



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월12일
(11) 등록번호 10-2741316
(24) 등록일자 2024년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/22 (2006.01) C04B 35/468 (2006.01)
H01G 4/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/22 (2013.01)
C04B 35/468 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7015588
(22) 출원일자(국제) 2019년10월11일
심사청구일자 2022년09월19일
(85) 번역문제출일자 2021년05월24일
(65) 공개번호 10-2021-0084536
(43) 공개일자 2021년07월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/040151
(87) 국제공개번호 WO 2020/090415
국제공개일자 2020년05월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-205568 2018년10월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2016145119 A*
JP2017028246 A
KR1020180117121 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쇼에이 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 1반 1
고
(72) 발명자
오카무라 히로시
일본 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠라
5방 3 쇼에이 가가쿠 가부시키키가이샤 도스 사업소
내
아키토모 유지
일본 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠라
5방 3 쇼에이 가가쿠 가부시키키가이샤 도스 사업소
내
(74) 대리인
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 조현주

(54) 발명의 명칭 Ni 페이스트 및 적층 세라믹 콘덴서

(57) 요약

(A) Ni를 주로 하는 도전성 분말과, (B) 바인더 수지와, (C) 유기 용제와, (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물을 함유하고, 상기 파이로클로르형 산화물의 함유량이, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 0.05~2.0질량부인 것을 특징으로 하는 Ni 페이스트이다. 본 발명에 의하면, Ni에 대한 Sn 고용에 의한 용점 강하를 최대한 억제하고, 또한, 고온 부하 수명을 향상시킬 수 있는 내부 전극용 Ni 페이스트를 제공하는 것이다. 또, 유전체층의 추가적인 박층화 및 고전계 강도의 전압 인가가 행해져도, 우수한 신뢰성을 나타내는 적층 세라믹 콘덴서를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01G 4/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) Ni를 60질량% 이상 함유하는 도전성 분말과,
- (B) 바인더 수지와,
- (C) 유기 용제와,
- (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물을 함유하고,

상기 파이로클로르형 산화물의 함유량이, (A) Ni를 60질량% 이상 함유하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 0.05~2.0질량부인 것을 특징으로 하는 Ni 페이스트.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 파이로클로르형 산화물의 함유량이, 상기 (A) Ni를 60질량% 이상 함유하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 0.1~0.6질량부인 것을 특징으로 하는 Ni 페이스트.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 파이로클로르형 산화물이, 하기 일반식 (1):



(식 중, M은 Ta 및 Nb 중 어느 1종 또는 2종이며, x는 0~0.6, y는 0~0.5, y+z=2이다.)

로 표시되는 파이로클로르형 산화물인 것을 특징으로 하는 Ni 페이스트.

청구항 4

복수의 세라믹 유전체층과, Ni를 포함하는 복수의 내부 전극층이 번갈아 적층되어 있는 세라믹 적층체와,

상기 세라믹 적층체의 외표면에 형성되어 있는 외부 전극

을 구비하고,

상기 내부 전극층이, 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 Ni 페이스트가 900~1400℃에서 소성된 소성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 세라믹 유전체층과 상기 내부 전극층의 계면에, Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 복합 산화물이 존재하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 신뢰성이 높은 적층 세라믹 콘덴서를 제조하기 위한 내부 전극 형성용 등의 Ni 페이스트와, 이것을 이용하여 제조되는 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 근년의 일렉트로닉스 기술의 발전에 따라, 적층 세라믹 콘덴서에 대한 소형화 및 대용량화의 요구가 더욱 높아지고 있다. 이들 요구를 만족시키기 위하여, 적층 세라믹 콘덴서를 구성하는 유전체층의 박층화가 진행되고 있다. 그러나, 유전체층을 박층화하면, 1층당 가해지는 전계 강도가 상대적으로 높아진다. 그래서, 전압 인가 시에 있어서의 신뢰성의 향상이 요구된다.
- [0003] 여기서, 적층 세라믹 콘덴서는, 일반적으로 다음과 같이 하여 제조된다. 먼저, 유전체 세라믹 원료 분말을 수지 바인더 중에 분산시키고, 시트화하여 이루어지는 세라믹 그린 시트에, 도전성 분말과 희망에 따라 세라믹 분말 등을 포함하는 무기 분말, 수지 바인더 및 용제를 주성분으로 하는 내부 전극용 도전성 페이스트를 소정의 패턴으로 인쇄하고, 건조하여 용제를 제거하고, 내부 전극 건조막을 형성한다. 이어서, 얻어진 내부 전극 건조막을 갖는 세라믹 시트를 복수 장 겹쳐 쌓고, 압착하여 적층체로 하고, 소정의 형상으로 절단한 후, 고온에서 소성하여 세라믹 소체(素體)를 얻는다. 이후, 세라믹 소체의 양단면에 외부 전극용 도전성 페이스트를 도포한 후, 소성하여 적층 세라믹 콘덴서를 얻는다. 또한, 외부 전극은, 미소성의 적층체에 외부 전극용 페이스트를 도포하고, 세라믹 소체와 동시에 소성되는 경우도 있다. 그리고, 내부 전극으로서는 Ni를 주성분으로서 이용한 것이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1).
- [0004] 내부 전극에 Ni를 주성분으로서 이용한 적층 세라믹 콘덴서를 제조할 때에는, Ni의 산화를 방지하기 위하여 환원 분위기에서 소성을 행할 필요가 있지만, 이때, 유전체층에 산소 결손이 도입되어 버려, 그것이 고온 부하 수명의 저하를 일으킨다고 하는 문제가 있었다.
- [0005] 그래서, 특허문헌 2에는, Ni에 Sn이 고용(固溶)된 내부 전극을 이용함으로써, 유전체층과 전극층의 계면의 전기적 장벽의 높이가 변화하고, 고온 부하 수명을 달성하려고 하고 있는 발명이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2001-101926
(특허문헌 0002) W02012/111592

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, Ni에 Sn이 고용되면 Ni의 용점이 저하하여 소결이 촉진되기 때문에, 소성 시에 전극층의 각소에서 불업이 일어나기 쉬워서, 전극막의 연속성을 저하시키게 된다. 그리고, 전극막의 연속성의 저하는 콘덴서의 용량 저하를 초래한다.
- [0008] 그래서, 본 발명의 목적은, Ni에 대한 Sn 고용에 의한 용점 강하를 최대한 억제하고, 또한, 고온 부하 수명을 향상시킬 수 있는 내부 전극용 Ni 페이스트를 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 목적은, 유전체층의 추가적인 박층화 및 고전계 강도의 전압 인가가 행해져도, 우수한 신뢰성을 나타내는 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것에 있다.

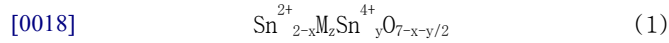
과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제는, 이하의 본 발명에 의하여 해결된다.
- [0010] 즉, 본 발명 (1)은, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말과,
- [0011] (B) 바인더 수지와,
- [0012] (C) 유기 용제와,
- [0013] (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물
- [0014] 을 함유하고,

[0015] 상기 파이로클로르형 산화물의 함유량이, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 0.05~2.0질량부인 것을 특징으로 하는 Ni 페이스트를 제공하는 것이다.

[0016] 또, 본 발명 (2)는, 상기 파이로클로르형 산화물의 함유량이, 상기 (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 0.1~0.6질량부인 것을 특징으로 하는 (1)의 Ni 페이스트를 제공하는 것이다.

[0017] 또, 본 발명 (3)은, 상기 파이로클로르형 산화물이, 하기 일반식 (1):



[0019] (식 중, M은 Ta 및 Nb 중 어느 1종 또는 2종이며, x는 0~0.6, y는 0~0.5, y+z=2이다.)

[0020] 로 표시되는 파이로클로르형 산화물인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)의 Ni 페이스트를 제공하는 것이다.

[0021] 또, 본 발명 (4)는, 복수의 세라믹 유전체층과, Ni를 포함하는 복수의 내부 전극층이 번갈아 적층되어 있는 세라믹 적층체와,

[0022] 상기 세라믹 적층체의 외표면에 형성되어 있는 외부 전극

[0023] 을 구비하고,

[0024] 상기 세라믹 유전체층과 상기 내부 전극층의 계면에, Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 복합 산화물이 존재하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것이다.

[0025] 또, 본 발명 (5)는, 복수의 세라믹 유전체층과, Ni를 포함하는 복수의 내부 전극층이 번갈아 적층되어 있는 세라믹 적층체와,

[0026] 상기 세라믹 적층체의 외표면에 형성되어 있는 외부 전극

[0027] 을 구비하고,

[0028] 상기 내부 전극층이, (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 Ni 페이스트가 900~1400℃에서 소성된 소성물로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, Ni에 대한 Sn 고용에 의한 용점 강하를 최대한 억제하고, 또한, 고온 부하 수명을 향상시킬 수 있는 내부 전극용 Ni 페이스트를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 유전체층의 추가적인 박층화 및 고전계 강도의 전압 인가가 행해져도, 우수한 신뢰성을 나타내는 적층 세라믹 콘덴서를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명의 Ni 페이스트는,

[0031] (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말과,

[0032] (B) 바인더 수지와,

[0033] (C) 유기 용제와,

[0034] (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물

[0035] 을 함유하고,

[0036] 상기 파이로클로르형 산화물의 함유량이, 상기 (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 0.05~2.0 질량부인 것을 특징으로 하는 Ni 페이스트이다.

[0037] 본 발명의 Ni 페이스트는, 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극 형성 용도로 적합하게 이용되고, 또, 적층 세라믹 액츄에이터 등의 다른 세라믹 전자 부품에도 적용 가능하다.

[0038] 본 발명의 Ni 페이스트는, 적어도, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말, (B) 바인더 수지와, (C) 유기 용제와, (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물을 함유한다.

[0039] 본 발명의 Ni 페이스트에 관련된 (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말은, 내부 전극의 형성용 Ni 페이스트에

있어서, 도전성 분말로서 이용되고, Ni를 주로 함유하는 분말이다. (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말로서는, 금속 Ni만으로 이루어지는 분말을 들 수 있다. 또, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말로서는, 본 발명의 작용 효과를 발휘하는 한에 있어서, Ni와 다른 화합물의 복합 분말, Ni와 다른 화합물의 혼합 분말, Ni와 다른 금속의 합금 분말 등을 들 수 있다. Ni와 다른 화합물의 복합 분말로서는, 예를 들면, Ni 분말의 표면이 유리질 박막으로 피복되어 있는 복합 분말, Ni 분말의 표면이 산화물로 피복되어 있는 복합 분말, Ni 분말의 표면이 유기 금속 화합물, 계면활성제, 지방산류 등으로 표면 처리된 복합 분말을 들 수 있다. Ni와 다른 화합물의 혼합 분말로서는, 예를 들면, Ni 분말과, 후술하는 공재(共材) 분말 등의 혼합 분말을 들 수 있다. 또 합금 분말에 있어서 이용 가능한 다른 금속으로서, Ni와 합금화할 때에 용점 강하를 일으키기 어려운 금속이면 되고, 일례로서 Cu, Ag, Pd, Pt, Rh, Ir, Re, Ru, Os, In, Ga, Zn, Bi, Pb, Fe, V, Y 등을 들 수 있다. (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말 중의 Ni 함유량은, 본 발명의 작용 효과를 발휘하는 한에 있어서, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 60질량% 이상, 특히 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 100질량%이다.

[0040] (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 평균 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.05~1.0 μm이다. (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 평균 입경이 상기 범위 내에 있음으로써, 치밀하고 평활성이 높아, 얇은 내부 전극층이 형성되기 쉬워진다. 또한, 본 명세서에 있어서 수치 범위를 나타내는 부호 「~」는, 특별히 언급하지 않는 한, 부호 「~」의 전후에 기재된 수치를 포함하는 범위를 나타내는 것으로 한다. 즉, 예를 들면 「0.05~1.0」이라고 하는 표기는, 특별히 언급하지 않는 한, 「0.05 이상 1.0 이하」와 동의이다.

[0041] 본 발명의 Ni 페이스트 중, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, Ni 페이스트의 마무리 점도, 인쇄성, 보존 안정성 등등을 고려하여, 통상은 30~95질량%의 범위에서, 적절히 선택된다. 또, 본 발명의 Ni 페이스트 중의 (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 함유량으로서, 50~95질량%의 범위에서 선택되어도 된다.

[0042] 본 발명의 Ni 페이스트에 관련된 (B) 바인더 수지는, 내부 전극 형성용 도전성 페이스트에 사용 가능한 것이면, 특별히 제한되지 않는다. (B) 바인더 수지로서는, 내부 전극 형성용 도전성 페이스트로서 일반적으로 사용되고 있는 것, 예를 들면, 에틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 부티랄 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 로진 등을 들 수 있다.

[0043] 본 발명의 Ni 페이스트에 있어서의 (B) 바인더 수지의 함유량은, 특별히 제한되지 않고, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 통상은 0.1~30질량부, 바람직하게는 1~15질량부이다.

[0044] 본 발명의 Ni 페이스트에 관련된 (C) 유기 용제는, (B) 바인더 수지를 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 알코올계, 에테르계, 에스테르계, 탄화수소계 등의 용제나 이들의 혼합 용제를 들 수 있다.

[0045] 본 발명의 Ni 페이스트에 관련된 (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물은, Sn과 Ta로 이루어지는 복합 산화물, Sn과 Nb로 이루어지는 복합 산화물 또는 Sn과 Ta와 Nb로 이루어지는 복합 산화물이며, 또한, 파이로클로르형의 구조를 갖는 산화물이다. 본 발명의 Ni 페이스트가, (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물을 함유함으로써, 소성 후의 적층 세라믹 콘덴서의 고온 부하 수명이 향상된다. (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물은, 본 발명의 효과를 발휘하는 한, Sn, Ta 및 Nb 이외의 금속 원소를 포함하고 있어도 된다.

[0046] 본 발명의 Ni 페이스트 중, (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물의 함유량은, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 0.05~2.0질량부, 바람직하게는 0.1~0.6질량부이다. 본 발명의 Ni 페이스트 중의 (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물의 함유량이 상기 범위에 있음으로써, 전극층 및 유전체층 측으로의 원소 확산이 최대한 억제되어, 효율적이고 또한 확실하게 고온 부하 수명이 향상된다. 한편, Ni 페이스트 중의 (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물의 함유량이, 상기 범위를 초과하여 많아지면, 고온 부하 수명 향상이 적어지는 경향이 있고, 또, 수명의 편차가 커진다. 또, Ni 페이스트 중의 (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물의 함유량이, 상기 범위 미만이면, 상기 고온 부하 수명의 향상 효과가 얻어지지 않는다.

[0047] (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물은, Sn₂(Ta, Nb)₂O₇을 기본으로 한 파이로클로르 구조를 갖고 있지만, 중전부터 알려져 있는 바와 같이, 파이로클로르 구조는 다음의 일반식 (1)로 표시되는 범위 내에서 단상(單相)을 유지할 수 있다.

[0048] (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물은, 바람직하게는 하기 일

반식 (1):



[0050] (식 중, M은 Ta 및 Nb 중 어느 1종 또는 2종이며, x는 0~0.6, y는 0~0.5, y+z=2이다.)

[0051] 로 표시되는 파이로클로르형 산화물이다. 일반식 (1)로 표시되는 파이로클로르형 산화물에 있어서, M 원소는, Ta만이어도 되고, Nb만이어도 되고, Ta와 Nb의 조합이어도 된다. 즉, 일반식 (1)로 표시되는 파이로클로르형 산화물에서는, M 원소인 Ta와 Nb의 비율은, 몰비로 100:0~0:100이다. 또한, 상기 일반식 (1)의 기재에 따르면, Sn₂Ta₂O₇은 Sn₂²⁺Ta₂O₇이 되지만, 본 명세서에서는 관례에 따라, Sn₂Ta₂O₇로 나타내는 것으로 한다.

[0052] 본 발명의 Ni 페이스트에 대한 (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물(이하, (D) 성분이라고도 기재한다.)의 첨가 방법으로서, 예를 들면, (D) 성분을 분말로 하여 첨가하는 방법, (D) 성분의 분말을 슬러리화하여 첨가하는 방법, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 표면을 (D) 성분으로 피복하는 방법 등을 들 수 있다. (D) 성분을 분말 또는 슬러리로 하여 이용하는 경우, (D) 성분의 평균 입경은, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 평균 입경의 50% 이하가 바람직하고, 30% 이하가 특히 바람직하다. 본 발명의 Ni 페이스트 중의 (D) 성분의 함유량이 적은 점에서, (D) 성분의 평균 입경이 상기 범위에 있음으로써, 인쇄 후의 전극막 내에 보다 균질하게 분산시킬 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명자들에 의한 실험에 의하면, 소성 후에 파이로클로르형 산화물이 되는 양으로, SnO와 Ta₂O₅를 칭량하고, Ni 페이스트에 첨가하여, 소성한 경우에는, 고온 부하 수명의 향상은 보이지만, 본 발명의 작용 효과에 비해 작아진다.

[0054] 본 발명의 Ni 페이스트는, 통상, 내부 전극 형성용 Ni 페이스트에 첨가되어 있는 공재 분말을 함유할 수 있다. 임의로 함유되는 공재 분말은, 내부 전극의 소결 수축 거동을 유전체층에 근사하게 하는 것을 목적으로 한 것이며, 이 공재 분말의 종류는, 특별히 한정되지 않지만, 세라믹 유전체와의 반응에 의한 콘덴서의 특성 변화가 최소가 되도록 선택되는 것이 바람직하다. 공재 분말로서는, 통상 내부 전극 형성용 Ni 페이스트에 사용되고 있는 바와 같은, 일반식: ABO₃(단, A는 Ba, Ca 및 Sr 중 적어도 1종이며, B는, Ti, Zr 및 Hf 중 적어도 1종이다.)으로 표시되는 세라믹 분말, 예를 들면, 티탄산 바륨, 지르콘산 스트론튬, 지르콘산 칼슘 등의 페로브스카이트형 산화물 분말이나, 이들에 다양한 첨가제가 첨가된 것이 바람직하다. 또, 공재 분말로서는, 유전체층의 주성분으로서 사용되는 유전체 세라믹 원료 분말과 동일한 조성, 또는 근사한 조성인 것이 바람직하다. 또한, 미리 (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 표면에 공재 분말을 부착시키고 나서, Ni 페이스트 중의 다른 성분과 혼합해도 된다.

[0055] 본 발명의 Ni 페이스트가 공재 분말을 함유하는 경우, 본 발명의 Ni 페이스트 중, 공재 분말의 함유량은, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말 100질량부에 대하여, 공재 분말 합계로 30질량부 이하이다. Ni 페이스트 중의 공재 분말의 함유량이, 상기 범위를 넘으면, 전극층이 두꺼워져, 구조 결함을 일으키기 쉬워지는 것 외에, 전극층이 불연속막이 된다.

[0056] 공재 분말의 평균 입경은, 특별히 한정되지 않지만, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 평균 입경의 30% 이하인 것이, 보다 우수한 소결 억제 효과 및 치밀성 향상 효과를 나타내므로 바람직하다. 또한, 페이스트 중에 있어서의 공재 분말의 총 비표면적이, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 총 비표면적보다 큰 것이, 고온 부하 수명의 향상 효과가 높아지는 점에서 바람직하다. 또한, 공재 분말의 평균 입경 및 함유량을 선택함으로써, 페이스트 중에 있어서의 공재 분말의 총 비표면적을, (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말의 총 비표면적보다 크게 할 수 있다. 단, 공재 분말의 평균 입경이 너무 작으면, 표면적의 증대에 따라, 분말 자신의 소결이 너무 빨라지기 때문에, Ni를 주로 하는 도전성 분말의 소결 억제 효과가 낮아지므로, 공재 분말의 평균 입경은 0.01μm 이상인 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명의 Ni 페이스트는, 상기 외에, 내부 전극 형성용 Ni 페이스트에 통상 첨가될 수 있는 가소제, 분산제, 계면활성제 등의 첨가제를, 필요에 따라 함유할 수 있다.

[0058] 본 발명의 Ni 페이스트는, 상술한 (A) Ni를 주로 하는 도전성 분말, (B) 바인더 수지, (C) 유기 용제, (D) Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 파이로클로르형 산화물, 및 그 외 필요에 따라 첨가되는 공재 분말이나 다양한 첨가제를, 통상의 방법에 따라 균일하게 혼합 분산시킴으로써, 조제된다.

- [0059] 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는, 본 발명의 Ni 페이스트를 이용하여, 이하와 같은 방법으로 제조된다.
- [0060] 먼저, 유전체 세라믹 원료 분말을, 수지 바인더 중에 분산시켜, 닥터 블레이드법이나 다이 코터법 등으로 시트 성형하고, 유전체 세라믹 원료 분말을 포함하는 세라믹 그린 시트를 제작한다. 유전체층을 형성하기 위한 유전체 세라믹 원료 분말로서는, 티탄산 바륨계, 지르콘산 스트론튬계, 지르콘산 칼슘스트론튬계 등의 페로브스카이트형 산화물, 또는 이들을 구성하는 금속 원소의 일부를 다른 금속 원소로 치환한 것 등, 통상의 페로브스카이트형 산화물을 주성분으로 하는 분말이 사용된다. 필요에 따라, 이들 원료 분말에, 콘덴서 특성을 조정하기 위한 각종 첨가제가 배합된다. 원료 분말의 입경은, 예를 들면 유전체 세라믹층의 두께를 5.0 μm 이하로 하는 경우, 평균 입경이 0.05~0.4 μm 정도가 바람직하다. 이어서, 얻어지는 세라믹 그린 시트 상에, 본 발명의 Ni 페이스트를 스크린 인쇄 등의 통상의 방법으로 도포하고, 건조하여 용제를 제거하고, 소정의 패턴의 내부 전극 페이스트 건조막을 형성한다. 이어서, 내부 전극 페이스트막이 형성된 세라믹 그린 시트를 소정의 장수만큼 겹쳐 쌓고, 가압 적층하여, 미소성의 적층체를 제작한다. 이어서, 얻어지는 적층체를 소정의 형상으로 절단한 후, 고온에서 소성하고, 유전체층과 전극층을 동시에 소결하여, 적층 세라믹 콘덴서 소체를 얻는다. 그 후, 소체의 양단면에 단자 전극을 소부(燒付)하여 형성하고, 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서를 얻는다. 또한, 단자 전극은, 상기의 적층체의 소성 전에 장착하여 적층체와 동시에 소성해도 된다.
- [0061] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는, 복수의 세라믹 유전체층과, Ni를 포함하는 복수의 내부 전극층이 번갈아 적층되어 있는 세라믹 적층체와,
- [0062] 상기 세라믹 적층체의 외표면에 형성되어 있는 외부 전극
- [0063] 을 구비하고,
- [0064] 상기 세라믹 유전체층과 상기 내부 전극층의 계면에, Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 복합 산화물이 존재하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서이다.
- [0065] 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서에 관련된 세라믹 유전체층은, 유전체 세라믹 원료 분말로서, 티탄산 바륨계, 지르콘산 스트론튬계, 지르콘산 칼슘스트론튬계 등의 페로브스카이트형 산화물, 또는 이들을 구성하는 금속 원소의 일부를 다른 금속 원소로 치환한 것 등, 통상의 페로브스카이트형 산화물을 주성분으로 하는 분말을 이용하고, 이들 유전체 세라믹 원료 분말을 성형하고, 환원성 분위기하에서, 900~1400 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성함으로써, 형성된 것이다.
- [0066] 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는, Ni를 포함하는 내부 전극층이, 본 발명의 Ni 페이스트를 이용하여 형성된 것, 즉, 본 발명의 Ni 페이스트를 스크린 인쇄 등에 의해, 유전체층 형성용 세라믹 그린 시트 상에 성형하고, 건조하고, 소성함으로써 형성된 것이다. 그 때문에, 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서에 관련된 Ni를 포함하는 내부 전극층은, 세라믹 유전체층과 내부 전극층의 계면에, 「Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 복합 산화물」이 존재한다. 그리고, 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는, 세라믹 유전체층과 내부 전극층의 계면에, 「Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 복합 산화물」이 존재함으로써, Ni에 대한 Sn 고용에 의한 용점 강하를 최대한 억제할 수 있고, 또한, 고온 부하 수명이 향상되므로, 유전체층의 추가적인 박층화 및 고전계 강도의 전압 인가가 행해져도, 우수한 신뢰성을 나타낸다.
- [0067] 또한, 세라믹 유전체층과 내부 전극층의 계면에, 「Sn과, Ta 및 Nb 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 포함하는 복합 산화물」이 존재하는 것은, TEM(투과형 전자 현미경)과 EDS(에너지 분산형 X선 분광법)나 WDS(파장 분산형 X선 분광법), 또는 EELS(전자 에너지 손실 분광법) 등의 원소 분석 수법을 조합함으로써 확인된다.
- [0068] 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서에 관련된 Ni를 포함하는 내부 전극층은, 본 발명의 Ni 페이스트를, 환원성 분위기하, 900~1400 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하여 형성된 것이다.
- [0069] 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서에 관련된 외부 전극은, 적층 세라믹 콘덴서의 외부 전극으로서 이용할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다.
- [0070] 또, 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는, 복수의 세라믹 유전체층과, Ni를 포함하는 복수의 내부 전극층이 번갈아 적층되어 있는 세라믹 적층체와,
- [0071] 상기 세라믹 적층체의 외표면에 형성되어 있는 외부 전극
- [0072] 을 구비하고,
- [0073] 상기 내부 전극층이, 본 발명의 Ni 페이스트가 900~1400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성된 소성물로 형성되어 있는 것을 특징으로

하는 적층 세라믹 콘덴서이다.

- [0074] 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서에 있어서, 내부 전극층은, 본 발명의 Ni 페이스트를 스크린 인쇄 등에 의해, 적층층 형성용 세라믹 그린 시트 상에 성형하고, 건조하고, 소성함으로써 형성된 것이다. 본 발명의 Ni 페이스트의 소성 온도는, 900~1400℃, 바람직하게는 1100~1300℃이며, 소성 분위기는, 환원성 분위기이다.
- [0075] 이하, 본 발명을 구체적인 실험예에 근거하여 설명하지만, 본 발명은, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] [실시예]
- [0077] (실시예 1)
- [0078] <Ni 페이스트 및 적층 세라믹 콘덴서의 제조>
- [0079] 먼저, 조성 Sn₂Ta₂O₇의 파이로클로르형 산화물을 얻기 위하여, SnO 분말과 Ta₂O₅ 분말을 각각 칭량 및 혼합하고, N₂-0.1% H₂-H₂O 가스로 이루어지는 환원 분위기 중에 있어서 1000℃에서 소성한 후, 평균 입경이 0.05μm가 될 때까지 분쇄하여 Sn과 Ta를 포함하는 파이로클로르형 산화물을 제조했다. 또한, 얻어진 것이 Sn과 Ta를 포함하는 파이로클로르형 산화물인 것을, XRD(X선 회절)에 의하여 확인했다.
- [0080] 다음으로, 평균 입경 0.3μm의 구상 니켈 분말 100질량부에 대하여, 공재 분말로서 평균 입경 0.05μm의 BaTiO₃ 분말을 10.0질량부, 에틸셀룰로오스(바인더 수지) 6.0질량부, 계면활성제 2.0질량부, 가스제 1.0질량부, 및 디히드로티피네올아세테이트(유기 용제) 100질량부의 비율로 준비하고, 이것에 상기에서 얻은 Sn과 Ta를 포함하는 파이로클로르형 산화물 분말을 표 1에 나타내는 양으로 각각 혼합하고, 3개 톨 밀을 사용하여 혼련함으로써 12종의 Ni 페이스트를 제작했다.
- [0081] 다음으로, 세라믹 그린 시트의 주성분이 되는 평균 입경 0.2μm의 BaTiO₃ 분말에 폴리비닐부티랄계 바인더와 에탄올과 콘덴서 특성을 조정하는 첨가제를 첨가하여 미디어 밀에 의하여 습식 혼합하고, 세라믹 슬러리를 조제했다.
- [0082] 이 세라믹 슬러리를 다이 코터법에 의하여 시트 성형하고, 두께 5.5μm의 세라믹 그린 시트를 준비했다.
- [0083] 계속해서, 이 세라믹 그린 시트 상에, Ni 페이스트를 1.5mm×3.0mm의 직사각형의 패턴으로 인쇄한 후, 건조함으로써, 내부 전극 건조막을 형성했다. 내부 전극 건조막의 두께는 1.5μm였다. 내부 전극 건조막을 갖는 세라믹 그린 시트를, 유전체 유효층이 50층이 되도록 겹쳐 쌓고, 90℃에서 1250kg/cm²의 압력을 가하여 압착 및 성형하여 미소성의 세라믹 적층체를 얻었다.
- [0084] 이 세라믹 적층체를, N₂-0.1% H₂-H₂O 가스로 이루어지는 분위기 중에서 700℃로 가열하고, 바인더를 연소시킨 후, 1220℃에서의 산소 분압이 1×10⁻⁸ atm인 N₂-0.1% H₂-H₂O 가스로 이루어지는 환원 분위기 중에 있어서, 5℃/min의 승온 속도로 승온하고, 1220℃에서 2시간 유지하여 소결 치밀화시키고, 그 후, 냉각 단계에서 N₂-H₂O 가스 분위기 중에서 1000℃에서 3시간의 재산화 처리를 행함으로써 적층 세라믹 소체를 얻었다.
- [0085] 이어서, 적층 세라믹 소체의 양단면에, Cu 분말과 BaO계 유리 프릿을 포함하는 외부 전극 형성용 Cu 페이스트를 도포하고, N₂ 분위기 중, 780℃의 온도에서 소부하여 외부 전극을 형성함으로써 적층 세라믹 콘덴서를 제작했다.
- [0086] 이것을 상술한 12종의 Ni 페이스트 모두에 대하여 행함으로써, 표 1의 시료 번호 1~12의 시료를 얻었다. 또한, 표 1에 있어서, 시료 번호에 *를 붙인 시료는 본 발명의 요건을 만족시키지 않는 비교예이다.
- [0087] 얻어진 적층 세라믹 콘덴서의 외형 치수는, 폭(W): 1.6mm, 길이(L): 3.2mm, 두께(T): 0.7mm이며, 내부 전극층의 두께는 1.2μm이며, 내부 전극 간에 개재하는 세라믹 유전체층의 두께는 4.0μm였다. 또, 유전체층의 1층당 대향 전극의 면적은 3.25mm²였다.
- [0088] <특성의 평가>
- [0089] 상술한 바와 같이 하여 제작한 각 적층 세라믹 콘덴서(표 1의 시료 번호 1~12의 시료)에 대하여, 이하에 설명하는 방법으로, 고온 부하 시험을 행함과 더불어, 내부 전극층의 연속성의 평가, 및 유전체층과 내부 전극층의 계면 근방의 관찰을 행했다.

[0090] (1) 고온 부하 시험

[0091] 시료 번호 1~12의 각 시료로부터 각각 15개를 샘플링하고, 180℃, 60V의 조건으로 고온 부하 시험을 행하고, 절연 저항이 1자릿수 이하할 때까지 필요로 하는 시간을, 각 적층 세라믹 콘덴서의 고장 시간으로 했다. 그리고, 이 고장 시간을 와이블 플롯하여, MTF(평균 고장 시간)를 구했다.

[0092] 또, 와이블 플롯으로부터 얻어지는 형상 파라미터 m값은, 고장 시간의 편차를 평가하기 위한 것이고, 이 m값이 클수록 고장 시간의 편차가 작아, 콘덴서로서 바람직하다.

[0093] MTF 및 m값의 평가 결과를 표 1에 병기한다.

[0094] (2) 내부 전극층의 연속성 평가

[0095] 시료 번호 1~12의 각각의 적층 세라믹 콘덴서를, 내부 전극층에 직교하는 면에서 절단하여 SEM(주사형 전자 현미경)으로 관찰을 행했다. 관찰 배율은 1000배이고, 관찰 시야 중에서 내부 전극을 무작위로 10개 선택하고, 전극이 존재하고 있는 부분의, 전체의 길이에 대한 비율을 측정하고, 연속성으로서 평가했다. 여기에서는 연속성이 95% 이상을 ○로 하고, 95% 미만을 ×로 하여 표 1에 병기했다.

[0096] (3) 유전체층과 내부 전극층의 계면 근방의 관찰

[0097] 시료 번호 1~12의 각각의 적층 세라믹 콘덴서 소체를, 내부 전극층에 직교하는 면에서 절단하고, 칩의 중앙부에 해당하는 영역에 대하여, FIB(집속 이온 빔)에 의한 마이크로 샘플링 가공법을 이용하여 가공하고, 박편화된 분석용 시료를 제작했다. 이 시료를 고분해능의 TEM(투과형 전자 현미경)으로 관찰했다. 관찰 개소는 유전체층과 내부 전극층의 계면 근방으로 했다.

표 1

시료 번호	조성	첨가량 ¹⁾ (질량부)	MTTF (시간)	m값	막의 연속성 (≥95%)
* 1	—	0	77.1	12.65	○
2	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.05	101.1	13.18	○
3	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.1	155.8	15.36	○
4	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.3	190.4	18.76	○
5	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.5	218.9	17.48	○
6	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.6	234.5	15.66	○
7	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.7	248.4	11.71	○
8	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.8	240.9	8.27	○
9	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	1.0	243.6	5.88	○
10	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	1.5	220.6	4.15	○
11	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	2.0	182.1	3.52	○
* 12	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	3.0	168.8	2.90	×

[0098]

[0099] 1) 구상 니켈 분말 100질량부에 대한 Sn과 Ta를 포함하는 파이로클로르형 산화물 분말의 첨가량(질량부)

[0100] 표 1에 나타내는 바와 같이, Sn₂Ta₂O₇의 파이로클로르형 산화물을 첨가하고 있지 않은 시료(시료 번호 1)에 대하여, Sn₂Ta₂O₇의 파이로클로르형 산화물을 첨가한 모든 시료(시료 번호 2~12)에 있어서 MTF가 증가했다. Sn₂Ta₂O₇의 파이로클로르형 산화물의 첨가량을, 구상 니켈 분말 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상으로 함으로써, MTF는 2배 이상으로 향상되었다.

[0101] 한편, Sn₂Ta₂O₇의 파이로클로르형 산화물을 첨가한 모든 시료(시료 번호 2~12)에 있어서 유전체층과 내부 전극층의 사이에 Sn과 Ta의 복합 산화물층의 존재를 확인할 수 있었다. 따라서, MTF의 향상은 Sn과 Ta의 복합 산화물층의 존재와 상관이 있다고 할 수 있다.

[0102] 또, 고장 시간의 편차의 지표인 m값은, Sn₂Ta₂O₇의 파이로클로르형 산화물의 첨가량이, 구상 니켈 분말 100질량부에 대하여 0.4질량부 전후에서 극대를 나타내고, 그리고, 0.7질량부 이상이 되면 m값은 무첨가인 것보다 작아졌다. 이것은 유전체층에 있어서, 유전체층의 내부 영역보다 내부 전극 근방에서 입자 성장이 촉진되어 있었던 것과 일치하고 있었다.

- [0103] 또, 내부 전극의 연속성은 시료 번호 1~11에서 98% 이상을 나타내고, $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 의 파이로클로르형 산화물의 첨가량이, 구상 니켈 분말 100질량부에 대하여 3.0질량부였던 시료 번호 12에서는 연속성은 93%이고, 전극막의 불연이 현저해져 있었다.
- [0104] 이상의 점에서, Ni에 대한 원소 고용에 의한 용점 강하를 최대한 억제하고 고온 부하 수명을 향상시키기 위해서는, 구상 니켈 분말 100질량부에 대하여, $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 의 파이로클로르형 산화물의 첨가량이 0.05~2.0질량부의 범위 내이면 되고, 또한 0.1~0.6부의 범위 내이면, m값을 저하시키는 일 없이 MTF를 2배 이상으로 향상시킬 수 있어, 효율적이고 또한 확실하게 고온 부하 수명을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0105] (실시예 2)
- [0106] $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 의 파이로클로르형 산화물의 조성을, $\text{Sn}^{2+}_{1.865}\text{Ta}_2\text{O}_{6.865}$ 와, $\text{Sn}^{2+}_{1.75}\text{Ta}_{1.75}\text{Sn}^{4+}_{0.25}\text{O}_{6.625}$ 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 실험을 행한바, 양자 모두 실시예 1과 동일한 결과가 얻어졌다. 즉, Sn과 Ta를 포함하는 단상의 파이로클로르형 산화물을 Ni 페이스트 중에 포함함으로써, 본 발명의 작용 효과를 발휘하는 것을 확인할 수 있었다.