(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C04B 35/468
C04B 35/00

(11) 공개번호 특2000-0012080
(43) 공개일자 2000년02월25일

(21) 출원번호 10-1999-0031069
(22) 출원일자 1999년07월29일
(30) 우선권주장 98-228669 1998년07월29일 일본(JP)
99-206291 1999년07월21일 일본(JP)
(71) 출원인 티디케이 가부시기가이샤 사토 히로시
일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1죠메 13반 1고
(72) 발명자 사토시게키
일본도쿄도추오구니혼바시1죠메13반1고티디케이가부시기가이샤내
노무라다케시
일본도쿄도추오구니혼바시1죠메13반1고티디케이가부시기가이샤내
사토아키라
일본도쿄도추오구니혼바시1죠메13반1고티디케이가부시기가이샤내
(74) 대리인 김연수, 박정서

심사청구 : 있음

(54) 유전체 자기 조성물 및 전자부품

요약

본 발명은 비유전율이 높고, 용량 온도 특성이 EIA 규격의 X8R 특성(-55~150℃, △C=±15%이내)을 만족하고, 환원성 분위기중에서의 소성이 가능하며, 또한, 직류전계하에서의 용량의 경시변화가 작고, 또한 절연 저항의 수명이 긴 유전체 자기 조성물을 제공하는 것이고, 또한 이 유전체 자기 조성물을 이용한 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자부품을 제공하는 것으로써, 주성분인 $BaTiO_3$와 MgO, CaO, BaO, SrO 및 Cr_2O_3에서 선택되는 적어도 한 종류를 포함하는 제1 부성분과, $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$(단, x=0.8~1.2)로 표시되는 제2 부성분과, V_2O_5, MoO_3 및 WO_3에서 선택되는 적어도 한 종류를 포함하는 제3 부성분과, R1의 산화물(단, R1은 Sc, Er, Tm, Yb 및 Lu에서 선택되는 적어도 한 종류)을 포함하는 제4 부성분을 적어도 가지는 유전체 자기 조성물로써, 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대한 각 부성분의 비율이 다음 관계에 있다. 제1 부성분 : 0.1~3몰, 제2 부성분 : 2~10몰, 제3 부성분 : 0.01~0.5몰, 제4 부성분 : 0.5~7몰(단, 제4 부성분의 몰수는 R1단독에서의 비율이다)이다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 일실시형태에 관한 적층 세라믹 콘덴서의 단면도,

도2는 콘덴서의 용량 온도 특성을 표시하는 그래프,

도3은 Tm을 함유하는 유전체 자기 조성물의 2θ=44~46° 의 범위의 X선 회절 챠트,

도4는 Y를 함유하는 유전체 자기 조성물의 2θ=44~46° 의 범위의 X선 회절 챠트,

도5는 Yb를 함유라는 유전체 자기 조성물의 온도-열량차(dq/dt)곡선과 온도-DDSC곡선을 표시하는 그래프,

도6은 Y를 함유하는 유전체 자기 조성물의 온도-열류차(dq-dt)곡선과 온도-DDSC곡선을 표시하는 그래프,

도7은 희토류 원소를 함유하지 않는 유전체 자기 조성물의 온도-열류차(dq-dt)곡선과 온도-DDSC곡선을 표시하는 그래프,

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1 : 적층 세라믹 콘덴서　　10 : 콘덴서 소자 본체

2 : 유전체층　　3 : 내부 전극층

4 : 외부 전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내환원성을 가지는 유전체 자기 조성물과, 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자부품에 관한 것이다.

전자부품으로서의 적층 세라믹 콘덴서는 소형, 대용량, 고신뢰성의 전자부품으로서 폭넓게 사용되고 있고, 1대의 전자기기 안에서 사용되는 개수도 다수에 이른다. 최근, 기기의 소형·고성능화에 따라 적층 세라믹 콘덴서에 대한 소형화, 대용량화, 저가격화, 고신뢰성화에의 요구는 점점 커지고 있다.

적층 세라믹 콘덴서는 통상 내부 전극층용의 페이스트와 유전체층용의 페이스트를 시트법이나 인쇄법 등에 의해 적층하고, 적층체중의 내부 전극층과 유전체층을 동시에 소성하여 제조된다.

내부 전극층의 도전재로서는, 일반적으로 Pd나 Pd 합금이 이용되는데, Pd는 고가이므로, 비교적 가격이 낮은 Ni나 Ni 합금등의 비(卑)금속이 사용되고 있다. 내부 전극층의 도전재로서 비금속을 이용하는 경우, 대기중에서 소성을 행하면 내부 전극층이 산화되어 버리므로, 유전체층과 내부 전극층의 동시 소성을 환원성 분위기중에서 행할 필요가 있다. 그러나, 환원성 분위기중에서 소성하면, 유전체층이 환원되어 비저항이 낮아져 버린다. 이 때문에, 비환원성의 유전체 재료가 개발되고 있다.

그러나, 비환원성의 유전체 재료를 이용한 적층 세라믹 콘덴서는 전계의 인가에 의한 IR(절연 저항)의 열화가 현저하고, 즉, IR 수명이 짧고, 신뢰성이 낮은 문제가 있다.

또한, 유전체를 직류 전계에 쬐이면, 비유전율 ε_r가 경시적으로 저하한다는 문제가 발생한다. 칩 콘덴서를 소형 및 대용량화하기 위해 유전체층을 얇게 하면, 직류 전압을 인가했을 때의 유전체층에 걸리는 전계가 강해지므로, 비유전율 ε_r의 경시변화, 즉 용량의 경시변화가 현저하게 커져 버린다.

또한, 콘덴서에는 온도 특성이 양호한 것도 요구되며, 특히 용도에 따라서는 열악한 조건하에서의 온도 특성이 평탄한 것이 요구된다. 최근, 자동차의 엔진 룸내에 탑재하는 엔진 전자 제어 유닛(ECU), 크랭크 각 센서, 안티 록 브레이크 시스템(ABS) 모듈 등의 각종 전자장치에 적층 세라믹 콘덴서가 사용되도록 되어 있다. 이들 전자 장치는 엔진 제어, 구동 제어 및 브레이크 제어를 안정되게 행하기 위한 것으로, 회로의 온도 안전성이 양호한 것이 요구된다.

이들 전자장치가 사용되는 환경은 한냉지의 겨울철에는 -20℃정도 이하까지 온도가 내려가고, 또한 엔진 시동후에는 여름철에는 +130℃정도 이상까지 온도가 올라가는 것이 예상된다. 최근에는 전자 장치와 그 제어 대상 기기를 연결하는 와이어 하니스를 삭감하는 경향이 있고, 전자장치가 차외측에 설치되는 것도 있으므로, 전자장치에 있어서의 환경은 점점 열악해 지고 있다. 따라서, 이들 전자장치에 이용되는 콘덴서는 넓은 온도 범위에 있어서 온도 특성이 평탄한 필요가 있다.

온도특성이 우수한 온도 보상용 콘덴서 재료로서는, $(Sr, Ca)(Ti, Zr)O_3$계 $Ca(Ti, Zr)O_3$계, Nd_2O_3-$2TiO_2$계, La_2O_3-$2TiO_2$계 등이 일반적으로 알려져 있는데, 이들 조성물은 비유전율이 매우 낮으므로(일반적으로는 100이하), 용량이 큰 콘덴서를 제작하는 것이 실질적으로 불가능하다.

유전율이 높고, 평탄한 용량 온도 특성을 가지는 유전체 자기 조성물로서, $BaTiO_3$를 주성분으로 하고, Nb_2O_5-Co_3O_4, MgO-Y, 희토류 원소(Dy, Ho 등), Bi_2O_3-TiO_2 등을 첨가한 조성이 알려져 있다. 이들 $BaTiO_3$를 주성분으로 하는 유전체 자기 조성물의 온도 특성은 $BaTiO_3$의 큐리 온도가 약 130℃ 부근에 있으므로, 그 이상의 고온 영역에서 용량 온도 특성의 R특성(△C=±15%이내)을 만족하는 것이 매우 어렵다. 이 때문에, $BaTiO_3$계의 고유전율 재료는 EIA 규격의 X7R 특성(-55~125℃, △C=±15%이내)를 만족할 수 없었다. X7R 특성을 만족하는 것만으로는 상기한 열악한 환경에서 사용되는 자동차의 전자장치에 대응할 수 없다. 상기 전자장치에는 EIA 규격의 X8R 특성(-55~150℃, △C=±15%이내)를 만족하는 유전체 자기 조성물이 필요하다.

$BaTiO_3$를 주성분으로 하는 유전체 자기 조성물에 있어서 X8R 특성을 만족시키기 위해, $BaTiO_3$중의 Ba를 Bi, Pb 등으로 치환함으로써, 큐리 온도를 고온측으로 시프트시키는 것이 제안되고 있다(일본국 특개평 10-25157호 공보, 동9-40465호 공보). 또한, $BaTiO_3$+$CaZrO_3$+ZnO+Nb_2O_5계의 조성을 선택함으로써 X8R 특성을 만족시키는 것도 제안되고 있다(일본국 특개평 4-295048호 공보, 동4-292458호 공보, 동4-292459호 공보, 동5-109319공보, 동6-243721호 공보). 그러나, 이들 모든 조성계에 있어서 증발 비산하기 쉬운 Pb, Bi, Zn을 사용하므로, 공기중 등의 산화성 분위기에서의 소성이 전제로 된다. 이 때문에, 콘덴서의 내부 전극에 값싼 Ni 등의 비금속을 사용할 수 없고, Pd, Au, Ag 등의 고가의 귀금속을 사용하지 않으면 안되는 문제가 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 비유전율이 높고, 용량 온도 특성이 EIA 규격의 X8R 특성(-55~150℃, △C=±15%이내)

을 만족하며 환원성 분위기중에서의 소성이 가능하고, 또한 직류 전계하에서의 용량의 경시 변화가 작고, 또한 절연저항의 수명이 긴 유전체 조성물을 제공하는 것이고, 또한, 이 유전체 자기 조성물을 이용한 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자부품을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제1 관점에 관한 유전체 자기 조성물은 주성분인 $BaTiO_3$와, MgO, CaO, BaO, SrO 및 Cr_2O_3에서 선택되는 적어도 한종류를 포함하는 제1 부성분과, $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$(단, x=0.8~1.2)로 표시되는 제2 부성분과, V_2O_5, MoO_3 및 WO_3에서 선택되는 적어도 한종류을 포함하는 제3 부성분과, R1의 산화물(단, R1은 Sc, Er, Tm, Yb 및 Lu에서 선택되는 적어도 한종류)을 포함하는 제4 부성분을 적어도 가지는 유전체 자기 조성물로써,

주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대한 각 부성분의 비율이

제1 부성분 : 0.1~3몰,

제2 부성분 : 2~10몰,

재3 부성분 : 0.01~0.5몰,

재4 부성분 : 0.5~7몰(단, 제4 부성분의 몰수는 R1 단독에서의 비율이다)이다.

또한, 상기 제2 부성분에 있어서, Ba와 Ca의 비율은 임의이고, 한쪽만을 함유하는 것이어도 된다.

바람직하게는, 본 발명에 관한 유전체 자기 조성물은 제5 부성분으로서, R2의 산화물(단, R2는 Y, Dy, Ho, Tb, Gd 및 Eu에서 선택되는 적어도 한종류)을 더 가지고, 상기 제5 부성분의 함유량이 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 9몰 이하(단, 제5 부성분의 몰수는 B2 단독에서의 비율이다)이다.

또한, 바람직하게는 제4 부성분 및 제5 부성분의 합계 함유량이 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 13몰 이하(단, 제4 부성분 및 제5 부성분의 몰수는 R1 및 R2 단독에서의 비율이다), 더욱 바람직하게는 10몰 이하이다.

또한, 바람직하게는 본 발명에 관한 유전체 자기 조성물은 제6 부성분으로서 MnO를 더 가지고, 상기 제6 부성분의 함유량이 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 0.5몰 이하이다.

본 발명의 제2 관점에 관한 유전체 자기 조성물은 주성분으로서 $BaTiO_3$를 함유하는 유전체 자기 조성물로써, Cu-Kα선을 이용한 X선 회절에 있어서, 2Θ=44~46° 의 범위내에(002)피크와 (200)피크를 포함하는 의사 입방 결정 피크가 관찰되며, 상기 의사 입방 결정 피크의 반치폭이 0.3° 이상이고, (002) 피크의 강도를 I(002)로 하고, (200)피크의 강도를 I(200)로 했을 때, I(002) ≥I(200)이다.

본 발명의 제3 관점에 관한 유전체 자기 조성물은 주성분으로서 $BaTiO_3$를 함유하는 유전체 자기 조성물로써, DSC(시차주사 열량측정)에 의해 측정된 단위시간당의 열류차(dq/dt)를 온도로 미분한 값을 DDSC로 했을 때, 온도와 DDSC와의 관계를 표시하는 그래프에 있어서, 큐리 온도의 양측에 존재하는 한쌍의 피크간 온도차가 4.1℃이상이다.

또한, 온도와 DDSC의 관계를 표시하는 그래프에 있어서, 반드시 피크가 명확하지 않은 경우에는, 온도와 DSC의 관계를 표시하는 그래프에 있어서의 반치폭이 4.1℃이상으로 되는 유전체 자기 조성물이 본 발명의 제3 관점에 관한 유전체 자기 조성물에 상당한다. 반치폭은 온도와 DSC의 관계를 표시하는 그래프에 있어서, 흡열 피크의 베이스 라인을 가정하고, 베이스 라인과 평행으로 베이스 라인폭의 1/2가 되는 폭의 직선을 형성하는 2점으로써, 피크를 포함하는 2점간의 온도차로서 정의된다.

본 발명에 관한 전자부품은 유전체층을 가지는 전자부품이면, 특별히 한정되지 않고, 예를들면 유전체층과 함께 내부 전극층이 번갈아 적층되어 있는 콘덴서 소자 본체를 가지는 적층 세라믹 콘덴서 소자이다. 본 발명에서는 상기 유전체층이 상기중 어느 하나의 유전체 조성물로 구성되어 있다. 내부 전극층에 포함되는 도전재로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를들면 Ni 또는 Ni 합금이다.

<발명의 실시형태>

이하, 본 발명을 도면에 도시하는 실시형태에 의거하여 설명한다.

적층 세라믹 콘덴서

도1에 도시되는 바와같이, 본 발명의 일실시형태에 관한 적층 세라믹 콘덴서(1)는 유전체층(2)과 내부 전극층(3)이 번갈아 적층된 구성의 콘덴서 소자 본체(10)를 가진다. 이 콘덴서 소자 본체(10)의 양단부에는 소자 본체(10)의 내부에 번갈아 적층된 내부 전극층(3)과 각각 도통하는 한쌍의 외부 전극(4)이 형성되어 있다. 콘덴서 소자 본체(10)의 형상에 특별한 제한은 없지만, 통상 직방체상으로 된다. 또한, 그 칫수에도 특별한 제한은 없고, 용도에 따라 적당한 칫수로 하면 되는데, 통상 (0.6~5.6㎜)×(0.3~5.0㎜)×(0.3~1.9㎜)정도이다.

내부 전극층(3)은 각 단면이 콘덴서 소자 본체(10)의 대향하는 2단부의 표면에 번갈아 노출되도록 적층되어 있다. 한쌍의 외부전극(4)은 콘덴서 소자 본체(10)의 양단부에 형성되며, 번갈아 배치된 내부 전극층(3)의 노출 단면에 접속되어 콘덴서 회로를 구성한다.

유전체층(2)

유전체층(2)은 본 발명의 유전체 자기 조성물을 함유한다.

본 발명의 유전체 자기 조성물은 주성분인 $BaTiO_3$와, MgO, CaO, BaO, SrO 및 Cr_2O_3에서 선택되는 적어도 한종류을 포함하는 제1 부성분과, $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$(단, x=0.8～1.2)로 표시되는 제2 부성분과, V_2O_5, MoO_3 및 WO_3에서 선택되는 적어도 한종류을 포함하는 제3 부성분과, R1의 산화물(단, R1은 Sc, Er, Tm, Yb 및 Lu에서 선택되는 적어도 한종류)을 포함하는 제4 부성분을 적어도 가지는 유전체 자기 조성물로 구성되어 있다.

주성분인 $BaTiO_3$에 대한 상기 각 부성분의 비율은 $BaTiO_3$ 100몰에 대해,

제1 부성분 : 0.1～3몰,

제2 부성분 : 2～10몰,

재3 부성분 : 0.01～0.5몰,

재4 부성분 : 0.5～7몰이고, 바람직하게는

제1 부성분 : 0.5～2.5몰,

제2 부성분 : 2.0～5.0몰,

재3 부성분 : 0.1～0.4몰,

제4 부성분 : 0.5～5.0몰이다. 또한, 제4 부성분의 상기 비율은 R1 산화물의 몰비가 아니고, R1 단독의 몰비이다. 즉, 예를들면 제4 부성분으로서 Yb의 산화물을 이용한 경우, 제4 부성분의 비율이 1몰인 것은 Yb_2O_3의 비율이 1몰이 아니고, Yb의 비율이 1몰인 것을 의미한다.

본 명세서에서는 주성분 및 각 부성분을 구성하는 각 산화물을 화학량론 조성으로 표시하고 있는데, 각 산화물의 산화상태는 화학량론 조성에서 벗어나도 된다. 다만, 각 부성분의 상기 비율은 각 부성분을 구성하는 산화물에 함유되는 금속량으로부터 상기 화학량론 조성의 산화물로 환산하여 구한다.

상기 각 부성분의 함유량의 한정이유는 이하와 같다.

제1 부성분(MgO, CaO, BaO, SrO 및 Cr_2O_3)의 함유량이 너무 적으면, 용량 온도 변화율이 커져버린다. 한편, 함유량이 너무 많으면, 소결성이 악화된다. 또한, 제1 부성분중의 각 산화물의 구성비율은 임의이다.

제2 부성분[$(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$]중의 BaO 및 CaO는 제1 부성분에도 포함되는데, 복합산화물인 $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$는 융점이 낮아 주성분에 대한 반응성이 양호하므로, 본 발명에서는 BaO 및 또는 CaO를 상기 복합 산화물로서도 첨가한다. 제2 부성분의 함유량이 너무 적으면, 용량 온도 특성이 나빠지고, 또한 IR(절연 저항)이 저하한다. 한편, 함유량이 너무 많으면, IR 수명이 불충분해지는 이외, 유전율의 급격한 저하가 발생된다. $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$에 있어서의 x는 바람직하게는 0.8～1.20이고, 보다 바람직하게는 0.9～1.10이다. x가 너무 작으면, 즉 SiO_2가 너무 많으면, 주성분인 $BaTiO_3$와 반응하여 유전체 특성을 악화시켜 버린다. 한편, x가 너무 크면, 융점이 높아져 소결성을 악화시키므로 바람직하지 않다. 또한, 제2 부성분에 있어서 Ba와 Ca의 비율은 임의이고, 한쪽만을 함유하는 것이어도 된다.

제3 부성분(V_2O_5, MoO_3 및 WO_3)은 큐리 온도 이상에서의 용량 온도 특성을 평탄화하는 효과와, IR 수명을 향상시키는 효과를 나타낸다. 제3 부성분의 함유량이 너무 적으면, 이와같은 효과가 불충분해진다. 한편, 함유량이 너무 많으면, IR이 현저하게 저하한다. 또한, 제3 부성분중의 각 산화물의 구성비율은 임의이다.

제4 부성분(RI 산화물)은 큐리 온도를 고온측으로 시프트시키는 효과와, 용량 온도 특성을 평탄화하는 효과를 나타낸다. 제4 부성분의 함유량이 너무 적으면, 이와같은 효과가 불충분해져 용량 온도 특성이 나빠져 버린다. 한편, 함유량이 너무 많으면, 소결성이 악화되는 경향이 있다. 제4 부성분중에서는 특성 개선 효과가 높고, 또한 비용이 낮으므로 Yb 산화물이 바람직하다.

본 발명의 유전체 자기 조성물에는 필요에 따라 제5 부성분으로서 R2 산화물(단, R2는 Y, Dy, Ho, Tb, Gd 및 Eu에서 선택되는 적어도 한종류)이 함유되는 것이 바람직하다. 이 제5 부성분(R2 산화물)은 IR 및 IR 수명을 개선하는 효과를 나타내고, 용량 온도 특성에의 악영향도 적다. 다만, R2 산화물의 함유량이 너무 많으면, 소결성이 악화되는 경향이 있다. 제5 부성분중에서는, 특성 개선 효과가 높고, 또한 비용이 낮으므로 Y산화물이 바람직하다.

제4 부성분 및 제5 부성분의 합계 함유량은 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해, 바람직하게는 13몰 이하, 더욱 바람직하게는 10몰 이하(단, 제4 부성분 및 제5 부성분의 몰수는 R1 및 R2 단독에서의 비율이다)이다. 이는 소결성을 양호하게 유지하기 위함이다.

또한, 본 발명의 유전체 자기 조성물에는 제6 부성분으로서 MnO가 함유되어 있어도 된다. 이 제6 부성분은 소결을 촉진하는 효과와, IR을 높게하는 효과와, IR 수명을 향상시키는 효과를 나타낸다. 이와같은 효과를 충분히 얻기 위해서는 $BaTiO_3$ 100몰에 대한 제6 부성분의 비율이 0.01몰 이상인 것이 바람직하다. 단, 제6 부성분의 함유량이 너무 많으면 용량 온도 특성에 악영향을 부여하므로 바람직하게는 0.5몰 이하로 한다.

또한, 본 발명의 유전체 자기 조성물중에는 상기 각 산화물 이외, Al_2O_3가 포함되도 된다. Al_2O_3는 용량 온도 특성에 그다지 영향을 주지않고, 소결성, IR 및 IR 수명을 개선하는 효과를 나타낸다. 다만, Al_2O_3의 함유량이 너무 많으면 소결성이 악화되어 IR이 낮아지므로, Al_2O_3는 바람직하게는 $BaTiO_3$ 100몰에 대

해 1몰 이하, 더욱 바람직하게는 유전체 자기 조성물 전체의 1몰 이하이다.

또한, Sr, Zr 및 Sn의 적어도 한종류이 페롭스키트(perovskite) 구조를 구성하는 주성분중의 Ba 또는 Ti를 치환하는 경우, 큐리 온도가 저온측으로 시프트되므로, 125℃이상에서의 용량 온도 특성이 나빠진다. 이 때문에, 이들 원소를 포함하는 $BaTiO_3$ [예를들면(Ba, Sr)TiO_3]를 주성분으로 하여 사용하지 않는 것이 바람직하다. 단, 불순물로서 함유되는 레벨(유전체 자기 조성물 전체의 0.1몰%정도 이하)이면, 특별히 문제는 없다.

본 발명의 유전체 자기 조성물의 평균 결정 입자 직경은 특별히 제한되지 않고, 유전체층의 두께 등에 따라 예를들면 0.1~3.0㎛의 범위에서 적당히 결정하면 된다. 용량 온도 특성은 유전체층이 얇을수록 악화되고, 또한, 평균 결정 입자 직경을 작게할수록 악화되는 경향이 있다. 이 때문에, 본 발명의 유전체 자기 조성물은 평균 결정 입자 직경을 작게할 필요가 있는 경우에, 구체적으로는 평균 결정 입자 직경이 0.1~0.5㎛인 경우에 특히 유효하다. 또한, 평균 결정 입자 직경을 작게 하면, IR 수명이 길어지고, 또한, 직류 전계하에서의 용량의 경시변화가 적어지므로, 이점에서도 평균 결정 입자 직경은 상기와 같이 작은 것이 바람직하다.

본 발명의 유전체 자기 조성물의 큐리 온도(강유전체에서 상유전체로의 상전이 온도)는 조성을 선택함으로써 변경할 수 있는데, X8R 특성을 만족하기 위해서는, 바람직하게는 120℃이상, 더욱 바람직하게는 123℃이상으로 한다. 또한, 큐리 온도는 DSC(시차주사 열량측정)등에 따라 측정할 수 있다.

본 발명의 유전체 자기 조성물로 구성되는 유전체층의 두께는 한층당 통상 40㎛이하, 특히 30㎛이하이다. 두께의 하한은 통상 2㎛정도이다. 본 발명의 유전체 자기 조성물은 이와같은 박층화된 유전체층을 가지는 적층 세라믹 콘덴서의 용량 온도 특성의 개선에 유효하다. 또한, 유전체층의 적층수는 통상 2~300정도로 한다.

본 발명의 유전체 자기 조성물을 이용한 적층 세라믹 콘덴서는 80℃이상, 특히 125~150℃의 환경하에서 사용되는 기기용 전자부품으로서 이용하는데 적합하다. 그리고, 이와같은 온도 범위에 있어서, 용량의 온도특성이 EIA 규격의 R특성을 만족하고, 또한, X8R 특성도 만족한다. 또한, EIAJ 규격의 B특성[-25~85℃에서 용량 변화율 ±10%이내(기준 온도 20℃)], EIA 규격의 X7R 특성(-55~125℃, △C=±15%이내)도 동시에 만족하는 것이 가능하다.

적층 세라믹 콘덴서에서는 유전체층에, 통상 0.02V/㎛이상, 특히 0.2V/㎛이상, 또한 0.5V/㎛이상, 일반적으로 5V/㎛정도 이하의 교류 전계와 이에 중첩하여 5V/㎛이하의 직류 전계가 가해지는데, 이와같은 전계가 가해져도 용량의 온도 특성은 매우 안정된다.

본 발명의 유전체 자기 조성물은 $BaTiO_3$를 주성분으로 하는 유전체 자기 조성물로써, Cu-Kα선을 이용한 X선 회절에 있어서 이하의 조건을 만족하는 것을 포함한다. 그 조건이란, 2θ=44~46° 의 범위내에 (002)피크와 (200)피크가 겹쳐 의사 입방 결정 피크로서 관찰되며, 상기 의사 입방 결정 피크의 반치폭이 0.3° 이상이고, 또한, 상기 (002)피크의 강도를 I(002)로 하고, 상기 (200)피크의 강도를 I(200)으로 했을 때, I(002)≥I(200)이다. 이 조건을 만족함으로써, 용량 온도 특성이 개선되며, X8R 특성을 만족하는 것이 가능하다.

또한, X선 회절의 측정 조건은 특별히 한정되지 않지만, 상기 반치폭을 확인할 수 있는 정도의 분해능을 얻기 위해서는, 통상 이하의 측정조건을 이용한다.

스캔폭 : 0.05° 이하,

스캔 속도 : 0.1° /분 이하,

X선 검출 조건,

평행 슬릿 : 1° 이하,

발산 슬릿 : 1° 이하,

수광 슬릿 : 0.3㎜이하.

상기 제1~제4 부성분을 필수로 하여 함유하는 유전체 자기 조성물은 X선 회절에 있어서 상기 조건을 만족할 수 있는데, 다른 조성의 유전체 자기 조성물이라도 조성이나 제조조건을 적절히 제어함으로써, X선 회절에 있어서 상기 조건을 만족할 수 있다.

또한, 본 발명은 주성분으로서 $BaTiO_3$를 함유하는 유전체 자기 조성물로써, DSC(시차주사 열량측정)에 있어서 하기 특성을 나타내는 것을 포함한다. DSC는 온도와 단위 시간당의 열류차(dq/dt)의 관계를 구하는 측정법이고, 큐리 온도의 측정 등에 이용된다. 상기 열류차를 온도로 미분한 값(이하, DDSC)은 큐리 온도에 있어서 0으로 된다. 온도와 DDSC의 관계를 그래프화하면, 큐리 온도를 포함한 저온측에 플러스의 DDSC의 피크가, 고온측에 마이너스의 DDSC 피크가 존재하게 된다. 이들 한쌍의 피크간의 거리(온도차)가 4.1℃이상, 바람직하게는 6℃이상인 특성을 가지는 유전체 자기 조성물은 용량의 온도 특성이 양호해지고, X8R 특성을 만족하는 것이 가능하다.

상기 제1~제4 부성분을 필수로 함유하는 유전체 자기 조성물은 DSC에 있어서 상기 특성을 만족할 수 있는데, 다른 조성의 유전체 자기 조성물이라도 조성이나 제조조건을 적절히 제어함으로써 DSC에 있어서 상기 특성을 만족하는 것으로 할 수 있다.

내부 전극층(3)

내부 전극층(3)에 함유되는 도전재는 특별히 한정되지 않지만, 유전체층(2)의 구성 재료가 내환원성을 가지므로, 비금속을 이용할 수 있다. 도전재로서 이용하는 비금속으로서는, Ni 또는 Ni 합금이 바람직하

다. Ni 합금으로서는 Mn, Cr, Co 및 Al에서 선택되는 한종류 이상의 원소와 Ni와의 합금이 바람직하고, 합금중의 Ni 함유량은 95중량%이상인 것이 바람직하다.

또한, Ni 또는 Ni합금중에는 P 등의 각종 미량 성분이 0.1중량%정도 이하로 포함되어도 된다.

내부 전극층의 두께는 용도 등에 따라 적절히 결정하면 되는데, 통상 0.5~5㎛, 특히 0.5~2.5㎛정도인 것이 바람직하다.

외부 전극(4)

외부 전극(4)에 함유되는 도전재는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명에서는 값싼 Ni, Cu나 이들의 합금을 이용할 수 있다.

외부 전극의 두께는 용도 등에 따라 적절히 결정되면 되는데, 통상 10~50㎛정도인 것이 바람직하다.

적층 세라믹 콘덴서의 제조방법

본 발명의 유전체 자기 조성물을 이용한 적층 세라믹 콘덴서는 종래의 적층 세라믹 콘덴서와 마찬가지로 페이스트를 이용한 통상의 인쇄법이나 시트법에 따라 그린 칩을 제작하고, 이를 소성한 후, 외부 전극을 인쇄 또는 운전하여 소성함으로써 제조된다. 이하, 제조방법에 대해 구체적으로 설명한다.

유전체층용 페이스트는 유전체 원료와 유기 비히클(vehicle)을 혼련한 유기계의 도료라도 되고, 수계의 도료라도 된다.

유전체 원료에는 상기한 산화물이나 그 혼합물, 복합 산화물을 이용할 수 있는데, 그 이외, 소성에 의해 상기한 산화물이나 복합 산화물로 되는 각종 화합물, 예를들면 탄산염, 옥살산염, 초산염, 수산화물, 유기 금속 화합물 등에서 적절히 선택하고, 혼합하여 이용할 수 있다. 유전체 원료중의 각 화합물의 함유량은 소성후에 상기한 유전체 자기 조성물의 조성이 되도록 결정하면 된다.

유전체 원료는 통상, 평균 입자 직경 0.1~3㎛정도의 분말로서 이용된다.

유기 비히클이란 바인더를 유기 용제중에 용해한 것이다. 유기 비히클에 이용하는 바인더는 특별히 한정되지 않고, 에틸셀룰로스, 폴리비닐부티랄 등의 통상의 각종 바인더에서 적절히 선택하면 된다. 또한 이용하는 유기용제도 특별히 한정되지 않고, 인쇄법이나 시트법 등, 이용하는 방법에 따라 텔피네올(terpineol), 부틸 카비톨(butyl carbitol), 아세톤, 톨루엔 등의 각종 유기용제에서 적절히 선택하면 된다.

또한, 유전체층용 페이스트를 수계의 도료로 할 경우에는, 수용성의 바인더나 분산제 등을 물에 용해시킨 수계 비히클과 유전체 원료를 혼련하면 된다. 수계 비히클에 이용하는 수용성 바인더는 특별히 한정되지 않고, 예를들면 폴리비닐알콜, 셀룰로스, 수용성 아크릴 수지 등을 이용하면 된다.

내부 전극층용 페이스트는 상기한 각종 도전성 금속이나 합금으로 이루어지는 도전재, 혹은 소성후에 상기한 도전재로 되는 각종 산화물, 유기 금속 화합물, 레지네이트 등과 상기한 유기 비히클을 혼련하여 조제한다.

외부 전극용 페이스트는 상기한 내부 전극층용 페이스트와 마찬가지로 하여 조제하면 된다.

상기한 각 페이스트중의 유기 비히클의 함유량에 특별히 제한은 없고, 통상의 함유층, 예를들면 바인더는 1~5중량%정도, 용제는 10~50중량%정도로 하면 된다. 또한, 각 페이스트중에는 필요에 따라 각종 분산제, 가소제, 유전체, 절연체 등에서 선택되는 첨가물이 함유되어 있어도 된다. 이들 총 함유량은 10중량%이하로 하는 것이 바람직하다.

인쇄법을 이용할 경우, 유전체층용 페이스트 및 내부 전극층용 페이스트를 PET 등의 기판상에 적층 인쇄하고, 소정 형상으로 절단한 후, 기판으로부터 박리하여 그린 칩으로 한다.

또한, 시트법을 이용할 경우, 유전체층용 페이스트를 이용하여 그린 시트를 형성하고, 이 위에 내부 전극층용 페이스트를 인쇄한 후, 이들을 적층하여 그린 칩으로 한다.

소성전에 그린 칩에 탈 바인더 처리를 실시한다. 탈 바인더 처리는 통상의 조건으로 행하면 되는데, 내부 전극층의 도전재에 Ni나 Ni 합금 등의 비금속을 이용할 경우, 특히 하기 조건으로 행하는 것이 바람직하다.

승온속도 : 5~300℃/시간, 특히 10~100℃/시간,

유지온도 : 180~400℃, 특히 200~300℃,

온도 유지 시간 : 0.5~24시간, 특히 5~20시간,

분위기 : 공기중.

그린 칩 소성시의 분위기는 내부 전극층용 페이스트중의 도전재의 종류에 따라 적절히 결정되면 되는데, 도전재로서 Ni 나 Ni합금 등의 비금속을 이용할 경우, 소성 분위기중의 산소 분압은 10^{-8}~10^{-15}기압으로 하는 것이 바람직하다. 산소 분압이 상기 범위 미만이면, 내부 전극층의 도전재가 이상 소결을 일으켜 도중에 끊겨 버리는 일이 있다. 또한, 산소 분압이 상기 범위를 넘으면, 내부 전극층이 산화되는 경향이 있다.

또한, 소성시의 유지 온도는 바람직하게는 1100~1400℃, 보다 바람직하게는 1200~1360℃, 더욱 바람직하게는 1200~1320℃이다. 유지 온도가 상기 범위 미만이면 치밀화가 불충분해 지고, 상기 범위를 넘으면, 내부 전극층의 이상 소결에 의한 전극의 도중 끊김이나 내부 전극층 구성재료의 확산에 의한 용량

온도 특성의 악화, 유전체 자기 조성물의 환원이 발생하기 쉬워진다.

상기 조건 이외의 각종 조건은 하기 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

승온속도 : 50～500℃/시간, 특히 200～300℃/시간,

온도 유지 시간 : 0.5～8시간, 특히 1～3시간,

냉각 속도 : 50～500℃/시간, 특히 200～300℃/시간.

또한, 소성 분위기는 환원성 분위기로 하는 것이 바람직하고, 분위기 가스로서는, 예를들면 N_2과 H_2와의 혼합 가스를 가습하게 하여 이용하는 것이 바람직하다.

환원성 분위기중에서 소성한 경우, 콘덴서 소자 본체에는 어닐을 실시하는 것이 바람직하다. 어닐은 유전체층을 재산화하기 위한 처리이고, 이에 따라 IR 수명을 현저하게 길게 할 수 있으므로, 신뢰성이 향상된다.

어닐 분위기중의 산소 분압은 10^{-9}기압 이상, 특히 10^{-6}～10^{-9}기압으로 하는 것이 바람직하다. 산소 분압이 상기 범위 미만이면 유전체층의 재산화가 곤란하고, 상기 범위를 넘으면 내부 전극층이 산화되는 경향이 있다.

어닐시의 유지 온도는 1100℃이하, 특히 500～1100℃로 하는 것이 바람직하다. 유지 온도가 상기 범위 미만이면 유전체층의 산화가 불충분해지므로, IR이 낮고, 또한 IR 수명이 짧아지기 쉽다. 한편, 유지 온도가 상기 범위를 넘으면, 내부 전극층이 산화되어 용량이 저하할 뿐만 아니라, 내부 전극층이 유전체 소자와 반응되어, 용량 온도 특성의 악화, IR의 저하, IR수명의 저하가 발생되기 쉬워진다. 또한, 어닐은 승온 과정 및 강온 과정만으로 구성해도 된다. 즉, 온도 유지 시간을 제로로 해도 된다. 이 경우, 유지 온도는 최고온도와 같다.

상기 조건 이외의 각종 조건은 하기 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

온도 유지 시간 : 0～20시간, 특히 6～10시간,

냉각 속도 : 50～500℃/시간, 특히 100～300℃/시간

또한 분위기용 가스에는 가습한 N_2가스 등을 이용하는 것이 바람직하다.

상기한 탈 바인더 처리, 소성 및 어닐에 있어서, N_2가스나 혼합 가스 등을 가습하게 하는데는, 예를들면 물 등을 사용하면 된다. 이 경우, 수온은 5～75℃정도가 바람직하다.

탈 바인더 처리, 소성 및 어닐은 연속하여 행해도, 독립으로 행해도 된다. 이들을 연속하여 행할 경우, 탈 바인더 처리 후, 냉각하지 않고 분위기를 변경하고, 계속해 소성시의 유지 온도까지 승온시켜 소성을 행하고, 이어서 냉각하여 어닐의 유지 온도에 도달했을 때에 분위기를 변경하여 어닐을 행하는 것이 바람직하다. 한편, 이들을 독립하여 행할 경우, 소성에 있어서는 탈 바인더 처리시의 유지 온도까지 N_2가스 혹은 가습한 N_2가스 분위기하에서 승온시킨 후, 분위기를 변경하여 계속 승온시키는 것이 바람직하고, 어닐시의 유지 온도까지 냉각한 후는, 다시 N_2가스 혹은 가습한 N_2가스 분위기로 변경하여 냉각을 계속하는 것이 바람직하다. 또한 어닐에 있어서는, N_2가스 분위기하에서 유지 온도까지 승온시킨 후, 분위기를 변경해도 되고, 어닐의 전과정을 가습한 N_2가스 분위기로 해도 된다.

상기와 같이 하여 얻어진 콘덴서 소자 본체에, 예를들면 밸브 연마나 샌드블러스트 등에 의해 단면 연마를 실시하고, 외부 전극용 페이스트를 인쇄 또는 전사하여 소성하며, 외부 전극(4)을 형성한다. 외부 전극용 페이스트의 소성 조건은 예를들면, 가습한 N_2와 H_2의 혼합 가스중에서 600～800℃에서 10분간～1시간 정도로 하는 것이 바람직하다. 그리고, 필요에 따라 외부 전극(4) 표면에 도금 등에 의해 피복층을 형성한다.

이와같이 하여 제조된 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는 땜납 부착 등에 의해 프린트 기판상 등에 실장되며, 각종 전자 기기 등에 사용된다.

또한, 본 발명은 상술한 실시형태에 한정되지 않고, 본 발명의 범위내에서 다양하게 변경할 수 있다.

예를들면, 상술한 실시형태에서는 본 발명에 관한 전자부품으로서 적층 세라믹 콘덴서를 예시했는데, 본 발명에 관한 전자 부품으로서는 적층 세라믹 콘덴서에 한정되지 않고, 상기 조성의 유전체 자기 조성물로 구성되어 있는 유전체층을 가지는 것이면 어떠한 것이라도 된다.

[실시예]

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 실시예에 의거하여 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

실시예1

이하에 도시하는 순서로 적층 세라믹 콘덴서의 샘플을 제작했다.

우선, 하기의 각 페이스트를 조제했다.

유전체층용 페이스트

각각 입자 직경 0.1～1㎛의 주성분 원료 및 부성분 원료를 준비했다. MgO 및 MnO의 원료에는 탄산염을

이용하고, 다른 원료에는 산화물을 이용했다. 또한, 제2 부성분의 원료에는 $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$를 이용했다. 또한, $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$는 $BaCO_3$, $CaCO_3$ 및 SiO_2를 볼 밀에 의해 16시간 습식 혼합하고, 건조 후, 1150℃에서 공기중에서 소성하고, 다시 볼 밀에 의해 100시간 습식 분쇄함으로써 제조했다.

이들 원료를, 소성후의 조성이 하기 표1~표4에 표시하는 것이 되도록 배합하여 볼 밀에 의해 16시간 습식 혼합하여 건조했다.

건조 후의 유전체 원료 100중량부와, 아크릴 수지4.8중량부와, 염화 메틸렌 40중량부와, 초산 에틸 20중량부와, 미네랄스피릿 6중량부와, 아세톤 4중량부를 볼 밀로 혼합하여 페이스트화했다.

내부 전극층용 페이스트

평균 입자 직경 0.2~0.8㎛의 Ni 입자 100중량부와, 유기 비히클(에틸 셀룰로스 8중량부를 부틸 카비톨 92중량부에 용해한 것) 40중량부와 부틸 카비톨 10중량부를 3개 롤에 의해 혼련하여 페이스트화했다.

외부 전극층용 페이스트

평균 입자 직경 0.5㎛의 Cu 입자 100중량부와, 유기 비히클(에틸 셀룰로스 수지 8중량부를 부틸 카비톨 92중량부에 용해한 것)35중량부 및 부틸 카비톨 7중량부를 혼련하여 페이스트화했다.

그린 칩의 제작

상기 유전체층용 페이스트를 이용하여 PET 필름상에 그린 시트를 형성했다. 이 위에 내부 전극용 페이스트를 인쇄한 후, PET 필름으로부터 시트를 박리했다. 이어서 이들 그린 시트와 보호용 그린 시트(내부 전극층용 페이스트를 인쇄하지 않은 것)를 적층, 압착하여 그린 칩을 얻었다.

소성

우선, 그린 칩을 소정 사이즈로 절단하고, 탈 바인더 처리, 소성 및 어닐을 하기 조건으로 행한 후, 외부 전극을 형성하여 도1에 도시하는 구성의 적층 세라믹 콘덴서 샘플을 얻었다.

탈 바인더 처리 조건

승온 속도 : 15℃/시간,

유지 온도 : 280℃,

온도 유지 시간 : 8시간,

분위기 : 공기중

소성 조건

승온 속도 : 200℃/시간,

유지 온도 : 표1~표4에 표시하는 온도,

온도 유지 시간 : 2시간,

냉각 속도 : 300℃/시간,

분위기 가스 : 가습한 N_2+H_2 혼합 가스,

산소 분압 : 10^{-11} 기압.

어닐 조건

유지 온도 : 900℃,

온도 유지 시간 : 9시간,

냉각 속도 : 300℃/시간,

분위기 가스 : 가습한 N_2 가스,

산소 분압 : 10^{-7} 기압.

또한, 소성 및 어닐시의 분위기 가스의 가습에는 수온을 35℃로 한 물을 이용했다.

외부 전극

외부 전극은 소성체의 단면을 샌드블러스트로 연마한 후, 상기 외부 전극용 페이스트를 상기 단면에 전사하고, 가습한 N_2+H_2 분위기에서 800℃로 10분간 소성함으로써 형성했다.

이와같이 하여 얻어진 각 샘플의 사이즈는 3.2㎜×1.6㎜×0.6㎜이고, 내부 전극층에 끼워진 유전체층의 수는 4, 그 두께는 10㎛이고, 내부 전극층의 두께는 2.0㎛이었다.

또한, 비교를 위해, 제4 부성분을 함유하지 않는 샘플 및 제4 부성분의 희토류 원소로 바꾸어 다른 희토류 원소를 포함하는 샘플도 제작했다. 상기 다른 희토류 원소는 각 표의 제4부성분 란에 기재했다.

또한, 콘덴서 샘플 이외, 원판상 샘플도 제작했다. 이 원판상 샘플은 상기 각 콘덴서 샘플의 유전체층과 같은 조성이고, 소성 조건이 같으며 직경 5㎜의 In-Ga 전극을 샘플의 양면에 도포한 것이다.

각 샘플에 대해 하기 특성의 평가를 행했다.

비유전율(εr), 유전손실(tanδ)

원판상 샘플에 대해, 25℃에 있어서, LCR 미터에 의해 1kHz, 1Vrms의 조건하에서 용량 및 tanδ를 측정했다. 그리고, 용량, 전극 칫수 및 샘플의 두께로부터 비유전율을 산출했다. 결과를 각 표에 표시한다.

절연 저항(R25)

원판상 샘플에 대해, 25℃의 비저항을 측정했다. 비저항의 측정은 절연 저항계((주)어드밴티스트사제 R8340A(50V-1분치))에 의해 행했다. 결과를 각 표에 표시한다.

용량의 온도 특성

유전체층의 두께가 10㎛인 콘덴서의 샘플에 대해, -55～160℃의 온도범위에서 용량을 측정하고, X8R 특성을 만족하는지 여부를 조사했다. 만족하는 것을 ○, 만족하지 않는 것을 ×로 하여 각 표에 표시했다. 또한, 본 발명의 실시예로서 Yb를 함유하는 샘플을 선택하고, 비교예로서 Y를 함유하는 샘플 및 희토류 원소를 함유하지 않는 샘플을 선택하여 이들 샘플의 -55℃～160℃의 용량 온도 특성을 도2에 표시했다. 도2에는 X8R 특성을 만족하는 구형범위를 병기했다. 또한, 측정에는 LCR 미터를 이용하여 측정전압은 1V로 했다.

X선 회절

원판상 샘플에 대해, 분말 X선(Cu-Kα선)회절장치에 의해, 2θ=44～46° 의 사이를 하기 조건으로 측정하고, (002)피크와 (200)피크가 겹쳐진 의사 입방 결정 피크의 반치폭을 측정했다. 이 반치폭이 0.3° 이상인 것을 ○, 0.3° 미만인 것을 ×로 하여 각 표에 표시했다. 또한, (002)피크의 강도I(002)와 (200)피크의 강도I(200)를 측정하고, I(002)≥I(200)을 만족하는지 여부를 조사하고, 만족하는 것을 ○, 만족하지 않는 것을 ×로 하여 각 표에 표시했다. 또한, 측정은 실온에서 행했다.

X선 발생 조건 : 40kV-40mA,

스캔폭 : 0.01° ,

스캔 속도 : 0.05° /분,

X선 검출 조건,

평행 슬릿 : 0.5° ,

발산 슬릿 : 0.5° ,

수광 슬릿 : 0.15㎜.

또한, 반치폭을 구할 때에는, 데이터를 $K\alpha_1$선인 것과 $K\alpha_2$선인 것으로 분리하고, $K\alpha_1$선에 대한 데이터를 이용했다. 각 표에 표시하는 샘플중, Tm을 함유하는 것 및 Y를 함유하는 것에 대해 X선 회절 챠트를 도3 및 도4에 각각 표시했다. 또한, 이들 각 도면에는 희토류 원소를 포함하지 않는 조성의 것도 표시했다.

직류 전계하에서의 IR 수명

표1～표4에 표시하는 조성을 가지고, 유전체층의 두께가 10㎛인 콘덴서의 샘플에 대해, 200℃로 10V/㎛의 전계하에서 가속 시험을 행하여, 절연 저항이 1MΩ이하로 되기 까지의 시간을 수명시간으로 했다. 결과를 표1～표4에 표시한다.

또한, 표4 부성분을 함유하지 않는 조성을 가지는 샘플에 대해서도 같은 측정을 행하여 결과를 표2에 표시했다.

<표 1>

제2부성분 : $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$, 제 3 부성분 : V_2O_5, 제 6 부성분 : MnO

조성 No.	제1부성분 종류	제1부성분 (몰)	제2부성분 (몰)	제3부성분 종류	제3부성분 (몰)	제4부성분 종류	제4부성분 (몰)	소성온도 (℃)	ε_r	tanδ (%)	R25 (Ω·cm)	X8R 특성	X 선회절 반치폭	X 선회절 강도비	IR 수명 (시간)
101 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	—	—	—	1280	2912	0.68	7.64×10^{13}	×	×	×	1.1
102 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Er	0.20*	0.374	1280	3038	0.70	7.05×10^{13}	×	×	×	16.5
103 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Tm	0.20*	0.374	1280	3086	0.70	7.04×10^{12}	×	×	×	10.3
104 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Yb	0.20*	0.374	1280	3080	0.69	7.90×10^{12}	×	×	×	6.2
105 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Lu	0.20*	0.374	1280	3044	0.63	8.63×10^{12}	×	×	×	0.5
106	MgO	2.06	3.0	0.01	Er	1.00	0.374	1280	2562	0.53	1.44×10^{13}	○	○	○	33.5
107	MgO	2.06	3.0	0.01	Tm	1.00	0.374	1280	2544	0.48	1.48×10^{13}	○	○	○	21.3
108	MgO	2.06	3.0	0.01	Yb	1.00	0.374	1280	2458	0.52	1.48×10^{13}	○	○	○	8.0
109	MgO	2.06	3.0	0.01	Lu	1.00	0.374	1280	2569	0.51	1.57×10^{13}	○	○	○	4.0
110	MgO	2.06	3.0	0.01	Sc	1.00	0.374	1280	3068	0.49	8.07×10^{12}	○	○	○	2.0
111	MgO	2.06	3.0	0.01	Er	2.00	0.374	1280	2451	0.51	1.15×10^{13}	○	○	○	42.0
112	MgO	2.06	3.0	0.01	Tm	2.00	0.374	1280	2500	0.48	1.34×10^{13}	○	○	○	31.5
113	MgO	2.06	3.0	0.01	Yb	2.00	0.374	1280	2455	0.49	1.55×10^{13}	○	○	○	10.0
114	MgO	2.06	3.0	0.01	Lu	2.00	0.374	1280	2479	0.49	1.08×10^{13}	○	○	○	4.9
115	MgO	2.06	3.0	0.01	Sc	2.00	0.375	1340	2201	1.40	2.55×10^{11}	○	○	○	3.5
116	MgO	2.06	3.0	0.01	Er	3.00	0.374	1280	2355	0.54	1.61×10^{13}	○	○	○	83.0
117	MgO	2.06	3.0	0.01	Tm	3.00	0.374	1280	2192	0.47	2.41×10^{13}	○	○	○	38.0
118	MgO	2.06	3.0	0.01	Yb	3.00	0.374	1280	2149	0.46	2.16×10^{13}	○	○	○	9.4
119	MgO	2.06	3.0	0.01	Lu	3.00	0.374	1280	2088	0.46	3.15×10^{13}	○	○	○	3.5
120	MgO	2.06	3.0	0.01	Sc	3.00	3.000	1340	2078	1.43	4.83×10^{11}	○	○	○	3.0

<표2>

제2부성분 : $(Ba_{0.4}Ca_{0.4})SiO_3$, 제3부성분 : V_2O_5, 제6부성분 : MnO

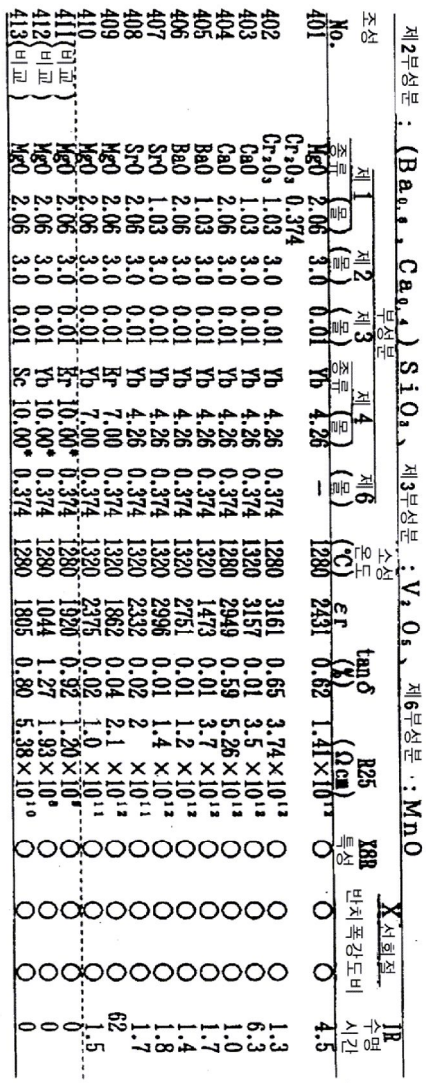
조성 No.	제1부성분 종류	제1부성분 몰	제2부성분 몰	제3부성분 종류	제3부성분 몰	제4부성분 종류	제4부성분 몰	소성온도 (℃)	εr	tanδ (%)	R25 (Ωcm)	X8R 특성	X 신회로 반치폭	X 신회로 강도비	IR 수명 (시간)
101 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	—	—	0.374	1280	2912	0.68	7.64×10^{12}	×	×	×	0.35
201 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Y*	4.26	0.374	1280	2481	0.61	2.10×10^{13}	×	×	×	240.92
202 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	La*	4.26	0.374	1280	—	—	반도체화	×	×	×	—
203 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Ce*	4.26	0.374	1280	—	—	반도체화	×	×	×	—
204 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Pr*	4.26	0.374	1280	—	—	반도체화	×	×	×	—
205 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Sm*	4.26	0.374	1280	—	—	반도체화	×	×	×	—
206 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Eu*	4.26	0.374	1280	2161	1.83	3.82×10^{10}	×	×	×	0
207 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Gd*	4.26	0.374	1280	—	—	1.62×10^{5}	×	×	×	— (반도체화)
208 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Tb*	4.26	0.374	1280	2583	1.94	2.14×10^{11}	×	×	×	23.5
209 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Dy*	4.26	0.374	1280	2816	0.62	1.70×10^{13}	×	×	×	100.0
210 (비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Ho*	4.26	0.374	1280	2605	0.61	1.64×10^{13}	×	×	×	222.67
211	MgO	2.06	3.0	0.01	Er	4.26	0.374	1280	2528	0.63	1.79×10^{13}	○	○	○	143.52
212	MgO	2.06	3.0	0.01	Tm	4.26	0.374	1280	2505	0.57	1.44×10^{12}	○	○	○	30.55
213	MgO	2.06	3.0	0.01	Yb	4.26	0.374	1280	2213	0.52	2.04×10^{13}	○	○	○	7.44
214	MgO	2.06	3.0	0.01	Lu	4.26	0.374	1280	2111	0.52	2.02×10^{13}	○	○	○	3.17
215	MgO	2.06	3.0	0.01	Sc	4.26	0.374	1280	1892	0.42	2.45×10^{13}	○	○	○	1.2

<표3>

제2부성분 : $(Ba_{0.6}, Ca_{0.4})SiO_3$, 제3부성분 : V_2O_5, 제6부성분 : MnO

조성 No.	제1부성분 종류	제1부성분 (몰)	제2부성분 (몰)	제3부성분 종류	제4부성분 (몰)	제6부성분 (몰)	소성 온도 (℃)	ε_r	tanδ (%)	R25 (Ωcm)	X8R 특성	X선회절 반치폭	X선회절 강도비	IR 수명 (시간)
301	MgO	2.06	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2314	0.42	1.11×10^{12}	○	○	○	7.40
302	MgO	2.06	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2320	0.41	1.46×10^{12}	○	○	○	26.43
303	MgO	2.06	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2247	0.44	4.55×10^{11}	○	○	○	34.75
304	MgO	2.06	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2225	0.41	2.00×10^{12}	○	○	○	38.2
305	MgO	2.06	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2242	0.59	7.99×10^{11}	○	○	○	40.00
306	MgO	2.06	3.5	Yb	4.26	0.374	1280	2510	0.48	3.73×10^{12}	○	○	○	23.35
307	MgO	2.06	4.0	Yb	4.26	0.374	1280	2466	0.50	5.42×10^{12}	○	○	○	14.47
308	MgO	2.06	4.5	Yb	4.26	0.374	1280	2371	0.52	8.06×10^{12}	○	○	○	23.03
309	MgO	2.06	5.0	Yb	4.26	0.374	1280	2451	0.54	1.74×10^{13}	○	○	○	21.32
310	MgO	2.06	6.0	Yb	4.26	0.374	1280	2386	0.58	2.14×10^{13}	○	○	○	8.90
311	MgO	0.10	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2806	0.73	5.14×10^{11}	○	○	○	9.88
312	MgO	0.50	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2722	0.64	5.51×10^{13}	○	○	○	15.77
313	MgO	1.00	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2349	0.57	9.86×10^{13}	○	○	○	16.95
314	MgO	1.50	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2365	0.60	7.52×10^{13}	○	○	○	16.00
315	MgO	2.50	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2317	0.64	8.29×10^{12}	○	○	○	7.67
316	MgO	3.00	3.0	Yb	4.26	0.374	1280	2318	0.61	1.12×10^{13}	○	○	○	4.00
317 (비교)	MgO	2.06	0	Yb	4.26	0.375	1280	2273	0.74	1.60×10^{13}	○	○	○	0
318	MgO	2.06	3.0	Yb	4.26	0.375	1280	2033	1.12	1.17×10^{10}	○	○	○	220
319	MgO	2.06	2.0	Yb	4.26	0.375	1280	1959	0.51	6.45×10^{12}	○	○	○	4.4
320	MgO	2.06	8.0	Yb	4.26	0.375	1280	1667	1.12	1.30×10^{10}	○	○	○	2.1

<표4>



조성 No.	제1부성분 : $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ 제1부성분 종류 (몰)	제1부성분 (몰)	제2부성분 종류	제2부성분 (몰)	제3부성분 : V_2O_5 제3부성분 종류	제3부성분 (몰)	제4부성분 종류	제4부성분 (몰)	제6부성분 : MnO (몰)	소성 온도 (℃)	εr	tanδ (%)	R25 (Ωcm)	X8R 특성	X선 회절 반치폭	X선 회절 강도비	IR 수명 시간
401	Mg_3O_4	2.06	Cr_2O_3	0.374						1280	2431	0.62	1.41×10^{11}	○	○	○	4.5
402	Cr_2O_3	1.03	3.0	0.01	Yb	4.26	0.374	1280	3161	0.65	3.74×10^{11}	○	○	○	1.3
403	CaO	1.03	3.0	0.01	Yb	4.26	0.374	1320	3157	0.01	3.5×10^{11}	○	○	○	6.3
404	CaO	2.06	3.0	0.01	Yb	4.26	0.374	1280	2949	0.59	5.26×10^{11}	○	○	○	1.0
405	BaO	1.03	3.0	0.01	Yb	4.26	0.374	1320	1473	0.01	3.7×10^{12}	○	○	○	1.7
406	BaO	2.06	3.0	0.01	Yb	4.26	0.374	1320	2751	0.01	1.2×10^{12}	○	○	○	1.4
407	SrO	1.03	3.0	0.01	Yb	4.26	0.374	1320	2996	0.01	1.4×10^{12}	○	○	○	1.8
408	SrO	2.06	3.0	0.01	Yb	4.26	0.374	1320	2332	0.02	2×10^{11}	○	○	○	1.7
409	MgO	2.06	3.0	0.01	Hf	7.00	0.374	1320	1862	0.04	2.1×10^{11}	○	○	○	62
410	MgO	2.06	3.0	0.01	Yb	7.00	0.374	1320	2375	0.02	1.0×10^{11}	○	○	○	1.5
411(비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Hf	10.00*	0.374	1280	1928	0.02	1.20×10^{11}	○	○	○	0
412(비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Yb	10.00*	0.374	1280	1044	1.27	1.93×10^{11}	○	○	○	0
413(비교)	MgO	2.06	3.0	0.01	Sc	10.00*	0.374	1280	1805	0.80	5.38×10^{10}	○	○	○	0

상기 각 표에 표시되는 결과로부터 표4 부성분을 소정량 함유하는 본 실시예의 샘플은 X8R 특성을 만족하고, 또한, 비유전율 및 절연 저항이 충분히 높으며, 유전 손실도 문제 없는 것이 판명되었다. 또한, 본 실시예의 샘플은 X8R 특성 이외, 상기한 EIAJ 규격의 B특성 및 EIA 규격의 X7R 특성도 만족했다.

또한, 제4 부성분을 함유하고, X8R 특성을 만족하는 본 실시예의 샘플은 X선 회절의 상기 반치폭 및 상기 양 피크의 강도관계가 본 발명에서 한정하는 조건을 만족하는 것을 알 수 있다.

또한, 표2 및 표3에 표시되는 결과로부터 제4 부성분을 함유함으로써, 충분한 IR 수명이 얻어지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 이 조건하에서는 수명시간이 1시간 이상이면, IR 수명이 충분하다고 말할 수 있다.

또한, 각 표의 각 샘플에 대해 주사형 전자 현미경에 의한 조직의 관찰 및 밀도 측정을 행한 결과, 제4 부성분의 함유량이 10몰 이상인 샘플은 소성 온도 1280～1320℃의 범위에서는 소결성이 불충분해 지는 것이 확인되었다. 소결성이 불충분하면, 표4의 조성 번호 411～413(비교예)에 표시하는 바와같이, 유전 손실, 비유전율, IR 수명 등의 특성이 낮아지고, 또한 내습성이나 강도도 불충분해 진다. 또한, 소성 온도를 더 높게함으로써 소결성을 향상시키는 것은 가능하지만, 1320℃를 넘는 고온에서 소성한 경우, 내부 전극층의 도중 끊김이나 유전체 자기 조성물의 환원이 발생하기 쉬워진다.

실시예2

하기 표5에 표시하는 조성을 가지는 샘플을, 실시예1과 같게 하여 제작했다. 이들 샘플은 제4 부성분으로서 Yb 산화물을 이용하고, 또한, 제5 부성분으로서 Y산화물을 첨가한 것이다. 이들 샘플에 대해 실시예1과 같은 측정을 행했다. 결과를 표5에 표시한다.

<표5>

제1부성분 : MgO (2.06몰)
제2부성분 : $(Ba_{0.6}, Ca_{0.4})SiO_3$ (3.0몰)
제3부성분 : V_2O_5 (0.01몰)
제6부성분 MnO : 0.374몰

No.	Yb (몰)	Y (몰)	εr	tanδ (%)	R25 (Ωcm)	X8R 특성	IR수명 (시간)
501	4.0	0.1	2219	0.51	1.57×10^{13}	○	5.4
502	4.0	0.3	2219	0.53	1.08×10^{13}	○	10.0
503	4.0	0.6	2394	0.70	3.15×10^{13}	○	17.7
504	4.0	1.0	2469	0.66	2.02×10^{13}	○	26.7

표5에서 Yb 산화물(제4 부성분)에 추가해 Y산화물(제5 부성분)을 첨가함으로써, IR 수명이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Y산화물 첨가에 의한 다른 특성에의 악영향이 인지되지 않는 것도 확인할 수 있었다.

실시예3

제2 부성분의 조성을 하기 표6에 표시하는 것으로 한 이외는 실시예1의 조성 번호213과 같게 하여 샘플을 제작했다. 이들 샘플에 대해, 실시예1과 같은 측정을 행했다. 결과를 표6에 표시한다. 또한, 표6에서는 조성번호 603이 표2중의 조성 번호213에 상당한다.

<표6>

조성 No.	제2부성분	εr	tanδ (%)	R25 (Ωcm)	X8R 특성	IR수명 (시간)
601	$BaSiO_3$	2273	0.73	1.6×10^{13}	○	3.05
602	$(Ba_{0.8}Ca_{0.2})SiO_3$	2233	0.57	1.9×10^{13}	○	3.58
603	$(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$	2213	0.52	2.04×10^{13}	○	7.44
604	$(Ba_{0.4}Ca_{0.6})SiO_3$	2218	0.53	1.36×10^{13}	○	6.27
605	$(Ba_{0.2}Ca_{0.8})SiO_3$	2223	0.54	1.68×10^{13}	○	3.89
606	$CaSiO_3$	2301	0.53	1.9×10^{13}	○	8.72

표6에서 제2 부성분중의 Ba와 Ca의 비율에 상관없이, 본 발명의 효과가 실현되는 것을 확인할 수 있었다.

실시예4

직류 전계하에서의 용량의 경시변화

제4 부성분으로서, Er, Tm, Yb, Lu를 2몰 또는 4.26몰 첨가한 이외는 실시예1의 조성 번호301과 같게 하여 본 실시예의 샘플을 제작했다. 또한, 제4 부성분으로서, 본 발명의 범위외의 Y 또는 Ho를 2몰 또는 4.26몰 첨가한 이외는 실시예1의 조성 번호301과 같게 하여 비교예에 관한 샘플을 제작했다.

이들 샘플을 150℃에서 1시간 열처리하고, 무부하상태에서 실온(25℃)에서 24시간 방치한 후, LCR 미터에 의해 측정 전압 1kHz, 1.0Vrms로 초기용량 C_0를 측정했다. 다음에 유전체층 1층당 6.3V의 직류 전계를 40℃에서 100시간 인가한 후, 무부하상태에서 실온(25℃)에서 방치했다. 방치 개시로부터 24시간후 및 111시간 후에, C_0 측정시와 같은 조건에서 용량을 측정하고, 초기 용량 C_0에서의 변화량 $\triangle C_1$를 구하여 용량 변화율 $\triangle C_1/C_0$를 산출했다. 결과를 표7에 표시한다.

<표7>

제4부성분 첨가원소	용량의 경시변화 $(\Delta C_1/C_0)$ 2몰 첨가 24시간후	2몰 첨가 111시간후	4.26몰 첨가 24시간후	4.26몰 첨가 111시간후
Y(비교)	-0.01222	-0.01404	-0.03024	-0.02065
Ho(비교)	-0.01865	-0.01564	-0.03052	-0.02322
Er	-0.0172	-0.01631	-0.02694	-0.02328
Tm	-0.01916	-0.02095	-0.01945	-0.02306
Yb	-0.01393	-0.01729	-0.01081	-0.01505
Lu	-0.01054	-0.01385	-0.02065	-0.02293

표7에 표시하는 바와같이, Y 또는 Ho를 함유하고, X7R 특성을 만족하는 비교예에 관한 샘플에 비교해 본 실시예의 샘플은 직류 전계하에서의 용량의 경시 변화가 비교예의 샘플과 동등 또는 작아져 있고, 신뢰성이 충분히 높은 것을 확인할 수 있었다.

실시예5

DSC에 의한 측정

제4 부성분으로서, Er, Tm, Yb, Lu를 4.23몰 첨가한 이외는 실시예1의 조성 번호301과 같게 하여 본 실

시예의 원판상 샘플을 제작했다. 또한, 제4 부성분으로서 아무것도 첨가하지 않은, 또는 본 발명의 범위 외의 Y, Ho, Dy, Tb, La, Ce, Sm, Nd, Pr, Eu 또는 Gd를 4.23몰 첨가한 이외는 실시예1의 조성 번호301와 같게 하여 비교예에 관한 원판상 샘플을 제작했다.

이들 원판상 샘플에 대해, DSC에 의해 흡열 피크를 측정하여 큐리 온도를 구했다. 또한, 온도-DDSC 그래프의 상기 한쌍의 피크간의 온도차를 구했다. 결과를 표8에 표시한다. 또한, 표8에 표시하는 샘플 중, Yb를 함유하는 것, Y를 함유하는 것 및 희토류 원소를 함유하지 않는 것의 온도-열류차(dq/dt)곡선과 온도-DDSC 곡선을, 도5, 도6 및 도7에 각각 표시한다.

<표8>

제4부성분 첨가원소 (4.23몰 첨가)	큐리 온도 (℃)	DDSC 반치폭 (℃)
—(비교)	121	3.2
Y(비교)	119	4
Lu	123	9.8
Yb	123	7.3
Tm	123	4.9
Er	122	4.1
Ho(비교)	121	3.9
Dy(비교)	119	3.6
Tb(비교)	측정불가	측정불가
La(비교)	측정불가	측정불가
Ce(비교)	측정불가	측정불가
Sm(비교)	측정불가	측정불가
Nd(비교)	118	측정불가
Pr(비교)	측정불가	측정불가
Eu(비교)	61	측정불가
Gd(비교)	측정불가	측정불가

표8에 표시되는 결과로부터 제4 부성분을 함유하고, X8R 특성을 만족하는 본 실시예의 샘플은 온도-DDSC 그래프의 한쌍의 피크간의 온도차가 4.1℃이상인 것을 알 수 있다. 또한, 표8에 표시하는 「측정 불가」의 의미는 피크 강도가 약하고, 또는 측정 범위에 피크가 존재하지 않기 때문에 판정 불가능하다는 것이다.

실시예6

하기 표9에 표시하는 조성을 가지는 샘플을, 실시예1과 같게 하여 제작했다. 이들 샘플은 제4 부성분으로서 Yb 산화물을 이용하고, 또한, 제5 부성분으로서 Y산화물을 첨가한 것이다. 이들 샘플에 대해, 실시예1과 마찬가지로 하여 비유전율(εr), 유전손실(tanδ), 절연 저항(R25) 및 IR 수명을 측정했다. 결과를 표9에 표시한다.

<표9>

조성 No.	제1 MgO	제2 (Ba,Ca)SiO$_2$	제6 MnO	제3 V_2O_5	제4 Yb_2O_3	제5 Y_2O_3	소성온도 (℃)	ε_r	tanδ (%)	R25 (Ωcm)	IR수명 (시간)
901	2.06	3.0	0.375	0.01	2.00	0.0	1280	2455	0.49	1.55×10^{13}	10.0
902	2.06	3.0	0.375	0.01	2.00	0.2	1280	2218	0.49	1.18×10^{13}	10.7
903	2.06	3.0	0.375	0.01	2.00	0.6	1280	2133	0.43	1.71×10^{13}	19.2
904	2.06	3.0	0.375	0.01	2.00	1.2	1280	2141	0.47	1.84×10^{13}	72.1
905	2.06	3.0	0.375	0.01	2.00	2.0	1280	2207	0.55	2.00×10^{13}	102.8
906	2.06	3.0	0.375	0.01	3.00	0.0	1280	2149	0.46	2.16×10^{13}	9.4
907	2.06	3.0	0.375	0.01	3.00	0.2	1280	2132	0.47	1.94×10^{13}	9.8
908	2.06	3.0	0.375	0.01	3.00	0.6	1280	2085	0.51	1.89×10^{13}	11.7
909	2.06	3.0	0.375	0.01	3.00	1.2	1280	2282	0.49	1.61×10^{13}	47.0
910	2.06	3.0	0.375	0.01	3.00	2.0	1280	2313	0.56	2.00×10^{13}	40.9
911	2.06	3.0	0.375	0.01	4.00	0.0	1280	2213	0.52	2.04×10^{13}	7.4
912	2.06	3.0	0.375	0.01	4.00	0.2	1280	2242	0.51	1.67×10^{13}	7.5
913	2.06	3.0	0.375	0.01	4.00	0.6	1280	2218	0.52	1.52×10^{13}	11.6
914	2.06	3.0	0.375	0.01	4.00	1.2	1280	2402	0.55	5.72×10^{12}	14.1
915	2.06	3.0	0.375	0.01	4.00	2.0	1280	2483	0.71	4.19×10^{12}	15.4
916	2.06	3.0	0.375	0.01	4.00	3.0	1320	2358	0.70	8.48×10^{12}	31.4
917	2.06	3.0	0.375	0.01	4.00	4.0	1320	2230	0.73	8.06×10^{12}	40.4
918	2.06	3.0	0.375	0.01	4.00	5.0	1320	2125	0.75	8.93×10^{12}	42.3
919	2.06	3.0	0.375	0.01	5.00	0.2	1280	2256	0.56	5.51×10^{12}	14.6
920	2.06	3.0	0.375	0.01	5.00	0.6	1280	2293	0.61	2.85×10^{12}	13.4
921	2.06	3.0	0.375	0.01	5.00	1.2	1280	2253	0.54	4.03×10^{12}	9.8
922	2.06	3.0	0.375	0.01	5.00	2.0	1280	2136	0.88	1.56×10^{11}	20.4
923	2.06	3.0	0.375	0.01	5.00	3.0	1320	2192	0.72	9.34×10^{11}	14.1
924	2.06	3.0	0.375	0.01	5.00	4.0	1320	2007	0.69	9.14×10^{11}	14.1
925	2.06	3.0	0.375	0.01	5.00	5.0	1320	1744	0.65	8.53×10^{11}	7.2

표9에서 Yb 산화물(제4 부성분)에 추가하여 Y산화물(제5 부성분)을 첨가함으로써, IR 수명이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Y산화물 첨가에 의한 다른 특성에의 악영향이 인지되지 않는 것도 확인할 수 있었다.

다만, 제4 부성분 및 제5 부성분의 합계 함유량이 너무 많으면, 소결성에 악영향을 주므로, 제4 부성분 및 제5 부성분의 합계의 함유량은 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 13몰 이하, 더욱 바람직하게는 10몰 이하이다.

발명의 효과

이상 설명한 바와같이, 본 발명에 의하면, 비유전율이 높고, 용량 온도 특성이 EIA 규격의 X8R 특성(-55～150℃, △C=±15%이내)을 만족하고, 또한, 환원성 분위기중에서의 소성이 가능하며, 또한, 직류 전계하에서의 용량의 경시변화가 작고, 또한, 절연 저항의 수명이 긴 유전체 자기 조성물을 실현할 수 있다. 이 유전체 자기 조성물로 구성된 유전체층을 가지는 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자 부품은 자동차의 전자장치와 같이 열악한 환경하에서 사용되는 각종 기기내에서 안정된 동작이 가능하므로, 적용되는 기기의 신뢰성을 현저하게 향상시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

주성분인 $BaTiO_3$와,

MgO, CaO, BaO, SrO 및 Cr_2O_3에서 선택되는 적어도 한종류를 포함하는 제1 부성분과,

$(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$(단, x=0.8～1.2)로 표시되는 제2 부성분과,

V_2O_5, MoO_3 및 WO_3에서 선택되는 적어도 한종류를 포함하는 제3 부성분과,

R1의 산화물(단, R1은 Sc, Er, Tm, Yb 및 Lu에서 선택되는 적어도 한종류)을 포함하는 제4 부성분을 적어도 가지는 유전체 자기 조성물에 있어서,

주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대한 각 부성분의 비율이

제1 부성분 : 0.1~3몰,

제2 부성분 : 2~10몰,

재3 부성분 : 0.01~0.5몰,

재4 부성분 : 0.5~7몰(단, 제4 부성분의 몰수는 R1 단독에서의 비율이다)

인 것을 특징으로 하는 유전체 자기 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 제5 부성분으로서, R2의 산화물(단, R2는 Y, Dy, Ho, Tb, Gd 및 Eu에서 선택되는 적어도 한종류)을 더 가지고, 상기 제5 부성분의 함유량이 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 9몰 이하(단, 제5 부성분의 몰수는 B2 단독에서의 비율이다)인 것을 특징으로 하는 유전체 자기 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 제4 부성분 및 제5 부성분의 합계 함유량은, 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 13몰 이하(단, 제4 부성분 및 제5 부성분의 몰수는 R1 및 R2 단독에서의 비율이다)인 것을 특징으로 하는 유전체 자기 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제6 부성분으로서 MnO를 더 가지며, 상기 제6 부성분의 함유량은 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 0.5몰 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 자기 조성물.

청구항 5

주성분으로서 $BaTiO_3$를 함유하는 유전체 자기 조성물에 있어서,

Cu-Kα선을 이용한 X선 회절에 있어서, $2\theta=44\sim46°$ 의 범위내에(002)피크와 (200)피크를 포함하는 의사 입방 결정 피크가 관찰되며, 상기 의사 입방 결정 피크의 반치폭이 0.3° 이상이고, (002) 피크의 강도를 I(002)로 하고, (200)피크의 강도를 I(200)로 했을 때, $I(002) \geq I(200)$인 것을 특징으로 하는 유전체 자기 조성물.

청구항 6

주성분으로서 $BaTiO_3$를 함유하는 유전체 자기 조성물에 있어서,

DSC(시차주사 열량측정)에 의해 측정된 단위시간당의 열류차(dq/dt)를 온도로 미분한 값을 DDSC로 했을 때, 온도와 DDSC와의 관계를 표시하는 그래프에 있어서, 큐리 온도의 양측에 존재하는 한쌍의 피크간 온도차가 4.1℃이상인 것을 특징으로 하는 유전체 자기 조성물.

청구항 7

적층체를 가지는 전자 부품에 있어서,

상기 유전체층은, 주성분인 $BaTiO_3$와,

MgO, CaO, BaO, SrO 및 Cr_2O_3에서 선택되는 적어도 한종류를 포함하는 제1 부성분과,

$(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$(단, x=0.8~1.2)로 표시되는 제2 부성분과,

V_2O_5, MoO_3 및 WO_3에서 선택되는 적어도 한종류를 포함하는 제3 부성분과,

R1의 산화물(단, R1은 Sc, Er, Tm, Yb 및 Lu에서 선택되는 적어도 한종류)을 포함하는 제4 부성분을 적어도 가지고,

주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대한 각 부성분의 비율이

제1 부성분 : 0.1~3몰,

제2 부성분 : 2~10몰,

재3 부성분 : 0.01~0.5몰,

재4 부성분 : 0.5~7몰(단, 제4 부성분의 몰수는 R1 단독에서의 비율이다)인 것을 특징으로 하는 전자부품.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 유전체층은 제5 부성분으로서, R2의 산화물(단, R2는 Y, Dy, Ho, Tb, Gd 및 Eu에서 선택되는 적어도 한종류)을 더 가지고, 상기 제5 부성분의 함유량이 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 9몰 이하(단, 제5 부성분의 몰수는 B2 단독에서의 비율이다)인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 9

제8항에 있어서, 제4 부성분 및 제5 부성분의 합계 함유량은 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 13몰 이하(단, 제4 부성분 및 제5 부성분의 몰수는 R1 및 R2 단독에서의 비율이다)인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유전체층은 제6 부성분으로서 MnO를 더 가지고, 상기 제6 부성분의 함유량은 주성분인 $BaTiO_3$ 100몰에 대해 0.5몰 이하인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 11

적층체를 가지는 전자 부품에 있어서,

상기 유전체층은, 주성분으로서 $BaTiO_3$를 함유하는 유전체 자기 조성물로 구성되어 있고,

상기 유전체층을 Cu-Kα선을 이용한 X선 회절 분석할 경우에, 2θ=44~46° 의 범위내에(002)피크와 (200)비크를 포함하는 의사 입방 결정 피크가 관찰되며, 상기 의사 입방 결정 피크의 반치폭이 0.3° 이상이고, (002) 피크의 강도를 I(002)로 하고, (200)피크의 강도를 I(200)로 했을 때, I(002) ≥I(200)인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 12

유전체층을 가지는 전자 부품에 있어서,

상기 유전체층이 주성분으로서 $BaTiO_3$를 함유하는 유전체 자기 조성물로 구성되어 있고,

상기 유전체층이 DSC(시차주사 열량측정)에 의해 측정된 단위시간당의 열류차(dq/dt)를 온도로 미분한 값을 DDSC로 했을 때, 온도와 DDSC와의 관계를 표시하는 그래프에 있어서, 큐리 온도의 양측에 존재하는 한쌍의 피크간 온도차가 4.1℃이상인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 13

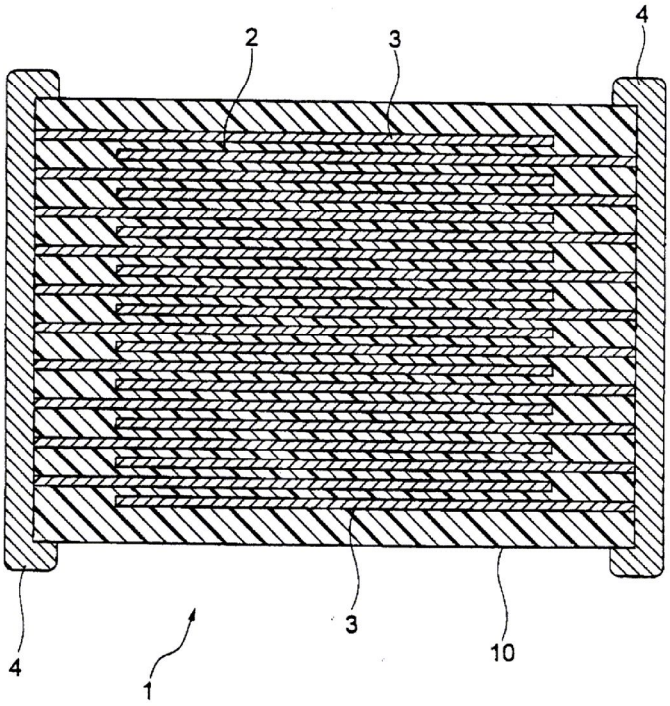
제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유전체층과 함께 내부 전극층이 번갈아 적층되어 있는 콘덴서 소자 본체를 가지는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 14

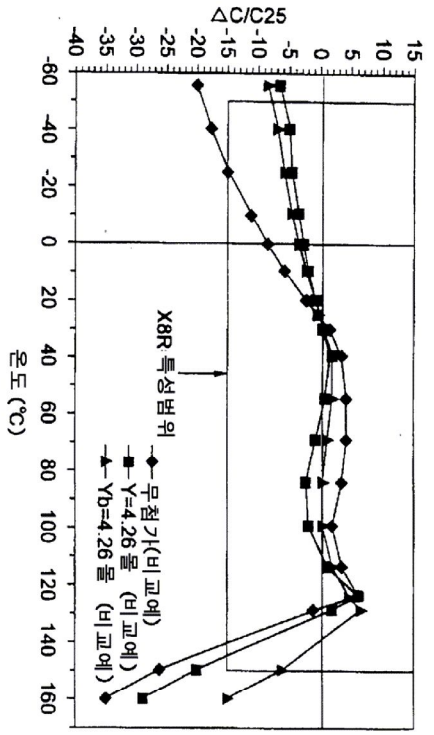
제13항에 있어서, 상기 내부 전극층에 포함되는 도전재가 Ni 또는 Ni 합금인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

도면

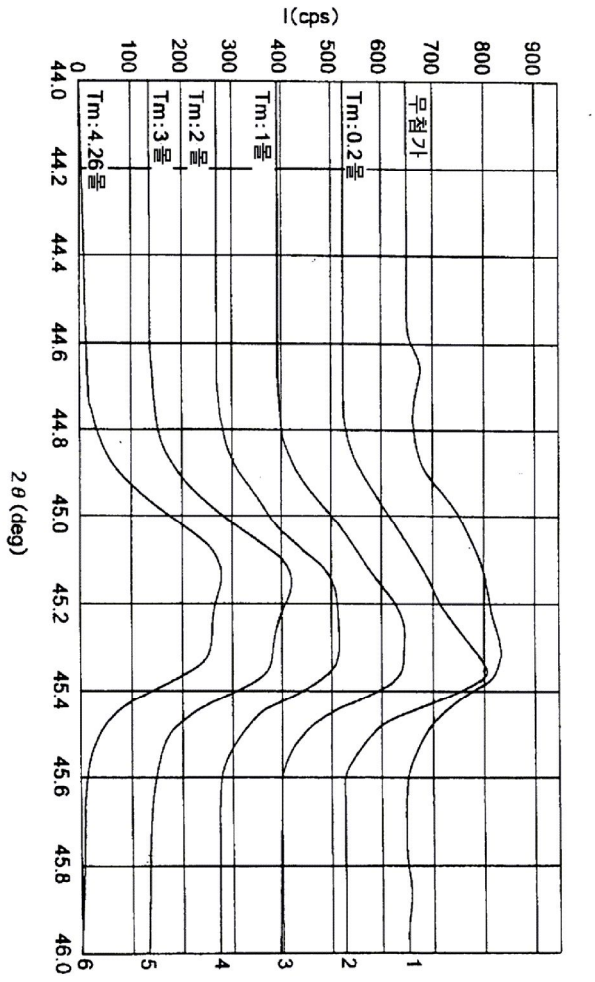
도면1


2
3
4
4
1
3
10

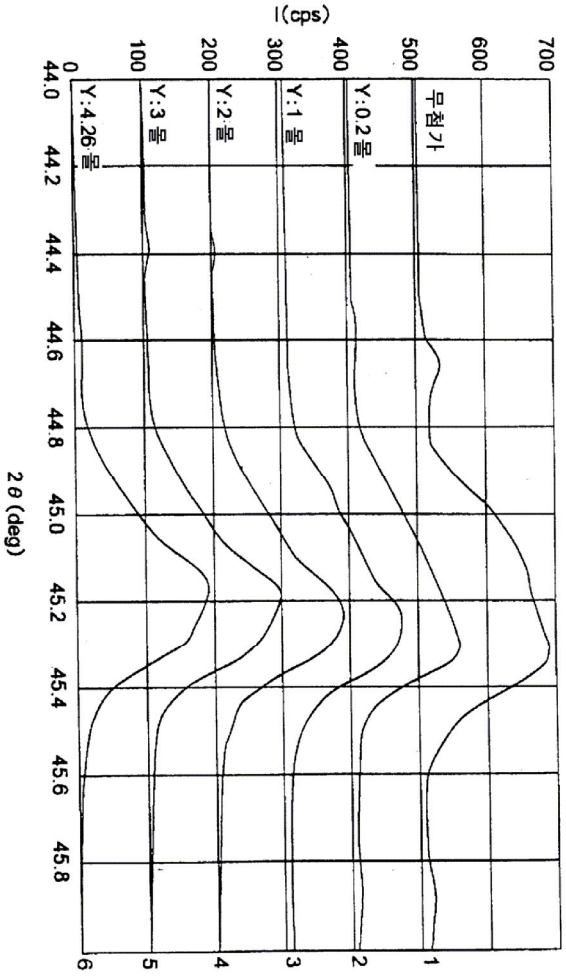
도면2


ΔC/C25
-40 -35 -30 -25 -20 -15 -10 -5 0 5 10 15
-60 -40 -20 0 20 40 60 80 100 120 140 160
온도 (℃)
X8R 특성범위
무첨가(비교예)
Y=4.26 몰 (비교예)
Yb=4.26 몰 (비교예)

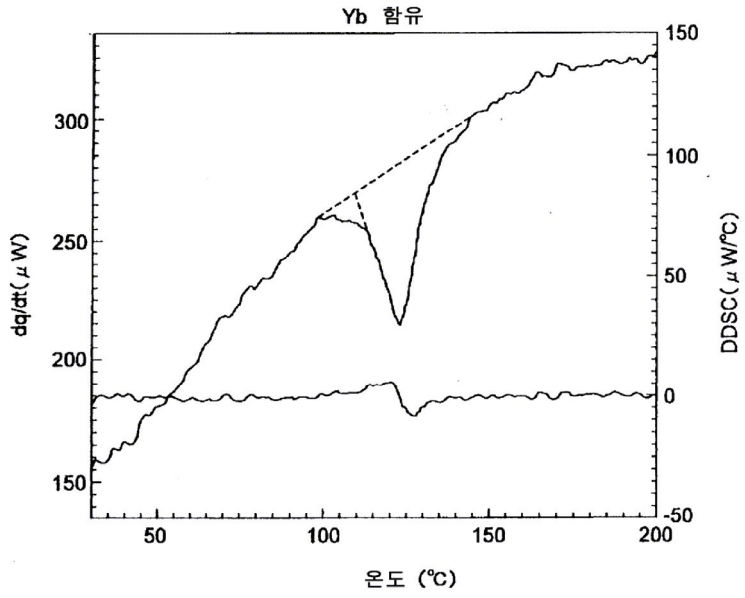
도면3


I(cps)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
무첨가
Tm:0.2몰
Tm:1몰
Tm:2 몰
Tm:3몰
Tm:4.26몰
1
2
3
4
5
6
44.0
44.2
44.4
44.6
44.8
45.0
45.2
45.4
45.6
45.8
46.0
2θ (deg)

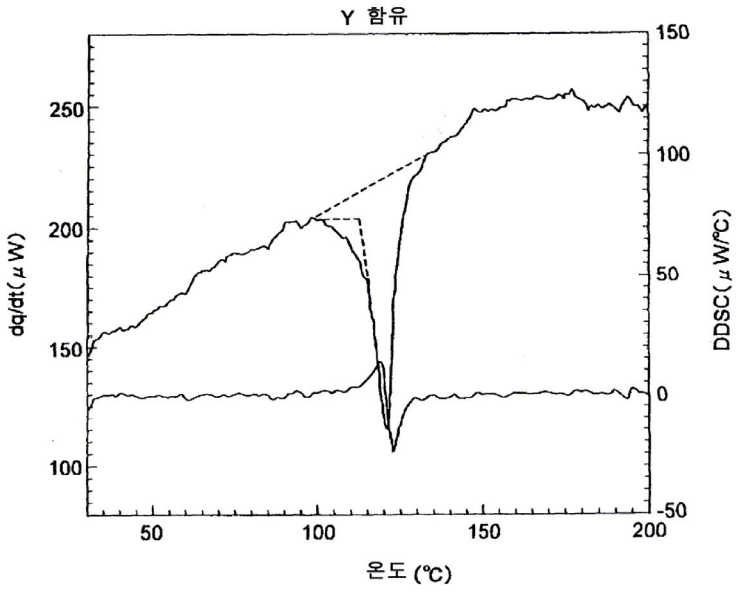
도면4


I(cps)
0
100
200
300
400
500
600
700
2θ (deg)
44.0
44.2
44.4
44.6
44.8
45.0
45.2
45.4
45.6
45.8
Y:4.26몰
Y:3 몰
Y:2 몰
Y:1 몰
Y:0.2몰
무첨가
6
5
4
3
2
1

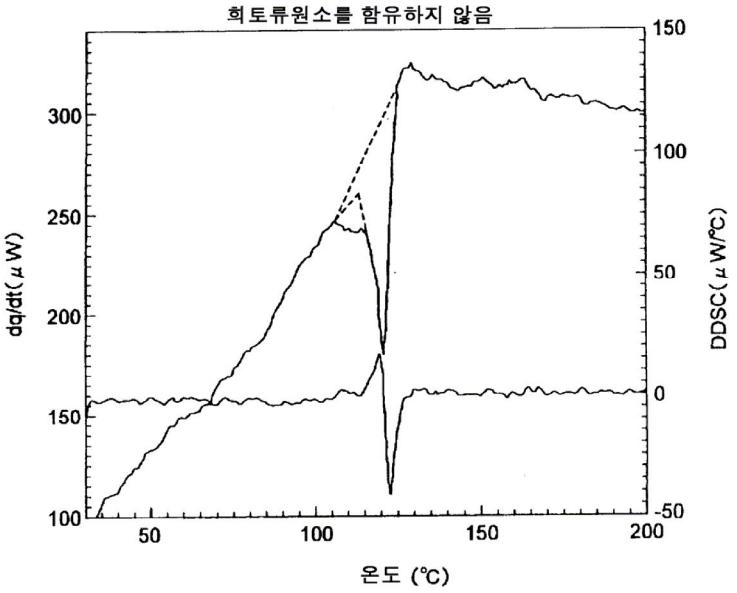
도면5


Yb 함유
300
250
200
150
150
100
50
0
-50
50
100
150
200
온도 (℃)

도면6


Y 함유
dq/dt(μW)
DDSC(μW/℃)
온도 (℃)
250
200
150
100
50
100
150
200
150
100
50
0
-50

도면7


희토류원소를 함유하지 않음
dq/dt(μW)
DDSC(μW/℃)
온도 (℃)
300
250
200
150
100
50
100
150
200
150
100
50
0
-50