있다.
- [0027] 세라믹 본체(10)는, 내층부(12)와 외층부(14)를 포함하는 적층체 구조를 갖고 있다. 내층부(12)는, 복수의 내층용 세라믹층(16)과, 복수의 내층용 세라믹층(16)끼리의 계면에 배치된 복수의 내부 전극(18, 19)에 의해 구성된다. 또한, 외층부(14)는 내층부(12)를 사이에 두도록 상하에 배치한 외층용 세라믹층(20a, 20b)으로 구성된다.
- [0028] 내부 전극(18)과 내부 전극(19)은, 두께 방향에 있어서, 유전체를 포함하는 내층용 세라믹층(16)을 개재해서 대향하고 있다. 이 내부 전극(18)과 내부 전극(19)이, 내층용 세라믹층(16)을 개재해서 대향하고 있는 부분에 정전 용량이 형성되어 있다. 내부 전극(18, 19)은 Cu, Ni 또는, 이들 금속의 합금 등을 포함한다.
- [0029] 내부 전극(18)의 좌측 단부는, 세라믹 본체(10)의 좌측 단부면(10e)에 인출되어 외부 전극(26)에 전기적으로 접속되어 있다. 내부 전극(19)의 우측 단부는, 세라믹 본체(10)의 우측 단부면(10f)에 인출되어 외부 전극(28)에 전기적으로 접속되어 있다.
- [0030] 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16)의 주성분은, ABO_3 으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물이다. 여기서, A는, Ba, Sr, Ca의 1종 이상을 포함하고, B는, Ti, Zr, Hf의 1종 이상을 포함하고, O는 산소를 나타낸다. 예를 들어, 내층용 세라믹층(16)의 주성분은, $BaTiO_3$ 이나 $CaZrO_3$ 등의 페로브스카이트형 화합물이다.
- [0031] 외층용 세라믹층(20a, 20b)은, 각각, 최외층을 포함하는 일부의 층이 최외층부로서의 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)이며, 남은 층이 내층용 세라믹층(16)과 동일한 주성분을 함유하는 중간 세라믹층(24a, 24b)이다. 단, 외층용 세라믹층(20a, 20b)의 모든 층이, 최외층부로서의 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)이어도 좋다. 혹은, 최외층부로서의 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)이, 상하의 외층용 세라믹층(20a, 20b) 중 어느 한쪽에만 배치되는 것이어도 좋다. 또한, 중간 세라믹층(24a, 24b)은 내층용 세라믹층(16)과 다른 주성분을 함유하고 있어도 좋다.
- [0032] 최외층부로서의 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)의 주성분은, $A' B' O_3$ 으로 표시되는 페로브스카이트형 화합물이다. 여기서, A'는, Ba, Sr, Ca의 1종 이상을 포함하고, B'는, Ti, Zr, Hf의 1종 이상을 포함하고, O는 산소를 나타낸다. 예를 들어, 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)의 주성분은, $BaTiO_3$ 이나 $CaZrO_3$ 등의 페로브스카이트형 화합물이다.
- [0033] 또한, 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16)에 포함되는 희토류 원소 농도(C_R)와, 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)에 포함되는 희토류 원소 농도(C_r)를 비교했을 때, $C_R > C_r$ ($C_r = 0$ 을 포함함)이다. 이 희토류 원소(R)로서는, 예를 들어, Dy, Gd, Y, La를 들 수 있다.
- [0034] 또한, 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16)은, 페로브스카이트형 화합물(ABO_3)의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대해, 희토류 원소(R)가 0.3몰부 이상 포함되어 있는 경우, 외층부(14)를 구성하는 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)에 포함되는 희토류 원소(R)의 농도가, 페로브스카이트형 화합물($A' B' O_3$)의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대해, 0.3몰부 미만인 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16) 및 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)의 희토류 원소 이외의 금속 원소 성분의 함유 물량은, 대략 동량인 것이 바람직하다. 이 경우, 제조 공정이 간략화된다. 또한, 내층용 세라믹층(16)과 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)이 접하는 경우, 접합 강도의 저하가 억제된다.
- [0036] 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16)에 포함되는 Mn 농도(C_M)와, 외층부(14)를 구성하는 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)에 포함되는 Mn 농도(C_m)를 비교했을 때, $C_M > C_m$ ($C_m = 0$ 을 포함함)인 것이 바람직하다.
- [0037] 또한, 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16)의 ABO_3 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대한, 내층용 세라믹층(16)에 포함되는 Mn의 농도를 a몰부, 최외층부(14)를 구성하는 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)의 $A' B' O_3$ 의 B 사이트 성분인 Ti, Zr, Hf의 합계량 100몰부에 대한, 최외층부(14)를 구성하는 희토

류 저농도 세라믹층(22a, 22b)에 포함되는 Mn의 농도를 b몰부로 했을 때, $a \geq 0.08$ 몰부, 또한, $b \leq 0.9 \times a$ (b는 a의 90% 이하임)인 것이 바람직하다.

- [0038] 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16) 및 회토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)의 회토류 원소 및 Mn 이외의 금속 원소 성분의 함유 몰량은, 대략 동량인 것이 바람직하다. 이 경우, 제조 공정이 간략화된다. 또한, 내층용 세라믹층(16)과 회토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)이 접하는 경우, 접합 강도의 저하가 억제된다.
- [0039] 도 2에 도시하는 적층 세라믹 콘덴서(1)에서는, 외층부(14)를 구성하는 회토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)에 포함되어 있는 회토류 원소 농도가, 내층용 세라믹층(16)에 포함되는 회토류 원소 농도보다도 낮으므로, 유기산에 용해되기 어렵기 때문에, 내용출성이 우수한 외층용 세라믹층(20a, 20b)이 얻어진다.
- [0040] 또한, 도 2에 도시하는 적층 세라믹 콘덴서(1)에서는, 외층부(14)를 구성하는 회토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)에 포함되는 Mn 농도가, 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16)에 포함되는 Mn 농도보다도 낮으면, 세라믹 본체(10)의 주면(10a, 10b)[회토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)]의 색채가, 측면(10c, 10d)[주로 내층부(12)를 구성하는 내층용 세라믹층(16)]의 색채와 비교하여, 밝아지기 때문에, 용이하게 시각적으로 식별 가능하게 된다. 따라서, 촬상 카메라 등에 의해 적층 세라믹 콘덴서(1)를 관찰함으로써, 적층 세라믹 콘덴서(1)의 방향 식별을 할 수 있어, 실장 방향을 자동적으로 정렬시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 세라믹 본체(10)의 주면(10a, 10b)과 측면(10c, 10d)의 색채를 다르게 하기 위해, 회토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)과 내층용 세라믹층(16)에의 함유량을 다르게 하는 원소로서는, V 등도 가능하지만, Mn은 함유량의 차에 대한 색채의 차가 커서, 보다 바람직하다.
- [0042] 이 결과, 예를 들어, 적층 세라믹 콘덴서(1)는, 그 내부 전극(18, 19)이, 인쇄 회로판(프린트 기판)에 대해, 항상 평행해지도록 실장된다. 따라서, 내부 전극(18, 19)과 인쇄 회로판 사이에 발생하는 부유 용량의 값이, 실장 로트간에서 변동하기 어려워져, 실장된 적층 세라믹 콘덴서(1)의 전기 특성의 편차를 억제할 수 있다.
- [0043] 2. 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법
- [0044] 다음에, 전술한 적층 세라믹 콘덴서(1)의 제조 방법을 설명한다.
- [0045] (내층용 그린 시트의 제작)
- [0046] BaCO₃ 분말과 TiO₂ 분말이, Ba/Ti비가 1.000이 되도록 칭량되어, 볼 밀에 의해 습식 혼합된다. 이 혼합 슬러리는 건조된 후, 1050℃로 가열되어, 비표면적이 2.9m²/g의 BaTiO₃ 주성분 분말이 된다.
- [0047] 다음에, 첨가물 분말로서, Dy₂O₃, MnCO₃, MgCO₃, BaCO₃ 및 SiO₂를 준비한다. 그리고, 100몰부의 BaTiO₃ 주성분 분말에 대해, 0.15몰부의 Dy₂O₃, 0.3몰부의 MnCO₃, 1.0몰부의 MgO, 1.0몰부의 BaCO₃ 및 1.5몰부의 SiO₂가 첨가된다. 계속해서, 분산매의 순수와 함께 볼 밀에 의해 습식 혼합되어, 슬러리화된다.
- [0048] 다음에, 상기 슬러리는 순수를 제거해서 건조 분말로 하고, 정립함으로써 내층용 세라믹 원료 분말이 된다. 이 내층용 세라믹 원료 분말에, 폴리부티랄계 바인더와 가스제가 첨가된 후, 톨루엔 및 에틸 알코올의 혼합 분산매가 추가되어, 볼 밀에 의해 습식 혼합됨으로써, 시트 성형용 슬러리가 얻어진다. 다음에, 이 시트 성형용 슬러리는 그라비아 코터에 의해 시트 형상으로 성형되고, 두께가 3.3μm의 내층용 그린 시트가 된다. 이 내층용 그린 시트는, 소성 후, 2.8μm의 두께의 내층용 세라믹층(16)이 된다.
- [0049] (회토류 원소 농도가 낮은 그린 시트의 제작)
- [0050] 우선, 상술한 방법에 의해 BaTiO₃ 주성분 분말을 준비한다. 계속해서, 또한, 첨가물 분말로서의 Dy₂O₃, MnCO₃, MgCO₃, BaCO₃ 및 SiO₂를 준비한다. 그리고, 100몰부의 BaTiO₃에 대해, 0.1몰부의 Dy₂O₃, 0.3몰부의 MnCO₃, 1.0몰부의 MgO, 1.0몰부의 BaCO₃ 및 1.5몰부의 SiO₂가 첨가된다. 그 후, 이들 칭량된 분말에 폴리부티랄계 바인더와 가스제를 첨가하고, 톨루엔과 에틸 알코올을 추가하여, 볼 밀에 의해 습식 혼합됨으로써, 시트 성형용 슬러리가 얻어진다. 다음에, 이 시트 성형용 슬러리는 그라비아 코터에 의해 시트 형상으로 성형되고, 회토류 원소 농도가 낮은 그린 시트가 된다.
- [0051] (적층 세라믹 콘덴서의 제작)
- [0052] 내층용 그린 시트 상에, Ni를 주성분으로 하는 도전성 페이스트가 스크린 인쇄되고, 내부 전극(18, 19)이 되는 도전성 페이스트막(도체 패턴)이 형성된다. 도전성 페이스트막이 형성된 내층용 그린 시트는, 도전성 페이스트

막의 단부의 인출 방향이 서로 엇갈리게 되도록 316매 적층된다.

- [0053] 다음에, 외층용 그린 시트층이, 적층된 내층용 그린 시트를 사이에 두도록 상하에 적층된다. 즉, 내층용 그린 시트와 동일한 재료로 이루어지고, 또한, 도전성 페이스트막이 형성되어 있지 않은 외층용 그린 시트가, 180 μ m의 두께가 되도록 적층된다. 또한, 그 적층된 외층용 그린 시트층의 외측에, 희토류 원소 농도가 낮은 그린 시트가, 40 μ m의 두께가 되도록 적층된다. 이렇게 해서, 적층 세라믹 콘덴서(1)의 본체가 되어야 할 미소성의 세라믹 본체(10)가 형성된다.
- [0054] 이 미소성의 세라믹 본체(10)는, 소정의 제품 사이즈로 분리된다. 분리된 미소성의 세라믹 본체(10)는, N₂ 분위기 중에 있어서, 280 $^{\circ}$ C의 온도에서 가열 처리되고, 바인더가 연소 제거된다. 그 후, 미소성의 세라믹 본체(10)는, N₂-H₂-H₂O 가스로 이루어지는 환원성 분위기 중에 있어서, 800 $^{\circ}$ C 이상의 승온 속도가 5 $^{\circ}$ C/분으로 설정되어, 1280 $^{\circ}$ C의 온도까지 승온된다. 미소성의 세라믹 본체(10)는, 1280 $^{\circ}$ C의 온도에서 100분간 유지되어 소성되고, 소결한 세라믹 본체(10)가 된다.
- [0055] 내층용 및 외층용 그린 시트와 희토류 원소 농도가 낮은 그린 시트와 도전성 페이스트막은 동시 소성되고, 내층용 그린 시트는 내층용 세라믹층(16)이 되고, 희토류 원소 농도가 낮은 그린 시트는 최외층부로서의 두께 30 μ m의 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)이 되고, 외층용 그린 시트는 두께 150 μ m의 중간 세라믹층(24a, 24b)이 되고, 도전성 페이스트막은 내부 전극(18, 19)이 된다. 소결한 세라믹 본체(10)는, 길이가 3.1mm, 폭이 1.5mm, 높이가 1.5mm의 사이즈이며, 횡단면 형상이 정사각형의 각기둥 형상이다.
- [0056] 다음에, 소결한 세라믹 본체(10)의 양 단부면(10e, 10f)에, 각각 Cu 페이스트가 도포된다. 그 후, 소결한 세라믹 본체(10)는, N₂ 분위기 중에 있어서, 800 $^{\circ}$ C의 온도에서 Cu 페이스트가 소부되고, 내부 전극(18, 19)에 전기적으로 접촉된 외부 전극(26, 28)이 형성된다. 또한, 외부 전극(26, 28)의 표층에, 습식 도금에 의해 Ni-Sn 도금이 형성됨으로써, 적층 세라믹 콘덴서가 얻어진다.
- [0057] 또한, 적층 세라믹 콘덴서의 사이즈는 다양한 것이 있고, 길이가 3.2mm, 폭이 1.6mm, 높이가 1.6mm의 사이즈나 길이가 1.0mm, 폭이 0.5mm, 높이가 0.5mm의 사이즈, 길이가 1.0mm, 폭이 0.5mm, 높이가 0.3mm의 사이즈 등, 다양한 사이즈의 적층 세라믹 콘덴서에 발명은 적용 가능하다.
- [0058] (실험예)
- [0059] 1. 실시예 및 비교예
- [0060] 실시예 및 비교예의 각 적층 세라믹 콘덴서(1)가, 이하에서 설명하는 개소 및 각 층에 있어서의 Dy₂O₃, MnCO₃, MgO, SiO₂, Gd₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃의 첨가량 이외는, 상기 실시 형태의 제조 방법에 의해 제작되어, 특성 평가가 행해졌다. 각 층에 있어서의, 주성분 분말 중의 B 사이트 성분(Ti, Zr, Hf)의 합계량 100몰부에 대한, Dy₂O₃, MnCO₃, MgO, SiO₂, Gd₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃에 포함되는 각각의 금속 원소 등(Dy, Mn, Mg, Si, Gd, Y, La)의 첨가량은 표 1에 나타낸다. 또한, 중간 세라믹층의 조성은 내층용 세라믹층의 조성과 동일하게 했다.
- [0061] (실시예 1 및 실시예 2)
- [0062] 실시예 1 및 실시예 2는, 외층부(14)를 구성하는, 상하에 배치된 외층용 세라믹층(20a, 20b)의 모든 층이, 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)이 되도록 했다. 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)의 두께[즉, 외층용 세라믹층(20a, 20b)의 두께]는, 소성 전의 시점에서 각각 220 μ m이다.
- [0063] (실시예 3)
- [0064] 실시예 3은, 외층부(14)를 구성하는, 상하에 배치된 외층용 세라믹층(20a, 20b)이, 각각, 최외층을 포함하는 일부의 층이 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b), 나머지의 층이 중간 세라믹층(24a, 24b)이 되도록 했다. 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)의 두께는, 소성 전의 시점에서 각각 40 μ m이며, 중간 세라믹층(24a, 24b)의 두께는, 소성 전의 시점에서 각각 180 μ m이다. 따라서, 외층용 세라믹층(20a, 20b)의 두께는, 소성 전의 시점에서 각각 220 μ m이다.
- [0065] (실시예 4)
- [0066] 실시예 4는, 외층부(14)를 구성하는, 상측에 배치된 외층용 세라믹층(20a)의 모든 층이, 중간 세라믹층(24a)이 되도록 했다. 중간 세라믹층(24a)의 두께[즉, 외층용 세라믹층(20a)의 두께]는, 소성 전의 시점에서

220 μ m이다. 한편, 외층부(14)를 구성하는, 하층에 배치된 외층용 세라믹층(20b)은, 최외층을 포함하는 일부의 층이 최외층부로서의 희토류 저농도 세라믹층(22b), 나머지의 층이 중간 세라믹층(24b)이 되도록 했다. 희토류 저농도 세라믹층(22b)의 두께는, 소성 전의 시점에서 180 μ m이며, 중간 세라믹층(24b)의 두께는, 소성 전의 시점에서 40 μ m이다. 따라서, 외층용 세라믹층(20b)의 두께는, 소성 전의 시점에서 220 μ m이다.

- [0067] (실시예 5 내지 실시예 24)
- [0068] 실시예 5 내지 실시예 24는, 실시예 1과 마찬가지로, 외층부(14)를 구성하는, 상하에 배치된 외층용 세라믹층(20a, 20b)의 모든 층이, 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)이 되도록 했다. 또한, 실시예 12 내지 실시예 17 및 실시예 24에서는, 최외층부로서의 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)을 형성하는 희토류 원소 농도가 낮은 그린 시트의 재료에는, Mn 농도가 내층용 그린 시트의 Mn 농도보다도 낮아지도록 설정했다.
- [0069] 또한, 희토류 원소 농도가 낮은 그린 시트에 포함되는 희토류 원소에 대해, 실시예 8은 Gd, 실시예 9는 Y, 실시예 10은 La로 하고, 다른 실시예는 모두 Dy로 했다.
- [0070] 또한, 내층용 그린 시트의 주성분으로서, 실시예 18은 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$ 분말, 실시예 19는 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})\text{TiO}_3$ 분말, 실시예 20은 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ 분말, 실시예 21은 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$ 분말을 각각 사용했다.
- [0071] 또한, 희토류 원소 농도가 낮은 그린 시트의 주성분 분말로서, 실시예 18은 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$ 분말, 실시예 19는 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})\text{TiO}_3$ 분말, 실시예 20은 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ 분말, 실시예 21은 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$ 분말, 실시예 22는 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$ 분말을 각각 사용했다.
- [0072] (비교예 1 내지 비교예 6)
- [0073] 비교예 1 내지 비교예 6은, 종래의 적층 세라믹 콘덴서와 마찬가지로, 외층부(14)를 구성하는, 상하에 배치된 외층용 세라믹층(20a, 20b)의 모든 층이, 중간 세라믹층(24a, 24b)이 되도록 했다.
- [0074] 또한, 내층용 그린 시트의 주성분 분말로서, 비교예 2는 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$ 분말, 비교예 3은 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})\text{TiO}_3$ 분말, 비교예 4는 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ 분말, 비교예 5는 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$ 분말을 각각 사용했다.
- [0075] 또한, 외층용 그린 시트의 주성분 분말로서, 비교예 2는 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$ 분말, 비교예 3은 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01})\text{TiO}_3$ 분말, 비교예 4는 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ 분말, 비교예 5는 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$ 분말, 비교예 6은 $(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$ 분말을 각각 사용했다.
- [0076] 여기서, 실시예 1 내지 실시예 24 및 비교예 1 내지 비교예 6에 있어서, 제작한 시트 성형용 슬러리 중의 원료 분말을 산에 의해 용해하고, ICP 발광 분광 분석을 행한 결과, 표 1에 나타낸 조성과 동일한 조성을 갖고 있는 것이 확인되었다.
- [0077] 또한, 실시예 1 내지 실시예 24 및 비교예 1 내지 비교예 6에 있어서, 제작한 적층 세라믹 콘덴서의 외부 전극을 제거한 후의 적층체(세라믹 본체)로부터, 연마에 의해 내층용 세라믹층(Ni 내부 전극과의 분리는 곤란하므로, 분리하지 않음) 및 최외층부를 빼내고, 그것을 산에 의해 용해하고, ICP 발광 분광 분석을 행했다. 그 결과, 내부 전극 성분의 Ni를 제외하고는, 표 1에 나타낸 조성과 거의 동일한 조성을 갖고 있는 것이 확인되었다.
- [0078] 2. 실시예 및 비교예에 있어서의 특성 평가
- [0079] 실시예 및 비교예의 각 적층 세라믹 콘덴서(1)에 대해, 이하의 특성 평가가 행해졌다.
- [0080] (아디프산 용액에의 용출량의 측정)
- [0081] 적층 세라믹 콘덴서(1)가, 각각 40개씩, 0.2mol/L 아디프산 용액이 30mL 들어 있는 샘플 병에 침지되었다. 샘플 병은 밀봉되어, 85 $^{\circ}$ C의 온도에서 120시간 정치되었다. 냉각 후, 적층 세라믹 콘덴서(1)가 취출됨과 함께, 20mL의 순수로 적층 세라믹 콘덴서(1)가 수세되었다. 다음에, 이 중 5mL의 용출액에 포함되는 세라믹 성분, 즉 Ba, Ti, Dy, Gd, Y, La, Mg, Mn 및 Si를, ICP 발광 분광법에 의해 정량화하고, 검출된 용출 원소의 합계를 μ mol 단위로 구해졌다.
- [0082] (주면의 색채와 측면의 색채 식별)

- [0083] 적층 세라믹 콘덴서(1)의 주면(10a, 10b)의 색채와 측면(10c, 10d)의 색채를 육안으로 관찰했다.
- [0084] (땀납 실장 후의 구조 결함의 발생)
- [0085] 아디프산 용액에 침지한 적층 세라믹 콘덴서(1)가, 각각 20개씩, 아디프산을 주성분으로 하는 수용성 플럭스를 사용해서, 인쇄 회로 기판에 땀납 실장되었다.
- [0086] 20개의 적층 세라믹 콘덴서(1)는, 땀납 실장하고 나서 상온에서 24시간 정치한 후, 길이 방향의 수직 단면(LT 단면)이 연마해서 노출되고, 광학 현미경에 의해 크랙 등의 구조 결함의 발생 유무가 관찰되었다.
- [0087] (고온 부하 신뢰성 시험)
- [0088] 적층 세라믹 콘덴서(1) 각각 20개씩에 대해, 고온 부하 신뢰성 시험을 행했다. 고온 부하 신뢰성 시험의 조건은, 온도 170℃에서 50V의 직류 전압을 인가하여, 그 절연 저항의 경시 변화를 측정하고, 각 시료의 절연 저항값이 100kΩ 이하로 된 시점을 고장으로 하고, 그들 평균 고장 시간(MTF)을 구했다. MTF가 90시간 이상 100시간 미만인 경우를 ○, 150시간 이상인 경우를 ◎로 했다.
- [0089] 3. 실시예 및 비교예에 있어서의 특성 평가 결과
- [0090] 표 1은 실시예 및 비교예의 특성 평가의 결과를 나타낸다.

표 1

※ 비공정된 표면의 대응 외

실시예	주성분 분말	내층용 세라믹층					외층용 세라믹층					아디프산의 용출량 (μmol)		구조 결함 발생	외층 식별	MTTF
		종류	분율	Mn	Mg	Si	종류	분율	Mn	Mg	Si	용출량	발생			
실시예1	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.3	1.0	1.5	1.0	0.20	불가	◎
실시예2	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.28	0.3	1.0	1.5	2.3	0.20	불가	◎
실시예3	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.3	1.0	1.5	1.5	0.20	불가	◎
실시예4	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.3	1.0	1.5	1.3	0.20	불가	◎
실시예5	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.3	0.0	1.5	1.1	0.20	불가	◎
실시예6	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.0	0.3	0.0	1.5	0.8	0.20	불가	◎
실시예7	BaTiO ₃	Dy	1.5	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Gd	0.0	0.3	1.0	1.5	3.2	0.20	불가	◎
실시예8	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Y	0.2	0.3	1.0	1.5	1.2	0.20	불가	◎
실시예9	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	La	0.2	0.3	1.0	1.5	1.4	0.20	불가	◎
실시예10	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Y	0.2	0.3	1.0	1.5	1.0	0.20	불가	◎
실시예11	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.08	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.05	1.0	1.5	0.9	0.20	불가	◎
실시예12	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.08	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.05	1.0	1.5	0.9	0.20	불가	◎
실시예13	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.08	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.0	1.0	1.5	0.8	0.20	불가	◎
실시예14	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.08	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.0	0.0	1.5	0.8	0.20	불가	◎
실시예15	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.08	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.0	0.0	1.0	1.5	0.8	0.20	불가	◎
실시예16	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.08	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.0	0.0	0.0	1.5	0.8	0.20	불가	◎
실시예17	BaTiO ₃	Dy	1.5	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.0	0.05	1.0	1.5	3.7	0.20	불가	◎
실시예18	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.2	0.3	1.0	1.5	0.8	0.20	불가	◎
실시예19	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.2	0.3	1.0	1.5	1.2	0.20	불가	◎
실시예20	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.2	0.3	1.0	1.5	0.9	0.20	불가	◎
실시예21	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.2	0.3	1.0	1.5	1.0	0.20	불가	◎
실시예22	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.2	0.3	1.0	1.5	1.0	0.20	불가	◎
실시예23	BaTiO ₃	Dy	0.28	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.0	0.3	1.0	1.5	0.8	0.20	불가	◎
실시예24	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	BaTiO ₃	Dy	0.2	0.27	1.0	1.5	1.1	0.20	불가	◎
비교예1	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	10.1	20/20	불가	◎
비교예2	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	10.3	20/20	불가	◎
비교예3	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	13.4	20/20	불가	◎
비교예4	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	11.3	20/20	불가	◎
비교예5	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	Ba(Ti _{0.98} Fe _{0.02})O ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	10.7	20/20	불가	◎
비교예6	BaTiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	Dy	0.3	0.3	1.0	1.5	12.0	20/20	불가	◎

[0091]

[0092]

표 1로부터, 실시예 1 내지 실시예 24에서는, 적층 세라믹 콘덴서(1)의 주면(10a, 10b)이 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)을 포함함으로써, 아디프산(유기산)에의 용출량이 억제되어 있는 것이 인정된다. 중간 세라믹층(24a, 24b)에 포함되어 있는 희토류 원소가, 주면(10a, 10b)으로부터 용출되기 어려워졌기 때문이다. 그 결과, 땀납 실장 후의 구조 결함의 발생도, 저감하고 있는 것이 인정된다.

[0093]

실시예 1 내지 실시예 24에 있어서의 적층 세라믹 콘덴서(1)에 있어서, 내용출성이 향상되는 이유는, 이하와 같이 생각된다. 희토류 원소의 농도가 낮은 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)은, 수용성 플럭스(유기산을 포함함)에 용해되기 어려우므로 내산성이 향상된다. 즉, 희토류 원소는, 소성 중에 페로브스카이트형 화합물 중에 확산되어 가지만, 그 확산 속도는 매우 느다. 따라서, 입계의 희토류 원소 농도가 높아지기 쉬워, 편석상으로서 석출되기 쉽다. 희토류 농도가 높은 부분에는, 첨가물 원소를 주체로 하는 세라믹 성분도 농축시키는 경향이 있다. 이와 같은 입계나 편석상은, 수용성 플럭스에의 용해성이 높다. 따라서, 희토류 원소의 첨가 농도를 낮게 함으로써, 수용성 플럭스에의 내용출성이 향상된다.

[0094]

또한, 실시예 4보다, 희토류 저농도 세라믹층(22a)이 상부의 외층용 세라믹층(20a)에는 배치되지 않고, 희토류 저농도 세라믹층(22b)이 하부의 외층용 세라믹층(20b)에만 배치되어 있는 경우라도, 본 발명의 효과를 발휘하는

것이 인정된다.

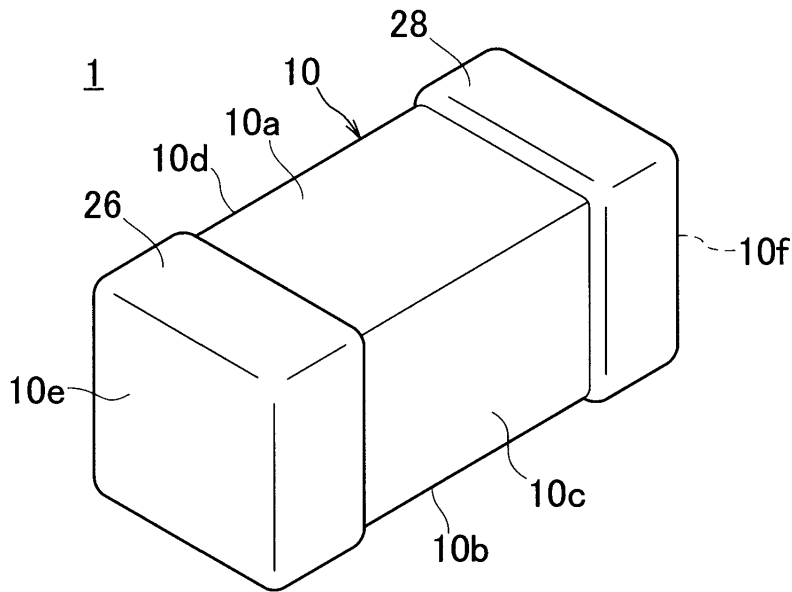
- [0095] 또한, 실시예 12 내지 실시예 17 및 실시예 24의 경우는, 희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)을 형성하는 희토류 원소 농도가 낮은 그린 시트의 재료에는, Mn 농도가 내층용 그린 시트의 Mn 농도보다도 낮아지도록 설정했기 때문에, 적층 세라믹 콘덴서(1)의 주면(10a, 10b)의 색채와 측면(10c, 10d)의 색채와의 식별도 가능한 것이 인정된다. 주면(10a, 10b)[희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)]의 색채는, 측면(10c, 10d)[주로 중간 세라믹층(24a, 24b)]의 색채와 비교하여, 밝고, 용이하게 식별 가능하다.
- [0096] 실시예 12 내지 실시예 17 및 실시예 24에 있어서, 주면(10a, 10b)[희토류 저농도 세라믹층(22a, 22b)]의 색채가, 측면(10c, 10d)[주로 내층용 세라믹층(16)]의 색채와 비교하여, 밝게 되는 것에 대해, 이하와 같이 생각된다. 즉, Mn은 유전체 세라믹에 있어서, 저산소 분압 하에서 소성해도 반도체화하지 않도록, 내환원성을 부여하는 역할이 있다. 또한, 적층 세라믹 콘덴서의 발색의 기본이기도 하다(BaTiO₃이 주성분의 경우, 차 계통색이 됨). 따라서, Mn 첨가량을 적게 함으로써 색이 얇아진다.
- [0097] 또한, 실시예 1 내지 실시예 24에 있어서의 적층 세라믹 콘덴서(1)에 대해 행한 고온 부하 신뢰성 시험의 결과, 실시예 23을 제외하고, 모두 MTF가 150시간 이상의 양호한 결과가 얻어졌다.
- [0098] 또한, 본 발명은, 상기 실시 형태에 한정되는 것이 아니라, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형된다. 또한, 적층 세라믹 콘덴서의 세라믹층의 두께, 층수, 대향 전극 면적 및 외형 치수는, 이에 한정되는 것은 아니다.

부호의 설명

- [0099] 1 : 적층 세라믹 콘덴서
- 10 : 세라믹 본체
- 10a, 10b : 주면
- 10c, 10d : 측면
- 10e, 10f : 단부면
- 12 : 내층부
- 14 : 외층부
- 16 : 내층용 세라믹층
- 18, 19 : 내부 전극
- 20a, 20b : 외층용 세라믹층
- 22a, 22b : 희토류 저농도 세라믹층
- 24a, 24b : 중간 세라믹층
- 26, 28 : 외부 전극

도면

도면1



도면2

