

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ H01G 4/12	(45) 공고일자 2001년01월 15일	(11) 등록번호 10-0279015
(21) 출원번호 10-1998-0015903	(24) 등록일자 2000년10월26일	(65) 공개번호 특1998-0086731
(22) 출원일자 1998년05월04일	(43) 공개일자 1998년12월05일	
(30) 우선권 주장 1997-132851 1997년05월06일	일본(JP)	
(73) 특허권자	다이요 유덴 가부시카가이샤	가와다 미쓰구
(72) 발명자	일본국 도쿄도 다이토구 우에노 6초메 16반 20고 요시아끼, 이구찌	
(74) 대리인	일본 도쿄도 다이도오구 우에노 6쵸메 16-20다이요 유덴 가부시카가이샤 (내) 무쯔미, 훈다 일본 도쿄도 다이도오구 우에노 6쵸메 16-20다이요 유덴 가부시카가이샤 (내) 히로시, 기시 일본 도쿄도 다이도오구 우에노 6쵸메 16-20다이요 유덴 가부시카가이샤 (내) 남상선	

심사관 : 임영섭

(54) 유전체 자기

요약

본 발명은 유전율이 충분히 높고, 또한 정전용량의 온도 특성이 양호한 BaTiO₃계 유전체 자기를 제공하기 위한 것으로, BaTiO₃계 유전체 자기의 주성분에 첨가성분으로서 Mg를 가한다. 소성 온도, 시간 등의 조정에 의해 Mg의 결정입자에 대한 확산층(3)의 깊이(D2)를 제어한다. 평균입자직경(D1)에 대해 D2의 값을 5~30%의 범위로 한다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 자기 유전체의 코어 셀 구조를 원리적으로 도시한 단면도.
 도 2는 시료번호 1의 Mg의 확산층의 깊이와 Mg의 농도와의 관계를 나타내는 도면.
 도 3은 비교예로서의 시료번호 2의 Mg의 확산층의 깊이와 Mg의 농도와의 관계를 나타내는 도면.
 도 4는 비교예로서의 시료번호 5의 Mg의 확산층의 깊이와 Mg의 농도와의 관계를 나타내는 도면.
 도 5는 시료번호 1의 정전용량의 온도 특성을 나타내는 도면.
 도 6은 비교예로서의 시료번호 2의 정전용량의 온도 특성을 나타내는 도면.
 도 7은 비교예로서의 시료번호 5의 정전용량의 온도특성을 나타내는 도면

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- 1 : 결정 입자
 2 : 강유전체 부분
 3 : Mg 확산층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 적층 콘덴서 등에 사용되는 유전체 자기(磁器)에 관한 것이다.

적층 콘덴서 등에 사용되는 BaTiO₃를 주성분으로 하는 유전체 자기에 있어서, 높은 유전율과 양호한 온도 특성을 확보하기 위해서, 코어(core)가 되는 강유전체(ferroelectric material)의 부분과 이를 둘러싸는 셸(shell)이 되는 상유전체(paraelectric material)의 부분을 결정 입자와 공존시켜서 코어·셸 구조로 하는 것이 유효하리라고 생각되어지고 있다. 이 코어 셸 구조의 상유전체 부분을 형성하기 위해 Mg를 첨가한다.

그런데, 종래의 Mg 첨가의 코어 셸 구조에 있어서는, Mg의 분포에 대해 특별한 제어가 행해지고 있지 않으며, Mg가 비교적 깊게 확산되어 있다. 이 때문에, 유전율이 충분히 높고, 양호한 온도 특성을 가지는 유전체 자기를 얻을 수 없었다. 즉, 적층 콘덴서의 대용량화에 수반되는 유전체층의 박막화가 진행되고 있으며, 요구되는 품질레벨이 매우 높아지고 있으나, 종래의 유전체 자기에서는 적층 콘덴서의 품질을 충분히 향상시킬 수 없었다.

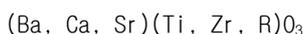
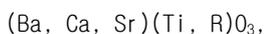
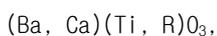
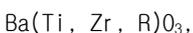
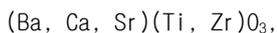
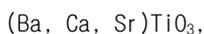
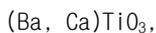
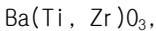
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 유전율이 충분히 높고, 양호한 온도 특성을 가지는 유전체 자기를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 문제점을 해결하고 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, AB₃[여기서 A는 Ba(바륨), Ba(바륨)+Ca(칼슘), Ba(바륨)+Ca(칼슘)+Sr(스트론튬) 중에서 선택된 하나, B는 Ti(티타늄), Ti(티타늄)+Zr(지르코늄), Ti(티타늄)+R(희토류 원소), Ti(티타늄)+Zr(지르코늄)+R(희토류 원소) 중에서 선택된 하나{단, R은 Sc(스칸듐), Y(이트륨), Gd(가돌리늄), Dy(디스프로슘), Ho(홀름), Er(에르븀), Yb(이테르븀), Tb(테르븀), Tm(툴륨), Lu(루테튬)} 등에서 선택된 하나 이상의 희토류 원소}, O는 산소를 나타냄]로 이루어진 주성분과, 적어도 Mg(마그네슘)을 포함하는 첨가성분을 포함하고 있는 유전체 자기에 있어서, 상기 유전체 자기의 결정입자에 있어서의 Mg의 분포층인 Mg 확산층은 평균입자직경을 가진 상기 결정입자의 경우에 상기 결정입자의 표면으로부터 상기 결정입자의 직경에 대해 5%~30%의 깊이까지의 영역에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 유전체 자기에 관한 것이다.

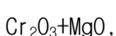
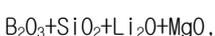
본 발명에 있어서, AB₃로 표시되는 주성분은 다음에 나타내는 조성식의 어느 하나에 의한 것이 바람직하다.



단, R은, Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm, Lu 중의 하나 이상의 희토류 원소이다.

또한, 청구항 2에 나타낸 바와 같이, 첨가성분으로서 Mg 이외에 Li₂O(산화 리튬), SiO₂(산화 실리콘), B₂O₃(산화 붕소), Cr₂O₃(산화 크롬), 및 Al₂O₃(산화 알루미늄) 중의 적어도 하나를 첨가할 수 있다.

또한, 첨가성분은 다음에 나타내는 조성식의 어느 하나에 의한 것이 바람직하다.



Al_2O_3+MgO ,

$Cr_2O_3+Al_2O_3+MgO$,

$Li_2O+SiO_2+MgO+Cr_2O_3$ 및/ 또는 Al_2O_3 ,

$B_2O_3+SiO_2+MgO+Cr_2O_3$ 및/ 또는 Al_2O_3 ,

$B_2O_3+SiO_2+Li_2O+MgO+Cr_2O_3$ 및/ 또는 Al_2O_3

더욱이, 첨가성분으로서 상기 각 조성식에 대해 Ba(바륨), Sr(스트론튬), Ca(칼슘), Zn(아연)의 산화물을 추가한 것으로 할 수 있다.

또한, 청구항 3에 나타난 바와 같이, 상유전체 부분의 깊이를 결정입자 직경의 5%~30%로 할 수 있다.

또한, 상유전체라고 함은, 분극의 정도와 전계의 강도 사이에 직선적 관계가 성립하는 유전체이다.

Mg를 포함하는 유전체 자기에 있어서, Mg의 분포층, 즉 Mg 확산층이 결정입자의 직경에 대해 5%미만의 깊이를 가지고 있는 경우에는, 상유전체 부분이 충분히 형성되지 않아 실온에서의 유전율이 낮으며, 또한 온도 특성이 나쁘다. 다른 한편, Mg의 분포층(Mg 확산층)이 30%를 넘는 깊이를 가지고 있는 경우에는, 상유전체 부분이 너무 작게 되어 고온에서의 온도 특성이 나빠지고, 또한 결정입자와 결정입자 사이에 개재하는 Mg의 양이 적어지기 때문에, Mg에 의한 입자 성장을 억제하는 효과가 저하되고, 코어 셸 구조 및 입자직경의 균일화를 꾀하는 것이 곤란해진다. 이에 대해, 본 발명에 따라서, Mg의 분포층의 입자경계로부터의 깊이가 5%~30%의 범위에 들어 있는 경우에는, 입자와 입자간에 Mg가 적당량 존재하여, Mg에 의한 입자 성장을 억제하는 효과를 적당히 얻을 수 있어, 코어 셸 구조 및 입자직경의 균일화를 꾀할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, Mg의 분포층의 깊이가 소결성이 양호하고, 동시에 유전율이 높으며, 또한 온도 특성이 양호해진다. 따라서, 본 발명은 특히 대용량의 적층 콘덴서의 품질 향상에 기여한다.

다음에, 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세히 설명한다.

적층 콘덴서의 유전체 자기를 얻기 위해서, 주성분으로서의 $BaTiO_3$ 와, 첨가 성분으로서의 MgO , Ho_2O_3 , MnO , SiO_2 를 포함하는 자기 재료를 준비하였다. 이 재료의 조성은 다음과 같다.

$BaTiO_3$ (티탄산 바륨) 100 몰부

MgO (산화 마그네슘) 0.6 몰부

Ho_2O_3 (산화 홀뮴) 0.8 몰부

MnO (산화 망간) 0.4 몰부

SiO_2 (산화 규소) 1.5 몰부

다음에, 이 자기 재료를 볼 밀에 의해 순수한 물 속에서 15시간 혼합한 후 건조하여, 물과 유기 바인더를 첨가해 슬러리로 만들고, 리버스 코터(reverse coater)에 의해 시트로 성형하였다. 다음에, 이 시트에 도전성 페이스트를 도포하여 150매 적층하고, 격자형상으로 마름질하여 다수의 적층체 칩을 제작하였다. 다음으로, 상기 적층체 칩을 환원성 분위기 속에서 1200℃에서 3시간 소성하여, 시료번호 1의 적층 콘덴서를 얻었다.

상술한 방법으로 제작된 적층 콘덴서의 유전체 자기는, 도 1에 원리적으로 도시하는 바와 같이 다수의 결정입자(1)의 집합으로 이루어진다. 결정입자(1)는, 중심부의 강유전체 부분(2)이 상유전체 부분으로서의 Mg 확산층(Mg 분포층)(3)으로 둘러싸인 코어 셸 구조를 갖는다. 또한, Mg는 소성 초기에 입자의 상호간에 위치하고, 소성이 진행됨에 따라 Mg의 일부가 입자의 내부에 확산된다. 이 시료의 Mg 확산층(3)에 있어서의 Mg의 분포를 분석 전자현미경으로 조사한 결과, 도 2에 나타내는 바와 같은 결과가 얻어졌다. 도 2는 평균입자직경(D1)이 약 400nm(나노미터)의 결정입자에 관한 것으로, Mg 확산층(3)의 깊이(D2)는 약 70nm이다. 따라서, Mg 확산층(3)의 깊이(D2)의 평균입자직경(D1)에 대한 비율($D2/D1 \times 100\%$)은 약 17.5%이다. 또한, 평균입자직경에 있어서 D1에 대한 D2의 비율이 17.5%인 것은, 전체 결정입자에 있어서의 D2/D1 $\times 100\%$ 의 값의 평균값과 실질적인 동일한 의미를 갖는다. 다시 말해, 평균값으로 보았을 때 D2/D1 $\times 100\%$ 의 값이 5~30% 범주안에 들어가 있으면 본 발명의 조건이 만족된다.

또한, 도 2 및 후술하는 도 3 및 도 4를 참조하면, 입자경계(결정입자 표면)로부터의 거리(nm)와 입자직경(결정입자의 직경)에 대한 깊이의 비율(%)이 가로축에 표시되고, Mg의 농도가 원자(atomic)비(%)로 세로축에 표시되어 있다.

이 시료의 25℃에 있어서의 비유전율(ϵ_r)은 23600이었다.

또한, 정전용량의 온도특성 $\Delta C+125$ 및 $\Delta C-55$ 를 측정하였더니, -2.1% 및 -7.1% 이었다. 여기서, 정전용량의 온도특성 $\Delta C+125$ 및 $\Delta C-55$ 는 다음 식에 따라 구했다.

$$\Delta C+125 = \{(C+125 - C+25) / C+25\} \times 100(\%)$$

$$\Delta C-55 = \{(C-55 - C+25) / C+25\} \times 100(\%)$$

단, C+25는 25℃일 때의 정전용량, C+125는 125℃일 때의 정전용량, C-55는 -55℃일 때의 정전용량이다.

또, -55℃ 및 +125℃ 이외의 온도에서도, 정전용량의 온도특성을 상기와 마찬가지로 구한 결과, 도 5에 나타내는 결과가 얻어졌다. 이 도 5로부터 명백히 알 수 있는 바와 같이, 본 시료의 유전체 자기는 평탄한 정전용량의 온도특성을 가지며, 고품질의 적층 콘덴서를 제공할 수 있다.

Mg의 확산층(3)의 깊이(D2)를 여러 가지로 변화시킨 시료를 얻기 위해서 소성시간만을 1~8시간의 범위에서 다양하게 바꾸고, 그 밖에는 시료번호 1과 동일한 조건에서 다양한 시료(적층 콘덴서)를 제작하여, Mg의 확산층(3)의 깊이(D2), 비유전율($\epsilon \gamma$), 정전용량의 온도특성을 구했다. 다음에, 대표적 시료의 측정 결과를 이하의 표에 나타낸다.

시료번호	D2	$\epsilon \gamma$	$\Delta C+125$	$\Delta C-55$
2	10	1670	+13.8%	-12.2%
3	20	2000	+9.5%	-9.0%
4	120	2400	+10.0%	-9.5%
5	150	1890	+22.3%	-23.4%

상기 표의 각 시료번호의 결정입자의 평균입자직경(D1)은 각각 400nm이기 때문에, $(D2/D1) \times 100\%$ 의 값은 시료번호 2, 3, 4, 5에 대하여, 2.5%, 5%, 30%, 37.5%이다.

또, 시료번호 2, 3, 4, 5의 소성 시간은 약 1시간, 약 1.5시간, 약 5시간, 약 8시간이다.

또한, 본 발명에서는, 비유전율($\epsilon \gamma$)이 2000 이상이고 정전용량의 온도특성($\Delta C+125$ 및 $\Delta C-55$)이 $\pm 10\%$ 이하인 유전체 자기를 합격품으로 하고 있다. 따라서, 상기 표의 시료번호 2 및 시료번호 5의 것은 본 발명의 범위 밖의 것으로서, 비교예를 나타낸다.

한편, 시료번호 1~5 및 그 밖의 시료의 결과로부터 $(D2/D1) \times 100\%$ 값의 바람직한 범위는 5~30%이고, 보다 바람직한 범위는 10~25%이며, 가장 바람직한 범위는 15~20%임이 확인되어 있다.

도 3은 비교예의 시료번호 2의 Mg의 농도 분포를 도 2와 마찬가지로 나타낸다. 시료번호 2와 같이 Mg의 확산층(3)의 깊이가 얇은 경우에는 결정입자의 표면에서의 Mg의 농도가 높음에도 불구하고, 결정입자의 내부에서의 Mg의 농도가 낮고, 코어 셸 구조의 효과를 충분히 얻을 수 없다.

도 6은 비교예의 시료번호 2의 정전용량의 온도특성을 도 5와 마찬가지로 나타낸다. 도 6으로부터 명백히 알 수 있는 바와 같이, Mg의 확산층(3)의 깊이(D2)의 평균입자직경(D1)에 대한 비율이 2.5%로 매우 낮은 시료번호 2의 온도특성은, D2의 D1에 대한 비율이 17.5%인 시료번호 1의 온도특성보다 대폭적으로 떨어진다.

도 4는 비교예의 시료번호 5의 Mg의 분포를 도 2와 마찬가지로 나타낸다. 시료번호 5와 같이 Mg가 안쪽 깊숙히까지 확산되면, 코어 셸 구조를 안정적으로 얻기가 곤란해지며, 또한 강유전체 부분(2)이 너무 작아져서, 고온에서의 정전용량의 온도특성이 나빠진다.

도 7은 비교예의 시료번호 5의 정전용량의 온도특성을 도 5와 마찬가지로 나타낸다. 이 도 7로부터 명백한 바와 같이, Mg 확산층(3)이 너무 깊어지면 고온에서의 온도특성이 현저히 나빠진다.

상술한 시료번호 1~5에 있어서는, 소성 온도를 1200℃로 했으나, 이 소성온도는 소성이 가능한 온도보다는 높고, 또한 확산이 너무 빨라서 코어 셸 구조를 만드는 것이 불가능하게 되는 온도보다는 낮은 범위에서 임의로 선택할 수 있다. 시료번호 1의 자기재료 또는 BaTiO₃를 주성분으로 하는 자기재료인 경우엔, 1150℃는 소성이 불가능하거나 혹은 소성이 곤란하며, 1400℃에서는 Mg의 확산이 빨라서 코어 셸 구조를 만들 수 없다. 소성 온도가 1250℃인 경우에는 5시간 소성하면, 시료번호 5와 같은 효과를 얻을 수 있으며, 본 발명에 속하지 않는 시료가 된다. 그러므로, 소성 온도가 1250℃인 경우에는 소성 시간을 4시간 이하로 억제하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

본 발명은 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니며, 예를 들어 다음의 변형이 가능하다.

(1) Mg의 확산층(3)의 깊이(D2)의 제어는, 소성 온도, 소성 시간의 조정에 한정되지 않는다. 주성분인 Ba, Ti조성비, Mg 첨가량, 그 밖의 첨가물의 첨가량, 가소성 조건, 소성 분위기(산소 분압 등), 소성 온도 프로파일 등의 조정에 의해서도 제어할 수 있다.

(2) 적층 콘덴서 이외의 자기 전자부품에도 적용할 수 있다.

(3) 필요에 따라서 유전체 자기재료에 Mn(망간), V(바나듐), Cr(크롬), Co(코발트), Ni(니켈), Fe(철), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴), Ta(탄탈), W(텅스텐) 등의 원소 또는 이들의 산화물이나 화합물을 첨가할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

ABO₃[여기서, A는 Ba(바륨), Ba(바륨)+Ca(칼슘), Ba(바륨)+Ca(칼슘)+Sr(스트론튬) 중에서 선택된 하나, B는 Ti(티타늄), Ti(티타늄)+Zr(지르코늄), Ti(티타늄)+R(희토류 원소), Ti(티타늄)+Zr(지르코늄)+R(희토류 원소) 중에서 선택된 하나[단, R은 Sc(스칸듐), Y(이트륨), Gd(가돌리늄), Dy(디스프로슘), Ho(홀뮴), Er(에르븀), Yb(이테르븀), Tb(테르븀), Tm(툴륨), Lu(루테튬)] 등에서 선택된 하나 이상의 희토류 원소}, O는 산소를 나타낸다.]로 이루어진 주성분과, 적어도 Mg(마그네슘)을 포함하는 첨가성분을 포함하고 있는 유전체 자기에 있어서, 상기 유전체 자기의 결정입자에 있어서의 Mg의 분포층은 평균입자직경을 가진 상기 결정입자의 경우에 상기 결정입자의 표면으로부터 상기 결정입자의 직경에 대해 5%~30%의 깊이까지의 영역에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 유전체 자기.

청구항 2

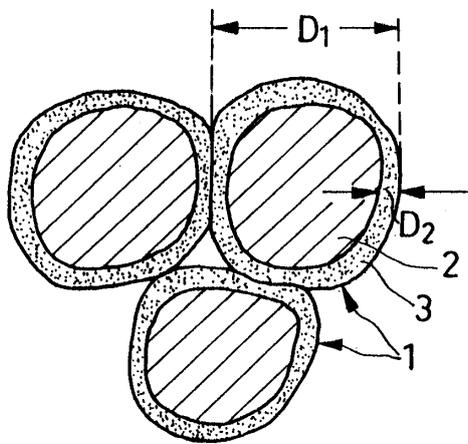
제 1 항에 있어서, 상기 첨가성분은 Li_2O (산화 리튬), SiO_2 (산화 규소), B_2O_3 (산화 붕소), Cr_2O_3 (산화 크롬), 및 Al_2O_3 (산화 알루미늄) 중의 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유전체 자기.

청구항 3

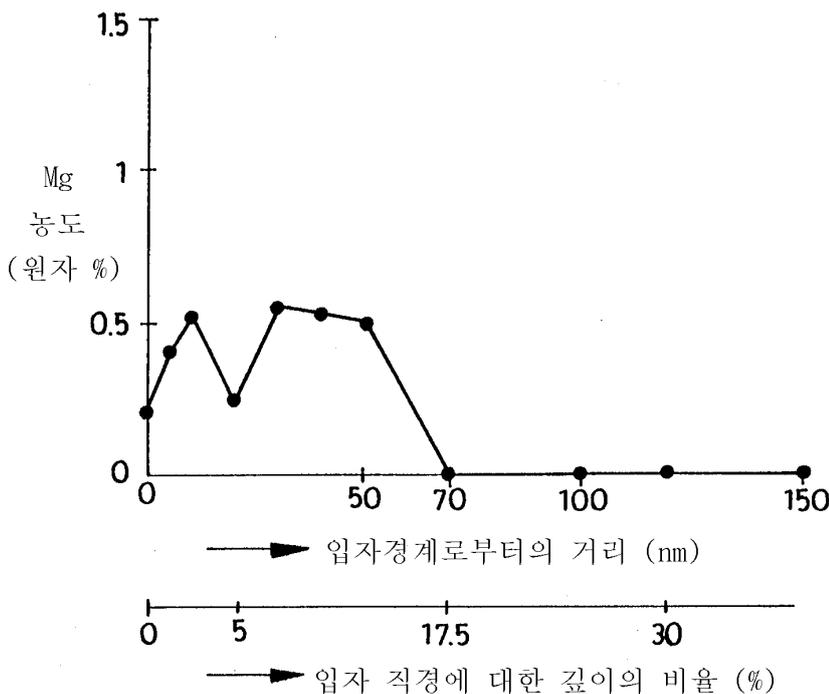
ABO_3 [여기서, A는 Ba(바륨), Ba(바륨)+Ca(칼슘), Ba(바륨)+Ca(칼슘)+Sr(스트론튬) 중에서 선택된 하나, B는 Ti(티타늄), Ti(티타늄)+Zr(지르코늄), Ti(티타늄)+R(희토류 원소), Ti(티타늄)+Zr(지르코늄)+R(희토류 원소) 중에서 선택된 하나{단, R은 Sc(스칸듐), Y(이트륨), Gd(가돌리늄), Dy(디스프로슘), Ho(홀뮴), Er(에르븀), Yb(이테르븀), Tb(테르븀), Tm(툴륨), Lu(루테튬) 등에서 선택된 하나 이상의 희토류 원소}, O는 산소를 나타냄]로 이루어진 주성분과, 적어도 Mg(마그네슘)을 포함하는 첨가성분을 포함하고 있는 유전체 자기에 있어서, 상기 유전체 자기의 결정입자는 강유전체로 이루어진 성분과 이 강유전체로 이루어진 성분을 둘러싸는 상유전체로 이루어진 성분으로 구성되고, 평균입자직경을 가진 상기 결정입자의 경우에, 상기 상유전체로 이루어진 부분은 상기 결정입자의 표면으로부터 상기 결정입자의 직경에 대하여 5%~30%의 깊이까지의 영역에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 유전체 자기.

도면

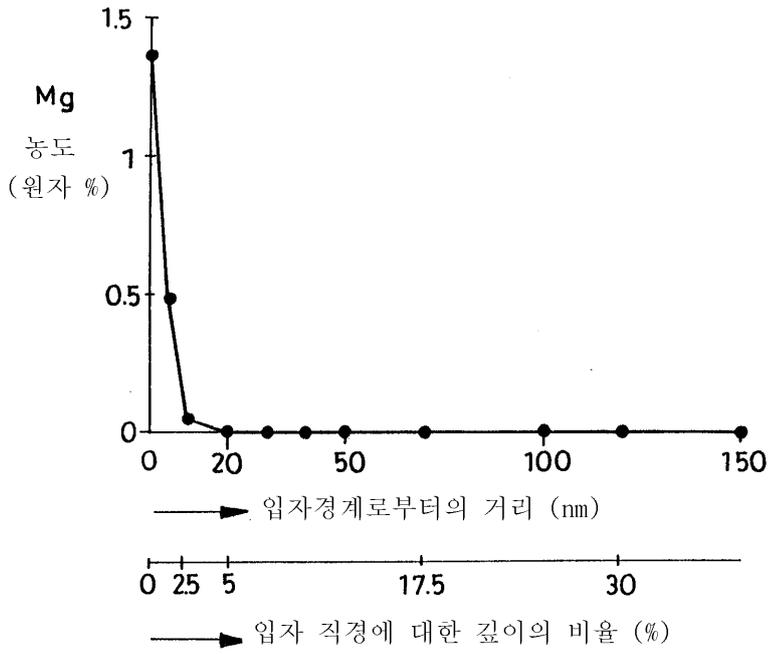
도면1



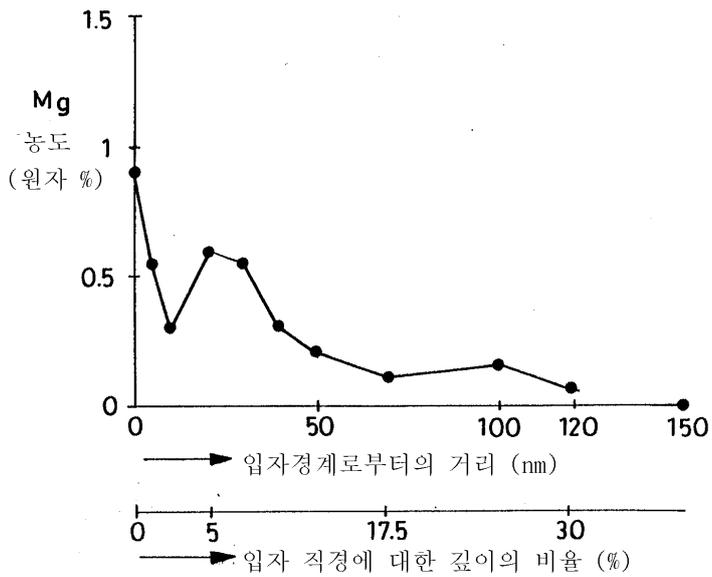
도면2



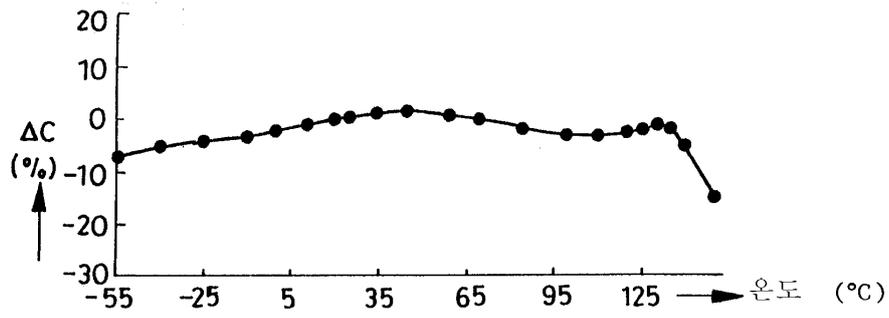
도면3



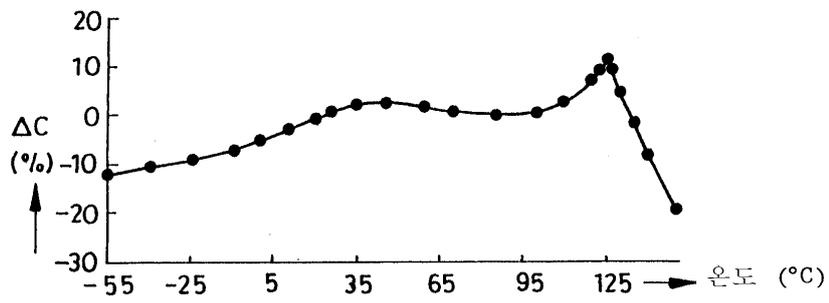
도면4



도면5



도면6



도면7

