(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01G 4/12

(45) 공고일자 2005년01월13일
(11) 등록번호 10-0466073
(24) 등록일자 2005년01월04일

(21) 출원번호 10-2002-0028881
(22) 출원일자 2002년05월24일

(65) 공개번호 10-2003-0094521
(43) 공개일자 2003년12월18일

(73) 특허권자 삼성전기주식회사
경기 수원시 팔달구 매탄3동 314번지

(72) 발명자 장동규
경기도수원시권선구세류동대우아파트123동801호

허강헌
경기도수원시팔달구망포동벽산아파트105-1401

손희영
경기도용인시수지읍한성아파트103동302호

(74) 대리인 특허법인씨엔에스

심사관 : 인치복

(54) 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물, 그제조방법 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서

요약

본 발명은 균일성 및 절연저항이 증대된 유전체 조성물, 그 제조방법 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것으로서, 저온소성 가능하고, 균일성, 유전율 및 절연저항(비저항)이 향상된 유전체 조성물, 그 제조방법 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서를 제공하고자 하는데, 그 목적이 있는 것이다.
본 발명은 $(Ba_{1-x-y}Ca_xA_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aB'_bB'_c)O_{3+m}$ (단,식에서, $0.01 \leq x \leq 0.10$, $0.003 \leq y \leq 0.015$, $0.16 \leq a \leq 0.20$, $0.003 \leq b \leq 0.015$, $0 \leq c \leq 0.015$, $1.000 \leq m \leq 1.010$이고; A는 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; B'는 Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; 그리고 B"는 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분임)로 표현되는 유전체 성분 및 $zLi_2O-2(1-z)SiO_2$ ($0 \leq z \leq 0.9$)로 표현되는 소결조제로 구성되는 유전체 조성물, 그 제조방법 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

유전체, 도너, 억셉터, 소성온도, 유전율, 절연저항, 균일성, 세라믹 콘덴서

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 유전체 조성물 제조방법의 일례를 나타내는 공정도
도 2는 본 발명의 방법으로 제조된 유전체 조성물의 XRD분석결과도
도 3은 본 발명의 방법으로 제조된 유전체 조성물의 전자주사현미경사진

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 균일성 및 절연저항이 증대된 유전체 조성물, 그 제조방법 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 주원료 성분과 부원료성분의 입도를 제어, 혼합하여 동시에 하소하고 이에 소결조제가 별도로 첨가 혼합된 균질성 및 절연저항이 증대된 유전체 조성물, 그 제조방법 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것이다.
일반적으로 사용되고 있는 Y5V 온도특성을 나타내는 고유전율 재료로는 주원 료로 $BaCO_3$, $CaCO_3$, TiO_2 및 ZrO_2를 고상반응으로 합성시켜 제조한 $(Ba_{1-x}Cax)_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_{3+m}$와 전기적 특성 향상을 위한 부원료로 여러가지 첨가제를 혼합하여 사용한다.
예를들어, Ni을 내부 전극으로 사용하여 Y5V 특성을 만족하는 적층 세라믹 콘덴서 제조시 유전체층으로는 티탄산바륨($BaTiO_3$), 지르콘산바륨 ($BaZrO_3$), 티탄산칼슘($CaTiO_3$), 지르콘산칼슘($CaZrO_3$)등의 주성분 원료 분체와 각종의 부원료 분체가 혼합된 분체의 소결체가 사용된다.
첨가제로는 억셉터(acceptor)로써 모재내에 미리 산소공공을 형성시켜서 내환원성을 부여하기 위한 첨가제인 망간 산화물과 이때 생성된 산소공공에 의해 절연저항 열화의 가속화에 대한 전하를 보상하기 위한 도너(donor)로써 Y_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Dy_2O_3, V_2O_5 등의 희토류 원소계중 하나 이상의 첨가제, 그리고 유리 성분의 소결조제등이 사용된다.
주성분 원료 분체는 고상합성에 의하여 제조된다. 이러한 방법으로 제조한 $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_{3+m}$ 분체는 열처리시 온도 및 반응시간을 조절함으로써 입자의 크기를 조절할 수 있으며, 비교적 공정이 간단하고 분체 제조원가가 싸다는 장점을 갖는다.
그러나, $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_{3+m}$ 이외의 첨가제가 배치공정에서 단순히 혼합되기 때문에, 주성분 원료와 부원료의 혼합시 균일성이 저조하며, 이로 인하여 미 세구조의 불균일성을 유발하게 된다.
즉, $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_{3+m}$와 첨가제가 골고루 섞이지 못하여 부분적으로 편석되는 경우, 편석 정도에 따른 입성장 거동이 달라지게 되므로 미세구조의 불균일한 분포가 야기된다.
이러한 불균일성은 전기적 특성의 편차를 유발시킬 뿐만 아니라 신뢰성에 심각한 문제를 유발시킨다.
따라서, 첨가제 혼합시 $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_{3+m}$와 첨가제가 골고루 섞이는 것이 중요하다.
특히, 적층 세라믹 콘덴서가 소형화 및 박층화됨에 따라 유전체 두께가 감소하게 되고 이로 인하여 $(Ba_{1-x}Ca_x)_m(Ti_{1-y}Zr_y)O_{3+m}$와 첨가제의 균일한 혼합은 고용량화 및 박층화 적층 세라믹콘덴서 제조에 있어 주요 공정변수가 되고 있다.
따라서, 종래 미리 하소한 주원료 분체와 적층 세라믹 콘덴서의 내환원성부여 및 절연저항 열화방지 및 신뢰성향상등 전기적 특성을 제어하기 위해 첨가해 주는 미량의 첨가제를 단순히 혼합하거나 배치 공정상에서 섞어주는 과정만으로는 분산 정도를 제어하기가 어려워, 이와 같이 제조된 유전체 조성물을 고용량용 적층 세라믹 콘덴서에 적용시 미세구조의 불균일에 의한 내전압 특성 편차가 유발되고 신뢰성에 좋지 않은 영향을 끼치게 된다.
상기한 문제점을 개선하기 위하여 원료 분체의 분산성을 향상시키기 위한 방법으로 장시간 혼합하는 방법이 제안되었으나, 이 방법의 경우에는 처리시간이 길 어서 공정비용이 증가할 뿐만 아니라 이물질이 혼입될 우려가 있다.
한편, 일본특허공개 2000-243652에는 주원료성분, 부원료 성분 및 소결조제를 동시에 합성한 유전체 조성물이 개시되어 있으나, 이 경우에는 소결조제가 유전체 조성물을 강하게 결합시켜 줌으로써 입도를 미세하게 조절하기 어렵게 된다.
더욱이, 종래기술들의 경우에는 1200℃ 이상의 고온에서 소성하므로서 고유전율이 구현되더라도 고온소성으로 인해 전극 끊김이 발생하고 결정립의 크기가 증가하여 초박층의 적층 세라믹 콘덴서에 적용하기에는 기술적인 한계가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명의 목적은 저온소성 가능하고, 균일성, 유전율 및 절연저항(비저항)이 향상된 유전체 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
본 발명의 다른 목적은 상기 유전체 조성물을 이용한 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 일 견지에 의하면,
하기 화학식 (1)로 표현되는 유전체 성분 및 하기 화학식 (2)로 표현되는 소결조제로 구성되는 유전체 조성물이 제공된다.

화학식 1

$$(Ba_{1-x-y}Ca_xA_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aB'_bB'_c)O_{3+m}$$

(상기 식에서, $0.01 \le x \le 0.10$, $0.003 \le y \le 0.015$, $0.16 \le a \le 0.20$,
$0.003 \le b \le 0.015$, $0 \le c \le 0.015$, $1.000 \le m \le 1.010$이고; A는 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; B'는 Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; 그리고 B'는 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분임)

화학식 2

$$zLi_2O\text{-}2(1\text{-}z)SiO_2 \quad (0 \le z \le 0.9)$$

본 발명의 다른 견지에 의하면,
바륨공급원, 칼슘공급원, 티탄공급원 및 지르코니아 공급원으로 이루어지는 주원료 성분과 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분, Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분 및 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분으로 이루어지는 부원료 성분을 혼합한 후 하소하여 하기 화학식 (1)로 표현되는 유전체 성분을 제조하는 단계;
(화학식 1)
$(Ba_{1-x-y}Ca_xA_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aB'_bB'_c)O_{3+m}$
(상기 식에서, $0.01 \le x \le 0.10$, $0.003 \le y \le 0.015$, $0.16 \le a \le 0.20$,
$0.003 \le b \le 0.015$, $0 \le c \le 0.015$, $1.000 \le m \le 1.010$이고; A는 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이 고; B'는 Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; 그리고 B'는 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분임)
상기와 같이 제조된 화학식 (1)의 유전체 성분에 하기 화학식(2)의 소결조제를 첨가하여 혼합하는 단계; 및
(화학식 2)
$zLi_2O\text{-}2(1\text{-}z)SiO_2$ $(0 \le z \le 0.9)$
상기와 같이 혼합된 유전체 성분과 소결조제의 혼합물을 소결하는 단계를 포함하여 구성되는 유전체 조성물의 제조방법이 제공된다.
본 발명의 또 다른 견지에 의하면,
본 발명의 유전체 조성물로 이루어진 세라믹층과 니켈로된 내부 전극층을 갖는 적층 세라믹 콘덴서가 제공된다.
이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
본 발명은 유전체 조성물에서 주원료 성분, 부원료성분 및 소결조제등이 균일한 상으로 혼합되지 않는 것 즉, 편석으로 인하여 제품 특성에서의 산포가 증가하고 절연저항특성이 저하됨을 개선하고 이와 동시에 제품에 적용시 저온소성 가능하도록 하여 전극끊김을 방지하고 이에 따라 제품 신뢰성 및 생산비용 절감을 도모하고자 하는 것이다.
본 발명에 의하면, 적층 세라믹 콘덴서의 절연층으로 사용되는 균일하고 유 전율 및 절연저항(비저항)이 개선된 유전체 조성물이 제공된다.
본 발명의 유전체 조성물은 하기 화학식 (1)의 유전체 성분과 소결조제로 구성된다.
(화학식 1)
$(Ba_{1-x-y}Ca_xA_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aB'_bB'_c)O_{3+m}$
(단, 상기 식에서, $0.01 \le x \le 0.10$, $0.003 \le y \le 0.015$, $0.16 \le a \le 0.20$, $0.003 \le b \le 0.015$, $0 \le c \le 0.015$, $1.000 \le m \le 1.010$이고, A는 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고, B'는 Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 원소이고, B'는 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 원소임)
상기 x, y, a, b, c 및 m값은 소성가능여부 및 특성등을 고려하여 선정된 것이다.
상기 화학식(1)의 유전체 성분은 주원료 성분과 부원료 성분이 단일한 단계로 혼합, 하소되어 주성분 자리에 부성분이 치환된 균일한 단일상으로 되어 있다.
또한, 상기 화학식(1)의 유전체 성분은 Ba, Ca, Ti 및 Zr 의 산화물 주원료 성분 분체와 화학식(1)의 A, B' 및 B'자리에 치환되는 부원료 성분의 입도를 제어하면서 동시에 하소하여 제조된다.
상기한 유전체 성분의 제조방법에 의하면, 주원료 성분에 대한 부원료 성분 들의 치환효과가 증대되고, 균일하고 절연저항(비저항)이 증대된다.

이하, 본 발명에 따라 유전체 조성물을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.
도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 유전체 조성물을 제조하기 위해서는 주원료 성분과 부원료 성분을 하기 화학식(1)의 조건을 만족하도록 혼합하여야 한다.
(화학식 1)
$(Ba_{1-x-y}Ca_xA_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aB'_bB'_c)O_{3+m}$
(상기 식에서 Ca의 몰분율(x)은 0.01 0.10이고, A의 몰분율(y)은 0.003 0.015이고, Zr의 몰분율(a)는 0.16 0.20이고, B'의 몰분율(b)은 0.003 0.015이고, B'의 몰분율 (c)는 0 0.015이고, 그리고 m은 1.000 1.01임).
상기와 같이 주원료성분과 부원료성분을 혼합한 후, 건조, 하소 및 분쇄하므로써 유전체 성분이 제조되는데, 이에 대하여 설명한다.
상기 주원료 성분은 바륨공급원, 칼슘공급원, 티탄공급원 및 지르코니아 공급원으로 이루어진다.
상기 주원료 성분인 바륨공급원, 칼슘공급원, 티탄공급원 및 지르코니아 공급원은 특별히 제한되는 것은 아니며 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 어느 것이나 사용가능하다.
상기 주원료 성분으로는 탄산바륨, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 산화티탄, 티탄산 바륨, 지르콘산바륨, 티타산 칼슘 및 지르콘산칼슘등을 들수 있다.
상기 유전체 성분의 주원료 성분으로서 탄산바륨, 탄산칼슘, 산화지르코늄, 산화티탄을 사용하는 경우에는 하기 반응식(1)과 같이 반응하여 $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ 을 형성하게 된다.

반응식 1

$$(1-x)BaCO_3 + xCaCO_3 + (1-y)TiO_2 + yZrO_2 \text{ ----> } (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3 + CO_2$$

그리고 부원료 성분은 상기 화학식(1)의 A-자리 및 B-자리(B',B')에 치환되는 성분으로서, Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분, Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분 및 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분으로 이루어진다.
상기 A-자리에는 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이 치환되고, B'-자리에는 Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이 치환되고, 그리고 B'-자리에는 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이 치환된다.
주원료 성분과 혼합된 부원료 성분은 하소처리시 다음과 같은 반응이 일어난다.
즉, 2가 산화물은 하기 반응식(2)와 같이 억셉터로서 B-자리(B')에 치환된다.
상기 2가 산화물은 억셉터로서 환원분위기 소성시 발생하는 전자를 트랩(trap)함으로써 비저항의 내환원성을 갖도록 해 준다.

반응식 2

$$(B')O \xrightarrow{TiO_2} (B')_{Ti}'' + O_O^{\times} + V_O^{\cdot\cdot}$$

(상기 식에서, (B')O : 2가인 (B')이온의 산화물, $(B')_{Ti}''$: B-자리인 티타늄격자자리에 치환되어 유효 음의 2가 전하를 띄게 된 (B')이온, Ox_O : 산소격자자리에 존재하여 유효전하를 띄지 않는 산소이온, $V_O^{\cdot\cdot}$: 유효 양의 2가 전하를 띄는 산소빈자리)
또한, 3가 산화물은 반응식 (3)과 같이 도너로서 A- 자리에 치환되고 그리고 5가 산화물은 반응식 (4)과 같이 도너로서 B-자리(B')에 치환된다.
상기 3가 산화물 및 5가 산화물은 도너로서 산소공공의 이동(migration)을 감소시켜 신뢰성을 향상시키는 역할을 한다.

반응식 3

$$A_2O_3 \xrightarrow{3BaO} 2A_{Ba}^{\cdot} + 3O^{\times}_O + V_{Ba}''$$

(상기 식에서, A_{Ba} ':A-자리인 바륨격자자리에 치환되어 유효 양의 1가 전하를 띄게 된 A이온, Ox_O : 산소격자자리에 존재하여 유효전하를 띄지 않는 산소이온, V_{Ba} '': 유효 음의 2가 전하를 띄는 바륨빈자리)

반응식 4

$$2(B'')_2O_5 \xrightarrow{5TiO_2} 4(B'')_{Ti}^{\cdot} + 10O^{\times}_O + V_{Ti}''''$$

(상기 식에서, $(B')_2O_5$: 5가인 (B')이온의 산화물, B'_{Ti} '': B-자리인 티타늄격자자리에 치환되어 유효 양의 1가 전하를 띄게 된 (B')이온, Ox_O : 산소격자자리에 존재하여 유효전하를 띄지 않는 산소이온, V_{Ti} '': 유효 음의 4가 전

하를 띄는 티타늄 빈자리)
상기 반응식(3) 및 (4)에서도 알 수 있는 바와 같이, 동일한 양의 도너 첨가시 B-자리(B')에 치환되는 부원료 성분(첨가제)을 사용할 경우 모재인 Ti이온에 대해 억셉터로 작용하는 양이온과의 전자가 차이에 의해서 유발되는 정전기적 에너지를 보상하게 되므로 A-자리에만 치환하는 부원료 성분을 사용할 경우보다 치환이 용이할 뿐만 아니라 계 전체의 안정화에 도움이 된다.
상기 건조, 하소 및 분쇄방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 이 기술분야에서 행해지고 있는 있는 방법이라면, 어느 것이나 가능하다.
특히, 상기 건조는 습식방법에 의하여 주원료성분과 부원료성분이 혼합되는 경우에 행하여짐은 물론이다.
즉, 상기 건조는 건식방법에 의하여 주원료성분과 부원료성분이 혼합되는 경우에는 행할 필요가 없다.
상기와 같이 하소된 유전체 성분의 분체는 건식 또는 습식 분쇄방법으로 최 종입도가 0.5±0.1㎛이 되도록 분쇄하는 것이 바람직하다.
다만, 분쇄중 미분이 다량 발생하면 소성 후 입자크기가 불균일한 분포가 되는 원인이 되며, 이는 소성체의 전기적 특성의 편차유발 및 특성 저하등 적층 세라믹 콘덴서 특성에 좋지 않은 영향을 끼치게 되므로 미분 생성이 억제되도록 공정을 제어할 필요가 있다.
상기 유전체 성분은 모든 주원료 성분과 부원료성분을 동시에 혼합, (건조), 하소하여 단일상으로 형성하거나 또는 일부의 주원료 성분과 부원료 성분을 혼합, 하소하고 이에 나머지 주원료 성분과 부원료 성분을 혼합, 하소하여 유전체 성분을단일한 상으로 형성할 수 있다.
한편, 본 발명의 유전체 조성물에는 부원료 성분이 편석되지 않은 균일한 유전체 성분을 형성하기 위하여 하기 화학식(2)의 소결조제가 첨가된다.
(화학식 2)
$zLi_2O-2(1-z)SiO_2$ $(0 \leq z \leq 0.9)$
상기 식(2)에서 바람직한 z 값은 0.002 0.9이다.
상기 소결조제는 도 1에 나타난 바와 같이 Li_2O분말과 SiO_2 분말을 주성분으로 하여 혼합한 후, 열처리(하소 또는 용융)한 다음, 분쇄하여 제조된다.
상기 소결조제의 제조방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 통상 행해지고 있는 방법이면 어느 것이나 사용가능하다.
상기와 같이 제조된 소결조제는 하소된 유전체 성분에 첨가된다.
즉, 상기 소결조제는 유전체 성분의 형성공정과는 별도로 제조된 후 하소된 유전체 성분에 첨가된다.
상기 조결조제는 유전체 조성물의 소성온도를 낮추기 위하여 첨가되는 것으로서, 그 첨가량이 너무 적은 경우에는 그 첨가효과가 미비하고, 너무 많은 경우에는 소성온도는 낮출 수 있으나, 전기적특성을 열화시킬 우려가 있으므로, 그 첨가량은 유전체 성분의 중량에 대하여 0.1-1.0wt%로 설정하는 것이 바람직하다.
상기 소결조제로는 400 1300℃에서 열처리하여 얻은 유리상 혹은 유리조성물 분체가 사용될 수 있다.
상기 유리 조성물은 유리물질을 구성하는 각 성분의 녹는점보다 낮은 온도에서 하소하여 합성한 것이며, 유리상은 유리물질을 구성하는 성분의 녹는점보다 높은 온도에서 용융하여 만든 것이다.
소결조제 즉, 유리성분의 입자크기가 너무 크게되면 미세구조가 불균일하게 될 뿐만 아니라 고적층용 적층 세라믹 콘덴서 제작시 얇은 막 성형이 불가능하게 되므로 바람직하게는 1㎛이하, 보다 바람직하게는 0.5㎛이하의 크기로 분쇄하여 유전체 성분에 첨가한다.
상기와 같이, 유전체 성분에 소결조제를 첨가하여 혼합한 다음, 소성하므로써, 본 발명에 부합되는 유전체 조성물이 얻어진다.
상기 소성시 소성온도는 1000 1200℃로 설정하는 것이 바람직하다.
상기 소성공정은 특별히 한정되는 것은 아니며, 이 기술분야에서 행해지고 있는 것이라면 어느 것이나 사용가능하다.
이와 같이 본 발명에서는 일차적으로 주원료 성분과 부원료 성분을 동시에 하소하여 유전체 성분을 단일한 상으로 합성함으로써 유전체 성분의 주성분 원료에 대한 부원료의 치환과 배치 공정에서의 분산이 용이한 유전체 조성물을 제공할 수 있다.
또한, 본 발명에 의하면, 도너가 A-자리와 B-자리(B')에 동시에 첨가되어 재료내 치환효과가 극대화되어 균일한 유전체 조성물을 얻을 수 있고, 국부적인 조성 불균일성이 감소되어 소성체에 대한 미세구조의 불균일성에 따른 용량 산포가 억제되어 비저항이 향상된다.
또한, 본 발명의 유전체 조성물은 저온소성가능한 것으로 제품에 적용시 종래의 소결온도보다 100 200℃ 낮은 온도인 약 1050 1150℃의 낮은 온도에서도 소성이 가능하다.
또한, 본 발명은 낮은 온도에서 소결이 가능한 유전체 조성물을 제공함으로써 전극 끊김이 감소하여 신뢰성이 높은 적층 세라믹 콘덴서의 제조를 가능하게 한다.
더욱이, 본 발명의 유전체 조성물은 치밀한 미세조직을 갖을 뿐만 아니라 2 3㎛으로 결정립이 작아 초박형 적층 세라믹 콘덴서에 적용가능한 것이다.
이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
<실시예 1>
탄산바륨, 탄산칼슘, 지르코늄, 산화티탄, 이트륨, 바나듐 그리고 이산화망간 분말을 잘 혼합하여 건조한 후, 전기로에서 1050℃, 4시간 열처리하여 주성분 원료 분체와 부성분 원료 분체를 동시에 하소하여 일반식 $(Ba_{1-x-y}Ca_xY_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aMn_bV_c)O_{3+m}$ (이하, 'BCYTZMV'라 한다)의 유전체 성분을 제조하였다.
상기 각 성분의 양은 BCYTZMV 유전체 성분중 Ca의 몰수인 x, Y의 몰수인 y, Zr의 몰수인 a, Mn의 몰수인 b 그리고 V의 몰수인 c는 하기 표 1의 값이 되도록하였다

한편 5번의 유전체 성분은 종래의 방법으로 주원료 성분인 탄산바륨, 탄산칼슘, 지르코늄 및 산화티탄을 먼저 하소한 후, 부원료 성분을 첨가하고 혼합하여 유전체 성분을 제조하였다.
이때 하소된 분체의 평균입경은 0.6㎛(입도분석기 측정)이고, 형광 X선 분석기(XRF)를 이용하여 정량분석한 결과 A/B 비(m 값)가 1.004인 BCYTZMV를 얻었다.
하기 표 1의 3번 유전체 성분에 대하여 하소후의 BCYTZMV분체에 대한 XRD 분석 및 주사전자현미경관찰을 행하고, 그 결과를 각각 도 2 및 도 3에 나타내었다.
도 2의 XRD 분석결에 나타난 바와 같이, 하소 후 파우더는 미반응 생성물이 거의 없음을 알 수 있고, 도 3의 주사전자현미경사진은 입도 분석 결과(입경: 0.6㎛)와 유사함을 알 수 있다.
상기 하소된 BCYTZMV 유전체 성분에 소결조제로 유리성분을 첨가하여 시편을 제작하였다. 유리 성분으로는 일반식 z Li_2O-2(1-z)SiO_2 (z: 0.5몰)의 유리조성물 (LS)을 볼 메디아(Ball Media)분쇄기를 이용하여 0.5㎛이하의 크기로 분쇄하여 BCYTZMCV 무게 100에 대하여 0.2 무게비로 첨가하였다.
하기 표 1의 소결조제(LS)에 있어서 합성상은 Li와 Si의 2성분계를 녹는점 보다 낮은 온도인 900℃에서 열처리하여 얻은 것이고, 유리상은 상기 이성분계를 녹는점 보다 높은 온도에서 열처리하여 얻은 것이다.
상기 시편은 통상 K^2 라고 하는 방법에 따라 제작되었다.
즉, 성형은 닥터블레이더법을 이용하여 25㎛ 두께로 막을 제조하고, 적층은 15 ×15cm의 크기로 절단한 막을 여러 장 겹쳐서 1mm정도의 두께로 쌓았으며, 압착은 1200kgf의 압력으로 15분간 냉간정수압(CIP)을 이용하여 행하였으며, 절단은 1.3 ×1.0Ccm의 크기로 행해졌다.
상기 시편을 1100 1200℃의 환원분위기에서 소성한 다음, 소성한 시편에 대한 상온에서의 전기적 특성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

시편 No.	유전체 성분(BCYTZMV)					소결조제 (LS)		유전율	DF (%)	비저항 (×10^{13} Ω)	입자크기 (㎛)
	x	y	a	b	c	z	상태				
1	0.005	0.0053	0.175	0.0041	0.001	0.5	합성상	15800	0.34	3.5	3.0
2	0.005	0.0058	0.175	0.0047	0.001	0.5	합성상	14700	0.30	3.0	2.8
3	0.005	0.0063	0.175	0.0054	0.001	0.5	합성상	14200	0.27	4.0	2.3
4	0.005	0.0063	0.175	0.0054	0.001	0.5	유리상	15000	0.37	2.1	3.4
5	0.005	0.0063	0.175	0.0054	0.001	0.5	합성상	13500	0.44	0.7	3.0

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 부성분 원료의 첨가량이 증가할 수록 입자크기의 감소와 함께 유전율은 감소하지만 유전손실과 비저항 특성은 향상됨을 알 수 있다.
또한, 부성분 원료의 첨가량이 동일한 경우에는 유리 조성물의 상태에 따라 상이한 결과를 나타내며, 유리상을 사용할 경우 녹는점(온도)이 낮아서 소성 중 쉽 게 액상이 형성되며 이에 따라 입성장이 촉진되어 높은 유전율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.
따라서, 높은 유전율을 얻기 위해서는 유리상 형태의 유리 조성물을 사용하는 것이 유리하지만, 단위입자크기당 고유전율을 얻기 위해서는 합성상의 유리 조성물을 이용하는 것이 바람직할 것으로 여겨진다.
<실시예 2>
상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 표 2의 각 유전체 조성물을 제조하고, 이들 유전체 조성물에 대하여 상온에서의 전기적 특성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

시편 No.	$(Ba_{1-x-y}Ca_xA_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aB'_bB'_c)O_{m+3}$					소결조제 (LS)		유전율	DF (%)	비저항 (×10^{13} Ω)	A	B'	B'
	x	y	a	b	c	z	상태						
6	0.05	0.0064	0.175	0.0054	0.003	0.5	합성상	13846	0.498	22.26	Dy	Mn	V
7	0.05	0.0066	0.175	0.0054	0.002	0.5	합성상	13474	0.535	12.59	Er	Mn	V
8	0.05	0.0060	0.175	0.0054	0.002	0.5	합성상	15232	0.478	7.595	Hf	Mn	V
9	0.05	0.0070	0.175	0.0054	0.003	0.5	합성상	13724	0.471	4.147	Ho	Mn	V
10	0.05	0.0050	0.175	0.0054	0.001	0.5	합성상	13311	0.763	0.333	La	Mn	V
11	0.05	0.0064	0.175	0.0054	0.001	0.5	합성상	14082	0.437	0.756	Y	Co	V

12	0.05	0.0064	0.175	0.0054	0.001	0.5	합성상	13586	0.490	0.854	Y	Ni	V
13	0.05	0.0066	0.175	0.0054	0.002	0.5	합성상	15689	0.463	4.518	Y	Mn	Nb
14	0.05	0.0066	0.175	0.0054	0.002	0.5	합성상	15100	0.615	9.252	Y	Mn	Ta
15	0.05	0.0060	0.175	0.0054	0.005	0.5	합성상	16083	0.588	10.54	Dy	Mn	Nb
16	0.05	0.0060	0.175	0.0054	0.005	0.5	합성상	16127	0.603	18.19	Dy	Mn	Ta

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 A-자리, B'-자리 및 B'-자리에 부원료 성분을 치환하는 경우에 우수한 특성이 얻어짐을 알 수 있다.

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명은 주성분 원료분체와 부원료 분체를 동시에 하소 하여 유전체 성분을 합성함으로써 배치 공정에서 분산이 용이한 균일한 유전체 조성물을 제공할 수 있으므로, 국부적인 조성 불균일성이 감소되어 소성체에 대한 미세구조의 불균일성에 따른 용량 산포를 억제하고 비저항을 향상시킬 수 있는 효과가 있는 것이다.
나아가, 본 발명은 종래의 소결온도보다 100-200℃ 낮은 온도에서 저온소성이 가능하고 치밀한 미세조직을 갖을 뿐만아니라 결정립이 작은 유전체 조성물을 제공하므로써 초박형 적층 세라믹 콘덴서 기종에도 적용가능할 뿐만 아니라 Ni전극과 저온 동시소성하여 전극끊김이 감소하므로 신뢰성 및 유전손실 및 절연특성이 우수한 초박층, 고적층 가능한 MLCC 제조에도 이용될 수 있는 효과가 있는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 (1)로 표현되는 유전체 성분 및 하기 화학식 (2)로 표현되는 소결조제로 구성되는 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물

(화학식 1)

$(Ba_{1-x-y}Ca_xA_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aB'_bB'_c)O_{3+m}$

(상기 식에서, $0.01 \leq x \leq 0.10$, $0.003 \leq y \leq 0.015$, $0.16 \leq a \leq 0.20$, $0.003 \leq b \leq 0.015$, $0 \leq c \leq 0.015$, $1.000 \leq m \leq 1.010$이고; A는 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; B'는 Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; 그리고 B'는 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분임)

(화학식 2)

$zLi_2O\text{-}2(1\text{-}z)SiO_2$ $(0 \leq z \leq 0.9)$

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 소결조제의 함량이 상기 유전체 성분의 중량에 대하여 0.1 1.0wt%인 것을 특징으로 하는 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물

청구항 3.

제 1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유전체 조성물은 1000 1200℃에서 소성 가능한 것임을 특징으로 하는 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물.

청구항 4.

바륨공급원, 칼슘공급원, 티탄공급원 및 지르코니아 공급원으로 이루어지는 주원료 성분과 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분, Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분 및 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분으로 이루어지는 부원료 성분을 혼합한 후 하소하여 하기 화학식 (1)로 표현되는 유전체 성분을 제조하는 단계;

(화학식 1)

$(Ba_{1-x-y}Ca_xA_y)_m(Ti_{1-a-b-c}Zr_aB'_bB'_c)O_{3+m}$

(상기 식에서, $0.01 \leq x \leq 0.10$, $0.003 \leq y \leq 0.015$, $0.16 \leq a \leq 0.20$, $0.003 \leq b \leq 0.015$, $0 \leq c \leq 0.015$, $1.000 \leq m \leq 1.010$이고; A는 Y, La, Ho, Dy, Er 및 Hf의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; B'는 Mn, Co 및 Ni의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분이고; 그리고 B'는 V, Nb 및 Ta의 산화물로 구성되는 산화물 그룹으로 부터 선택된 최소 하나의 성분임)

상기 화학식 (1)로 표현되는 유전체 성분에 하기 화학식(2)의 소결조제를 첨가하여 혼합하는 단계; 및

(화학식 2)

$zLi_2O\text{-}2(1\text{-}z)SiO_2$ $(0 \leq z \leq 0.9)$

상기 유전체 성분과 상기 소결조제의 혼합물을 소성하는 단계를 포함하여 구성되는 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물의 제조방법

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 소결조제의 첨가량이 상기 유전체 성분의 중량에 대하여 0.1 1.0wt%인 것을 특징으로 하는 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물의 제조방법

청구항 6.

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 유전체 조성물은 1000 1200℃에서 소성가능한 것임을 특징으로 하는 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물의 제조방법.

청구항 7.

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 소결조제는 1㎛이하로 분쇄된 후, 하소된 상기 유전체 성분에 첨가되는 것을 특징으로 하는 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물의 제조방법

청구항 8.

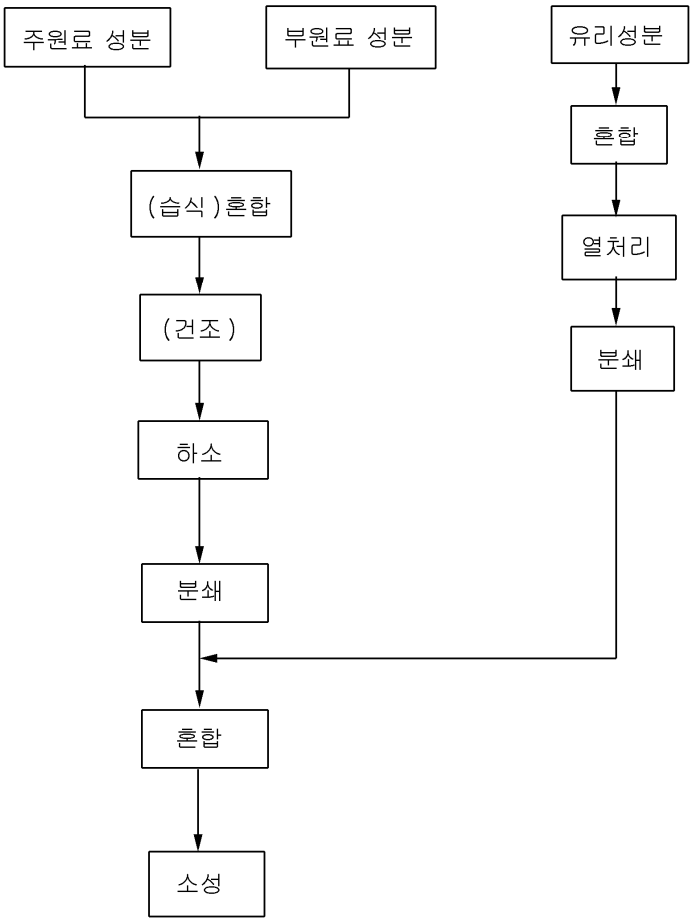
제6항에 있어서, 상기 소결조제는 1㎛이하로 분쇄된 후, 하소된 상기 유전체 성분에 첨가되는 것을 특징으로 하는 균일성 및 절연저항성이 증대된 유전체 조성물의 제조방법

청구항 9.

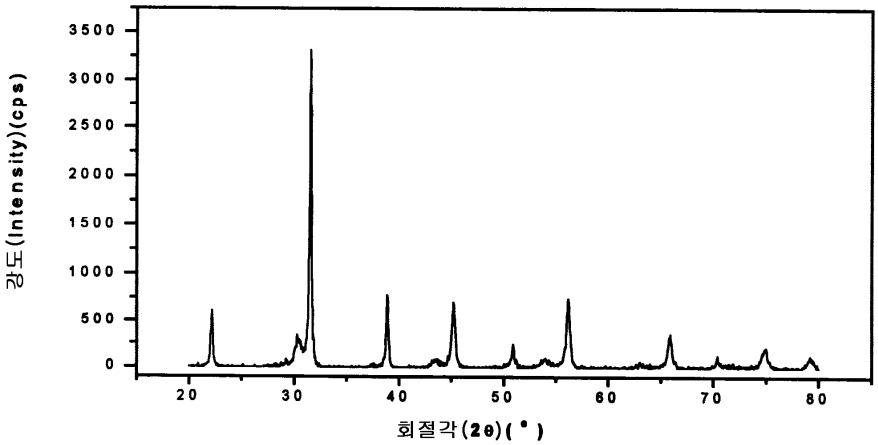
제1항에서 제3항중의 어느 한 항의 유전체 조성물로 이루어진 세라믹층과 니켈로된 내부 전극층을 갖는 적층 세라믹 콘덴서.

도면

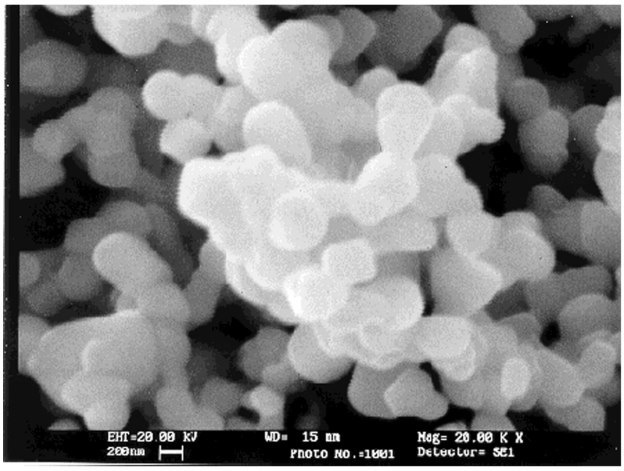
도면1



도면2


강도(Intensity)(cps)
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
20
30
40
50
60
70
80
회절각(2θ)(°)

도면3


EHT=20.00 kV
WD= 15 mm
Mag= 20.00 K X
200nm
Photo No.=1001
Detector= SE1