

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
H01G 4/12

(45) 공고일자 1990년11월29일
(11) 공고번호 90-008778

(21) 출원번호	특1986-0010081	(65) 공개번호	특1987-0005421
(22) 출원일자	1986년11월28일	(43) 공개일자	1987년06월08일
(30) 우선권주장	85-270543	1985년11월30일	일본(JP)
(71) 출원인	다이요유덴 가부시끼가이샤 가와다 미쓰구 일본국 토오쿄도 다이도오꾸 우에노 1쪼메 2-12		
(72) 발명자	기시 히로시 일본국 토오쿄도 다이도오꾸 우에노 1쪼메 2-12 다이요유덴 가부시끼가 이샤(내) 오오시오 미노루 일본국 토오쿄도 다이도오꾸 우에노 1쪼메 2-12 다이요유덴 가부시끼가 이샤(내) 무라이 쉐 일본국 토오쿄도 다이도오꾸 우에노 1쪼메 2-12 다이요유덴 가부시끼가 이샤(내) 와다 다께시 일본국 토오쿄도 다이도오꾸 우에노 1쪼메 2-12 다이요유덴 가부시끼가 이샤(내) 후쿠이 마사미 일본국 토오쿄도 다이도오꾸 우에노 1쪼메 2-12 다이요유덴 가부시끼가 이샤(내)		
(74) 대리인	남상육, 남상선		

심사관 : 심서래 (책자공보 제2122호)

(54) 자기콘덴서 및 그의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

자기콘덴서 및 그의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예에 관한 적층형 자기콘덴서를 표시하는 단면도.

제2도는 첨가성분의 조성범위를 표시하는 3각도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1, 2, 3 : 자기층 4, 5 : 내부전극

6, 7 : 외부전극

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 자기콘덴서 및 그의 제조방법에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 통상의 사용범위에 있어서 정전용량의 온도계수가 거의 일정한 자기콘덴서(온도보상용 자기콘덴서)에 관한 것이다.

종래, 적층 자기콘덴서를 제조할 때에는, 유전체 자기원료 분말로 구성되는 그린 쉬트(미소결 자기 쉬트)에 백금 또는 팔라듐 등의 귀금속의 유전성 패이스트를 바람직한 패턴으로 인쇄하고, 이들을 여러장 쌓아올려서 압착하고, 1,300℃-1,600℃의 산화성 분위기 중에서 소결하였다. 이로 인하여 유전체 자기와 내부전극이 동시에 얻어졌다. 상술한 바와 같이, 귀금속을 사용하면, 산화성 분위기 중

에서 고온으로 소결시켜도 목적으로 하는 내부전극을 얻을 수가 있다. 그러나, 백금, 팔라듐 등의 귀금속은 고가이므로, 필연적으로 적층 자기콘덴서의 비용이 높아지게 된다.

이와 같이 문제를 해결하기 위하여, CaZrO_3 와 MnO_2 로 이루어지는 자기조성물(온도보상용 자기)을 콘덴서의 유전체로서 사용하는 것이, 일본특허 공개공보 제53-98099호에 공개되어 있다. 이에 공개되어 있는 유전체 자기 조성물은 환원성 분위기 중에서 소성 가능하므로, 니켈 등의 비금속의 산화가 발생하지 않는다.

그러나, 상기 CaZrO_3 와 MnO_2 로 이루어지는 유전체 자기조성물은, 고온($1,350^\circ\text{C}$ ~ $1,380^\circ\text{C}$)에서 소성하지 않으면 안된다. 이 때문에, 그린 쉬트에 니켈을 주성분으로 하는 도전성 페이스트를 인쇄하여 소성하면, 설혹 비산화성 분위기 중에서의 소성일지라도, 도전성 페이스트 중의 니켈입자가 성장하면서 니켈이 구슬형상으로 된다. 또한, 고온 소성으로 인하여 니켈이 유전체 자기중에 확산하고, 유전체 자기의 절연 열화가 발생한다. 그 결과, 바람직한 정전용량 및 절연저항을 갖는 자기콘덴서를 얻기가 곤란하였다.

따라서, 본 발명의 목적은, 비산화성 분위기, $1,200^\circ\text{C}$ 이하의 온도에 의한 소성으로 얻을 수 있는 자기콘덴서 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

상기 문제점을 해결하고, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 관한 자기콘덴서는, 유전체 자기와, 이 자기에 접촉하고 있는 적어도 2개의 전극으로 이루어진다. 전술한 유전체 자기는 $(\text{CaO})_k \cdot (\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ (단, k 및 x는, $0.8 \leq k \leq 1.3$, $0 \leq x \leq 0.3$ 의 범위의 수치)로 이루어지는 100중량부의 기본 성분과, 0.2~10.0중량부의 첨가성분으로 이루어진다. 더우기, 상기 기본 성분의 조성식에 있어서, Ca는 칼슘, O는 산소, Zr은 지르코늄, Ti는 티탄을 표시한다.

첨가성분은, B_2O_3 (산화붕소)와 SiO_2 (산화 규소)와 MO(단, MO는 BaO (산화 바륨), MgO (산화 마그네슘), ZnO (산화 아연), SrO (산화 스트론튬) 및 CaO (산화 칼슘)중 적어도 1종의 금속산화물)의 조성을 표시하는 3각도에 있어서, B_2O_3 가 15몰%, SiO_2 가 25몰%, MO가 60몰%인 점(A)와, B_2O_3 가 30몰%, SiO_2 가 50몰%, MO가 20몰%인 점(B)와, B_2O_3 가 45몰%, SiO_2 가 35몰%, MO가 20몰%인 점(C)와, B_2O_3 가 60몰%, SiO_2 가 20몰%, MO가 20몰%인 점(D)와, B_2O_3 가 75몰%, SiO_2 가 15몰%, MO가 10몰%인 점(E)와를 순차로 연결하는 5개의 직선으로 둘러싸여진 영역내의 것이다.

상기 유전체 자기는, 이 원료 혼합물의 성형물을 비산화성 분위기(환원성 또는 중성 분위기)중에서 소성하고, 그후 산화성 분위기 중에서 열처리 함으로써 얻어진다.

상기 발명의 자기콘덴서의 자기는, 비산화성 분위기가, $1,200^\circ\text{C}$ 이하의 소성으로 얻어진다. 따라서, 소성전에, 자기원료 혼합물의 성형물에 니켈 등의 비금속을 포함하는 전극재료(도전성 페이스트)를 도포하고, 성형물과 전극재료를 동시에 소성할 수 있다. 또한, 1MHz에 있어서의 비유전율 ϵ_s 가 30이상, 온도계수 TC가 $+30 \sim -700\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 1MHz에 있어서의 Q가 2,000이상, 저항률 ρ 가 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 온도보상용 콘덴서를 제공할 수가 있다. 더우기, 기본 성분 100중량부에 대하여 첨가 성분을 0.2~5중량부의 범위로하면, Q를 5,000 이상으로 할 수가 있다.

[실시예]

다음에, 본 발명의 실시예(비교예도 포함)에 대하여 설명한다. 표 1의 시료번호 1의 $k=1.0$, $x=0.02$ 의 $\text{CaO} \cdot (\text{Zr}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})_2\text{O}_7$ 로 이루어지는 기본 성분을 얻기 위하여 순도 99.0% 이상의 CaCO_3 (탄산 칼슘), ZrO_2 (산화 지르코늄), TiO_2 (산화 티타늄)을 출발원료로서 준비하고, CaCO_3 541.14g(1.0몰부 상당), ZrO_2 650.23g(0.98몰부 상당), TiO_2 8.62g(0.02몰부 상당)을 각각 칭량하였다. 더우기, 이 칭량에 있어서, 불순물은 중량에 포함시키지 않고 칭량하였다. 다음에 이들 칭량된 원료를 포트 밑에 넣고, 다시 알루미늄아 불과 물 2.5리터를 넣고, 15시간 습식 교반한 후, 교반물을 스테리스 포트에 넣어서 열풍식 건조기로 150°C , 4시간 건조하였다. 다음에 이 건조물을 조분쇄하고, 이 조분쇄 물을 터널로에서 대기중 $1,200^\circ\text{C}$, 2시간 소성해서, 상기 조성식의 기본 성분을 얻었다.

한편, 시료번호 1의 첨가성분을 얻기 위하여, B_2O_3 10.18g(15몰%), SiO_2 14.64g(25몰%), SrCO_3 51.79g(36몰%), CaCO_3 23.39g(24몰%)를 칭량하고, 이에 알콜을 300cc 첨가하고, 폴리에틸렌 포트에서 알루미늄아 불을 사용하여 10시간 교반한 후, 대기중 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 가소성하고, 이것을 300°C 의 물과 같이 알루미늄아 불로 15시간 분쇄하고, 그후 150°C 에서 4시간 건조시켜서 B_2O_3 가 15몰% SiO_2 가 25몰%, MO가 60몰%(SrO 36몰%+CaO 24몰%)의 조성의 첨가성분의 분말을 얻었다.

다음에, 기본성분의 분말 1,000g에 대하여 상기 첨가성분의 분말 30g(3중량%)를 가하고, 다시 아크릴산에 에스테르 중합체, 글리세린, 축합인산염의 수용액으로부터 이루어지는 유기 결합체를 기본 성분과 첨가성분과의 합계 중량에 대하여 15중량% 첨가하고, 다시 50중량%의 물을 첨가하고, 이들을 볼 밑에 넣고 분쇄 및 혼합해서 자기원료의 슬러리를 제작하였다.

다음에, 상기 슬러리를 진공 탈포기에 넣어서 탈포하고, 이 슬러리를 리버스 로울 코오터에 넣고, 이것을 사용하여 폴리에스테르 필름상에 슬러리에 기인하는 박막을 형성하고, 이 박막을 필름 상에서 100°C 로 가열, 건조시켜서, 두께 약 $25\mu\text{m}$ 의 그린 쉬트를 얻었다. 이 쉬트는, 길이가 긴 것이지만, 이것을 10cm 각의 정방형으로 잘라내어 사용한다.

한편, 내부전극용의 도전성 페이스트는, 입력 평균 $1.5\mu\text{m}$ 의 니켈분말 10g와, 에틸 셀룰로오스 0.9g을 부틸 카르비톨 9.1g에 용해시킨 것을 교반기에 넣어, 10시간 교반함으로써 얻었다. 이 도전 페이스트를 길이 14mm, 폭 7mm의 패턴을 50개 가지고 있는 스크린을 통하여 상기 그린 쉬트의 평면에 인

쇄한 후, 이것을 건조시켰다.

다음에, 상기 인쇄면을 위로하여 그린 쉬트를 두장 적층하였다. 이때, 인접하는 상·하의 쉬트에 있어서, 그의 인쇄면이 패턴의 길이 방향으로 약 절반씩 어긋나도록 배치하였다. 다음에, 이 적층물의 상·하 양면에 각각 4매씩 두께 $60\mu\text{m}$ 의 그린 쉬트를 적층하였다. 다음에, 이 적층물을 약 50°C 의 온도에서 두께 방향으로 약 40톤의 압력을 가하여 압착시켰다. 그후, 이 적층물을 창살형으로 재단하여 50개의 적층칩을 얻었다.

다음에, 이적층체 칩을 분위기 소성이 가능한 로에 넣어 대기 분위가 중에서 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 속도로 600°C 까지 온도를 높여서 유기 결합체를 연소시켰다. 그후, 로의 분위기를 대기중의 H_2 2체적% N_2 98체적%의 분위기로 바꾸었다. 그리하여 로를 상술한 바와 같이 환원성 분위기로 한 상태를 유지하여, 적층체 칩의 가열 온도를 600°C 로부터 소결온도인 $1,120^\circ\text{C}$ 까지 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 속도로 온도를 높여서 $1,120^\circ\text{C}$ (최고온도) 3시간 유지한 후, $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 속도로 600°C 까지 온도를 내리고, 분위기를 대기 분위기(산화성 분위기)로 바꾸어서, 600°C 를 30분간 유지해서 산화처리를 하고, 그후, 실내 온도까지 냉각해서 소결체 칩을 제작하였다.

다음에, 전극이 노출하는 소결체 칩의 측면에 아연과 유리프리트와 운반체와 이루어지는 도전성 페이스트를 도포해서 건조하고, 이것을 대기중에서 55°C 의 온도에서 15분간 소성하고, 아연 전극층을 형성하고, 다시 이 위에 동을 무전해 도금으로 피착시키고, 다시 이 위에 전기도금법으로 Pb-Sn 납땜층을 설정해서, 한쌍의 외부전극을 형성하였다.

이에 따라, 제1도에서와 같이 유전체 자기층(1), (2), (3)과, 내부전극(4), (5)와, 외부전극(6), (7)로 이루어지는 적층 자기콘덴서(10)가 얻어졌다. 더우기, 이 콘덴서(10)의 유전체 자기층(2)의 두께는 0.02mm , 내부전극(4), (5)의 대향면적은 $5\text{mm} \times 5\text{mm} = 25\text{mm}^2$ 이다. 또한, 소결후의 자기층(1), (2), (3)의 조성은, 소결전의 기본성분과 첨가성분과의 혼합 조성과 실질적으로 동일하며, 복합 프 로프스카이트형 구조의 기본 성분 $\text{CaO} \cdot (\text{Zr}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_2$ 의 결정 입자간에 B_2O_3 15몰%와 SiO_2 25몰%와 SrO 36몰%와 CaO 24몰%로 구성되는 첨가성분이 균일적으로 분포된 것이 얻어진다.

다음에, 완성된 적층 자기콘덴서의 비유전율 ϵ_s , 온도계수 TC , Q 저항을 ρ 를 측정할 바, 표 2의 시료번호 1에서와 같이 ϵ_s 는 33, TC 는 $10\text{ppm}/^\circ\text{C}$, Q는 8,200, ρ 는 $2.6 \times 10^7 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 더우기, 온도보상용 콘덴서이므로 온도계수 TC 는, 콘덴서의 통상의 사용온도 범위에서 거의 일정하다.

더우기, 상기 전기적 특성은, 다음과 같은 요령으로 측정하였다.

(A) 비유전율 ϵ_s 는, 온도 20°C , 주파수 1MHz, 교류전압(실효치) 0.5V의 조건에서 정전용량을 측정하고 이 측정치와 한쌍의 내부전극(4), (5)의 대향면적 25mm^2 와 자기층(2)의 두께 0.05mm 로 계산을 구하였다.

(B) 온도계수(TC)는 85°C 의 정전용량(C_{85})와 20°C 의 정전용량(C_{20})을 측정하고

$$\frac{C_{85} - C_{20}}{C_{20}} \times \frac{1}{65} \times 10^6 \quad (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \text{로 산출하였다.}$$

(C) Q는 온도 20°C 에 있어서, 주파수 1MHz, 전압(산출치) 0.5V의 교류로 Q미터에 의하여 측정하였다.

(D) 저항을 ρ ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)는, 온도 20°C 에 있어서, DC 50V를 1분간 인가한 후에 한쌍의 외부전극(6), (7)간의 저항치를 측정하고, 이 측정치와 크기에 기인하여 계산으로 구하였다.

이상, 시료번호 1의 제작방법 및 그의 특성에 대하여 기술하였지만, 그의 시료번호 2~61에 대해서도, 기본 성분 및 첨가성분의 조성, 이들의 비율 및 환원성 분위기(비산화성 분위기)에서의 소성온도를 표 1 및 표 2에서와 같이 바꾼 이외는, 시료번호 1과 완전히 동일한 방법으로 적층 자기콘덴서를 제작하고, 동일한 방법으로 전기적 특성을 측정하였다.

표 1은, 각각의 시료의 기본성분 $(\text{CaO})_k(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ 와 첨가성분과의 조성을 표시하고, 표 2는 각각의 시료의 환원성 분위기에 있어서의 소성을 위한 소성온도(최고 온도), 그리고 전기적 특성을 표시한다.

더우기, 표 1의 기본성분의 한 k, x는 조성식 $(\text{CaO})_k(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ 의 각 원소의 원자수의 비율을 표시하는 수치이다. 첨가성분의 첨가량은 기본 성분 100중량부에 대한 중량부로 표시되어 있다. 그리고 표 1의 첨가성분에 있어서의 MO의 내용란에는, BaO, MgO, ZnO, SrO, CaO의 비율이 몰%로 표시되어 있다.

[표 1a]

시료 No	기본 성분 (100중량부)		첨가량								
	k	x	(중량부)	조성(몰%)			MO의 내용(몰%)				
				B ₂ O ₃	SiO ₂	MO	BaO	MgO	ZnO	SrO	CaO
1	1.0	0.02	3.0	15	25	60	-	-	-	60	40
2	//	//	//	30	0	70	-	-	-	-	-
3	//	//	//	90	0	10	-	-	-	-	-
4	//	//	//	90	10	0	-	-	-	-	-
5	//	//	//	25	75	0	-	-	-	-	-
6	//	//	//	35	10	55	-	-	-	60	40
7	//	//	//	50	15	35	-	-	-	//	//
8	//	//	//	50	45	5	-	-	-	//	//
9	//	//	//	35	30	35	100	-	-	-	-
10	//	//	//	-	-	-	-	100	-	-	-
11	//	//	//	15	25	60	-	-	100	-	-
12	//	//	//	//	//	//	-	-	-	100	-

[표 1b]

13	"	"	"	"	"	"	-	-	-	-	100
14	"	"	"	"	"	"	30	20	50	-	-
15	"	"	"	"	"	"	-	50	20	30	-
16	"	"	"	"	"	"	20	20	20	20	20
17	"	"	"	25	10	65	10	10	-	50	30
18	"	"	"	50	0	50	20	-	60	20	-
19	"	"	"	20	45	35	10	40	20	10	20
20	"	"	"	35	45	20	40	60	-	-	-
21	"	"	"	40	60	-	-	-	-	-	-
22	"	"	"	70	30	-	-	-	-	-	-
23	"	"	"	20	10	70	-	-	-	60	40
24	"	"	"	95	5	-	-	-	-	-	-
25	"	"	"	15	75	10	-	-	-	60	40
26	"	"	"	10	50	40	-	-	-	"	"
27	"	"	"	5	25	70	-	-	-	"	"
28	1.0	0	"	50	30	20	-	-	-	"	"
29	"	0.01	"	"	"	"	-	-	-	"	"
30	"	0.03	"	"	"	"	-	-	-	"	"
31	"	0.05	"	"	"	"	-	-	-	"	"
32	"	0.10	"	"	"	"	-	-	-	"	"
33	"	0.15	"	"	"	"	-	-	-	"	"
34	"	0.20	"	"	"	"	-	-	-	"	"
35	"	0.25	"	"	"	"	-	-	-	"	"
36	"	0.30	"	"	"	"	-	-	-	"	"
37	"	0.35	"	"	"	"	-	-	-	"	"
38	"	0.40	"	"	"	"	-	-	-	"	"
39	1.1	0.05	0	25	20	55	-	-	-	"	"
40	"	"	0.2	"	"	"	-	-	-	"	"
41	1.1	0.05	1.0	"	"	"	-	-	-	"	"
42	"	"	5.0	"	"	"	-	-	-	"	"
43	"	"	7.0	"	"	"	-	-	-	"	"
44	"	"	10.0	"	"	"	-	-	-	"	"
45	"	"	12.0	"	"	"	-	-	-	"	"
46	0.90	0.15	0	70	15	15	-	-	-	"	"
47	"	"	0.2	"	"	"	-	-	-	"	"
48	"	"	5.0	"	"	"	-	-	-	"	"
49	"	"	10.0	"	"	"	-	-	-	"	"
50	"	"	12.0	"	"	"	-	-	-	"	"

[표 1c]

51	1.0	0.25	0.	25	65	10	-	-	-	"	"
52	"	"	0.2	"	"	"	-	-	-	"	"
53	"	"	5.0	"	"	"	-	-	-	"	"
54	"	"	10.0	"	"	"	-	-	-	"	"
55	"	"	12.0	"	"	"	-	-	-	"	"
56	0.7	0.05	3.0	70	0	30	-	-	-	"	"
57	0.8	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
58	1.0	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
59	1.2	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
60	1.3	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
61	1.4	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
62	0.7	0.02	5.0	55	20	25	-	-	-	"	"
63	0.8	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
64	1.0	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
65	1.2	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
66	1.3	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"
67	1.4	"	"	"	"	"	-	-	-	"	"

[표 2a]

시 료 No	소성온도 (°C)	전 기 적 특 성			
		ϵ_s	TC (ppm/°C)	Q치	ρ (M Ω ·cm)
1	1120	33	- 10	8200	2.6×10^7
2	1120	"	- 15	8300	2.1×10^7
3	1100	"	- 20	8900	3.1×10^7
4	1100	"	- 20	8500	3.0×10^7
5	1120	"	- 15	7800	2.2×10^7
6	1120	"	- 15	8500	2.4×10^7
7	1100	"	- 20	8600	2.5×10^7
8	1100	"	- 10	8300	2.5×10^7
9	1120	"	- 10	8200	2.3×10^7
10	1120	"	- 10	8200	2.1×10^7
11	1120	"	- 15	8000	2.1×10^7
12	"	"	- 15	8300	2.4×10^7
13	"	"	- 15	8300	2.3×10^7
14	"	"	- 10	8200	2.1×10^7
15	"	"	- 10	8200	2.1×10^7
16	"	"	- 15	8300	2.2×10^7
17	1120	"	- 10	8900	2.2×10^7

[표 2b]

18	1100	//	- 15	9200	2.3×10^7
19	1120	//	- 10	8800	2.2×10^7
20	//	//	- 10	8700	2.3×10^7
21	1100	//	- 15	9100	2.3×10^7
22	//	//	- 20	8300	2.2×10^7
23	1250		치밀한 소결체 얻지 못함		
24	//			//	
25	//			//	
26	//			//	
27	//			//	
28	1120	30	+ 30	8300	3.1×10^7
29	1120	33	- 10	8400	3.0×10^7
30	1100	34	- 50	9200	3.2×10^7
31	1100	35	-100	8800	2.8×10^7
32	//	42	-210	8600	2.6×10^7
33	//	49	-340	8600	2.5×10^7
34	//	53	-470	8400	2.3×10^7
35	//	60	-560	8200	2.3×10^7
36	//	67	-690	8300	2.1×10^7
37	//	74	-840	8000	1.5×10^7
38	//	82	-980	7700	1.3×10^7
39	1300		치밀한 소결체 얻지 못함		
40	1180	36	- 75	8300	2.9×10^7
41	1150	36	- 80	8400	3.2×10^7
42	1100	36	- 85	8100	3.1×10^7
43	1080	35	- 85	6800	3.0×10^7
44	1080	35	- 80	3300	1.8×10^7
45	1050	33	-120	1050	6.5×10^7
46	1300		치밀한 소결체 얻지 못함		
47	1170	48	-330	8700	2.7×10^7
48	1120	49	-340	7800	3.3×10^7
49	1060	46	-370	3800	2.2×10^7
50	1060	42	-390	1050	5.3×10^7
51	1300		치밀한 소결체 얻지 못함		
52	1160	63	-540	6600	3.0×10^7
53	1080	61	-550	5700	2.1×10^7
54	1050	59	-550	3200	1.6×10^7
55	1050	56	-590	1130	8.2×10^7

[표 2c]

56	1120	38	- 90	120	5.4×10^7
57	1120	36	- 80	3500	1.1×10^7
58	1120	36	- 80	7800	2.6×10^7
59	1130	35	- 90	8100	2.4×10^7
60	1170	34	-100	5320	1.6×10^7
61	1300		치밀한 소결체 얻지 못함		
62	1080	55	-480	60	3.6×10^8
63	1100	54	-440	8300	1.0×10^7
64	1100	54	-440	8500	2.4×10^7
65	1130	53	-450	7300	2.6×10^7
66	1170	50	-490	5200	1.3×10^7
67	1300		치밀한 소결체 얻지 못함		

표 1 및 표 2에서 명백한 바와 같이, 본 발명에 따르는 시료에서는, 비산화성 분위기, 1,200℃ 이하의 소성으로 비유전율 ϵ_s 가 30~67, Q가 3,200 이상, 저항률 ρ 가 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 유전율의 온도계수가 +30에서 -690ppm의 범위로 되며, 바람직한 온도보상용 콘덴서를 얻을 수가 있다. 한편, 시료번호 23~27, 37, 38, 39, 45, 46, 50, 51, 55, 56, 61, 62, 67에서는 본 발명의 목적을 달성할 수가 없다.

다음에 조성의 한정 이유에 대하여 기술한다.

첨가성분의 첨가량이 영인 경우에는, 시료번호 39, 46, 51에서 명백한 바와 같이, 소성온도가 1,300℃일지라도 치밀한 소결체를 얻을 수 없으나, 시료번호 40, 47, 52에서와 같이 첨가량이 100중량부의 기본성분에 대하여 0.2중량부인 경우에는, 1,160~1,180℃의 소성으로 바람직한 전기적 특성을 갖는 소결체가 얻어진다. 따라서, 첨가성분의 하한은 0.2중량부이다. 한편, 시료번호 45, 50, 55에서와 같이, 첨가량이 12중량부인 경우에는, Q가 2,000이하로 되며, 바람직한 특성보다도 나빠지지만, 시료번호 44, 49, 54에서와 같이, 첨가량이 10중량부인 경우에는 바람직한 특성을 얻을 수 있다. 따라서, 첨가량의 상한은 10중량부이다.

x의 값이, 시료번호 37, 38에서와 같이, 0.35이상인 경우에는, 유전율의 온도계수가 -800ppm 이상으로 되며, 바람직한 온도계수를 얻을 수 없으나, 시료번호 36에서와 같이 x의 값이 0.30인 경우에는 바람직한 전기적 특성을 얻을 수 있다. 따라서, x의 값의 상한은 0.30이다.

더우기, 시료번호 28에서 명백한 바와 같이, x의 값이 영 일지라도 바람직한 특성을 얻을 수 있다. 그러나 온도계수 +30~-700의 범위로하기 위해서는 x의 값을 시료번호 29~36에서와 같이 0.30 이하의 범위의 값으로 할 필요가 있다. 또한, x가 0.20 이하의 범위에서는 Q가 커지게 된다.

k의 값이, 시료번호 56, 62에서와 같이, 0.7인 경우에는, ρ 가 각각 5.4×10^3 , $3.6 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 로 되며, 대폭적으로 낮아지지만, 시료번호 57, 63에서와 같이 k의 값이 0.8인 경우에는, 바람직한 전기적 특성을 얻을 수 있다. 따라서, k의 값의 하한은 0.8이다. 한편, k의 값이 시료번호 61, 67에서와 같이, 1.4인 경우에는, 치밀한 소결체가 얻어지지 않지만, 시료번호 60, 66에서와 같이, k의 값이 1.3인 경우에는 바람직한 전기적 특성이 얻어진다. 따라서, k의 값의 상한은 1.3이다.

첨가성분은 바람직한 소성은, 제2도의 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MO}$ 의 조성비를 보여주는 3각도에 기인하여 결정할 수 있다.

3각도의 제1의 점(A)는, 시료번호 1의 B_2O_3 15몰%, SiO_2 25몰%, MO 60몰%의 조성을 표시하고, 제2의 점(B)는, 시료번호 2의 B_2O_3 30몰%, SiO_2 영몰%, MO 70몰%의 조성을 표시하고, 제3의 점(C)는, 시료번호 3의 B_2O_3 90몰%, SiO_2 영몰%, MO 10몰%의 조성을 표시하고, 제4의 점(D)는, 시료번호 4의 B_2O_3 90몰%, SiO_2 10몰%, MO 영몰%의 조성을 표시하고, 제5의 점(E)는, 시료번호 5의 B_2O_3 25몰%, SiO_2 75몰%, MO 영몰%의 조성을 표시한다.

본 발명의 범위에 속하는 시료의 첨가성분의 조성은, 3각도의 제1~제5의 점(A)~(E)를 순차로 연결하는 5개의 직선으로 둘러싸여진 영역 이내의 조성으로 되어있다. 이 영역내에서 조성하면, 바람직한 전기적 특성을 얻을 수 있다. 한편, 시료번호 23~27과 같이 첨가성분의 조성은, 본 발명에서 특정한 범위밖에서 이루어진다면, 치밀한 소결체를 얻을 수가 없다. 더우기, MO 성분은, 예컨대 시료번호 9~13에서와 같이, BaO, MgO, ZnO, SrO, CaO중 어느 하나라도 좋고, 또는 다른 시료에서와 같이 적당한 비율로 하여도 무방하다.

이상 본 발명의 실시예에 대하여 기술하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니라 예컨대 다음과 같은 변형예가 가능한 것이다.

(가) 기본 성분 중에, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 미량의 MnO_2 (바람직하게는 0.05~0.1중량%) 등의 광화제(鑛化劑)를 첨가하고, 소결성을 향상시켜도 무방하다. 또한, 기타의 물질을 필요에 따라서 첨가하여도 무방하다.

(나) 출발원료를, 실시예에서 표시한 것 이외의 산화물 또는 수산화물 또는 기타의 화합물로 하여도 무방하다.

(다) 산화온도를 600℃ 이외의 소결온도 보다도 낮은 온도(바람직하게는 500℃-1,000℃의 범위)로 하여도 무방하다. 즉, 니켈등의 전극과 자기의 산화를 고려하여 여러가지로 변경할 수 있다.

(라) 비산화성 분위기중의 소성온도를, 전극재료를 고려하여 여러가지로 바꿀 수 있다. 니켈을 내부 전극으로 하는 경우에는, 1,050℃-1,200℃의 범위에서 응집이 거의 발생하지 않는다.

(마) 소결을 중성분위기에서 행하여 무방하다.

(바) 적층 자기콘덴서 이외의 일반적인 자기콘덴서에도 물론 적용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유전체 자기와, 자기에 접촉하고 있는 적어도 2개의 전극으로 조성되는 자기콘덴서에 있어서, 자기가, 100중량부인 기본성분과, 0.2~10.0중량부인 첨가성분으로 조성되며, 기본성분이 $(CaO)_k \cdot (Zr_{1-x}Ti_x)O_2$ (단, k 및 x는, $0.8 \leq k \leq 1.3$, $0 \leq x \leq 0.3$ 의 범위의 수치)이며, 첨가성분이 B_2O_3 와 SiO_2 와 MO (단, MO는 BaO, MgO, ZnO, SrO 및 CaO중 적어도 1종의 금속산화물)와의 조성을 표시하는 3각도에 있어서, B_2O_3 가 15몰%, SiO_2 가 25몰%, MO가 60몰%인 점(A)와, B_2O_3 가 30몰%, SiO_2 가 25몰%, MO가 45몰%인 점(B)와, B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 10몰%, MO가 0몰%인 점(C)와, B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 10몰%, MO가 0몰%인 점(D)와, B_2O_3 가 25몰%, SiO_2 가 75몰%, MO가 0몰%인 점(E)와를 순차로 연결하는 5개의 직선으로 둘러싸여진 영역내에 있는 것을 특징으로 하는 자기콘덴서.

청구항 2

제1항에 있어서, 전극은 자기안에 파묻혀진 것을 특징으로 하는 자기콘덴서.

청구항 3

제1항에 있어서, 전극은, 비금속으로 형성된 자기콘덴서.

청구항 4

제3항에 있어서, 비금속이 니켈인 자기콘덴서.

청구항 5

100중량부인 기본성분과, 0.2~10.0중량부인 첨가성분으로 형성되며, 기본성분이 $(CaO)_k \cdot (Zr_{1-x}Ti_x)O_2$ (단, k 및 x는, $0.8 \leq k \leq 1.3$, $0 \leq x \leq 0.3$ 의 범위의 수치)이며, 첨가성분이 B_2O_3 와 SiO_2 와 MO(단, MO는 BaO, MgO, ZnO, SrO 및 CaO중 적어도 1종의 금속산화물)와의 조성을 표시하는 3각도에 있어서, B_2O_3 가 15몰%, SiO_2 가 25몰%, MO가 60몰%인 점(A)와, B_2O_3 가 30몰%, SiO_2 가 25몰%, MO가 45몰%인 점(B)와, B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 10몰%, MO가 0몰%인 점(C)와, B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 10몰%, MO가 0몰%인 점(D)와, B_2O_3 가 25몰%, SiO_2 가 75몰%, MO가 0몰%인 점(E)와를 순차로 연결하는 5개의 직선으로 둘러싸여진 영역내에 있는 것을 특징으로 하는 기본성분과 첨가성분과의 혼합물을 준비하는 공정과, 적어도 2개의 전극부분을 갖는 혼합물인 성형물을 만드는 공정과, 전극부분을 갖는 성형물을 비산화성 분위기에서 소성하는 공정과, 소성으로 얻어진 성형물을 산화성 분위기에서 열처리하는 공정을 포함하는 자기콘덴서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 전극부분은, 비금속을 포함하는 도전성 페이스트를 성형물에 도포함으로써 형성된 자기콘덴서의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 비금속은, 니켈인 자기콘덴서의 제조방법.

청구항 8

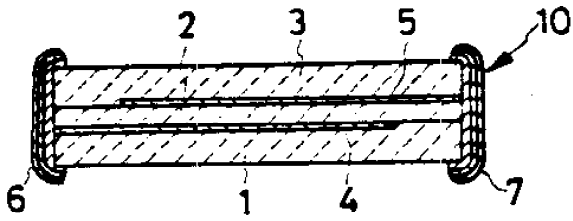
제5항에 있어서, 소성은, 1,000℃-1,200℃의 온도에서 전극부분을 갖는 성형물을 가열하는 자기콘덴서의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 열처리는, 500℃-1,000℃의 온도에서 소성으로 얻어진 성형물을 가열하는 것인 자기콘덴서의 제조방법.

도면

도면1



도면2

