

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년10월09일
H01G 4/12 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0632001
H01G 4/30 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년09월27일

(21) 출원번호	10-2005-0069342	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년07월29일	(43) 공개일자

(73) 특허권자 삼성전기주식회사
 경기 수원시 영통구 매탄3동 314번지

(72) 발명자 손성범
 경기 수원시 영통구 매탄3동 1254-6 201호

 허강현
 경기 수원시 영통구 망포동 벽산아파트 105-1401

 나은상
 경기 용인시 기흥읍 구갈리 270번지 세종리젠시빌 103동 404호

 송태호
 경기 군포시 산본동 1088 한양목련아파트 1213-1705

 정한승
 경기 수원시 영통구 매탄2동 111-4 202호

 김찬공
 경기 수원시 영통구 원천동 원천삼성아파트 1동 1202호

(74) 대리인 특허법인씨엔에스

(56) 선행기술조사문헌	
JP06309925 A	JP2001278662 A
KR1019990062997 A	WO0015575 A1
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 신창우

(54) 저온 소결용 유리 조성물, 유리 프리트, 유전체 조성물 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서

요약

1100℃이하의 저온 소결용 소결조제로 적합한 유리 조성물, 유리 프리트, 유전체 조성물 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서를 제공한다. 본 발명에 따른 유리 조성물은, $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{K}_2\text{O}-c\text{CaO}-d\text{BaO}-e\text{B}_2\text{O}_3-f\text{SiO}_2$ 로 이루어지고, 상기 a, b, c, d, e 및 f는 $a+b+c+d+e+f=100$, $2\leq a\leq 10$, $2\leq b\leq 10$, $0\leq c\leq 25$, $0\leq d\leq 25$, $5\leq e\leq 20$ 및 $50\leq f\leq 80$ 을 만족한다.

대표도

도 2

색인어

적층 세라믹 콘덴서, 유전체 조성물, 유리 프릿, 유리 조성물

명세서

도면의 간단한 설명

도 1는 본 발명의 일 실시형태에 따른 적층 세라믹 콘덴서의 단면도이다.

도 2은 본 발명의 일 실시형태에 따른 적층 세라믹 콘덴서의 제조 공정을 나타내는 공정 흐름도이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

100: 적층 세라믹 콘덴서 101, 103: 내부 전극

102: 유전체층 104, 105: 외부 전극

110: 콘덴서 본체

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유리 조성물, 유리 프릿(glass frit), 유전체 조성물 및 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것이다. 보다 상세하게는 높은 비표면적을 가지며 고온 유동성이 우수하고, BaTiO₃에 대한 용해성이 뛰어난 보로실리케이트(borosilicate)계 유리 프릿, 그 조성물 및 이를 함유하는 유전체 조성물과 이를 이용한 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것이다.

최근 전기 및 전자 제품의 소형화, 경량화, 고성능화가 급속히 진행됨에 따라, 이에 사용되는 적층 세라믹 콘덴서도 점차 소형화 및 고용량화되어 가고 있다. 이러한 소형화 및 고용량화를 위해서, 적층 세라믹 콘덴서에 사용되는 유전체층은 점점 박층화되고 있고 유전체층의 적층수도 높아지고 있다. 최근에는 3 μ m 이하 두께의 BaTiO₃ 유전체층을 470층 이상 적층함으로써 초고용량의 콘덴서를 구현하고 있으며, 경우에 따라 2 μ m 이상의 두께를 갖는 유전체층을 필요로 하고 있다. 이와 같이 적층 세라믹 콘덴서의 초고량화 및 고적층화를 위해서는 유전체층의 박층화가 필연적으로 요구되며, 유전체가 박층화됨에 따라 균일한 미세구조의 확보가 콘덴서의 유전 특성 및 신뢰성 구현에 가장 중요한 요소이다.

유전체층의 박층화 이외에도 내부 전극의 연결성이 또한 적층 세라믹 콘덴서의 용량 구현에 있어 매우 중요한 요소로 작용한다. 일반적으로 내부 전극으로 사용되는 Ni 전극층은 세라믹 유전체의 소결온도에 비해 수백 $^{\circ}$ C 낮은 온도에서 소결이 완료되므로, 소성온도가 너무 높을 경우 내부 전극층과 유전체층 간의 소결 수축의 불일치가 심화되어 이들 층간의 박리(delamination)이 야기되기 쉽다. 또한, 고온에서 열처리(소결)함에 따라 Ni 전극층이 급격하게 뭉침으로 인해 전극 끊김이 초래되어 콘덴서의 용량이 저하되고, 단락 발생율(쇼트율) 상승을 초래하게 된다. 따라서, 이를 방지하기 위해 Ni 내부 전극과 세라믹 유전체층을 1100 $^{\circ}$ C 이하의 저온에서 환원성 분위기에서 소결하는 것이 바람직하다.

또한, 적층 세라믹 콘덴서가 고품질의 성능을 나타내기 위해서는 그 용량의 온도 안정성이 요구된다. 콘덴서의 용도에 따라서, EIA 규격의 X5R 유전 특성이 요구되는데, 이 규격에 따르면 용량의 변화율(Δ C)이 -55~85 $^{\circ}$ C에서 \pm 15% 이내(기준 온도 25 $^{\circ}$ C)이어야 한다.

종래의 적층 세라믹 콘덴서 제조용 소결조제로는, 통상적으로 BaO-CaO-SiO₂계 유리 프릿 또는 BaSiO₃계 혼합 분말이 사용되고 있다. 그러나 이들 소결조제는 1200℃ 이상의 높은 용점을 가지므로, 1150℃ 이하의 저온에서의 소결을 촉진시키기 어렵다. 또한, 종래의 유리질 소결조제를 사용하는 경우에는 고온에서 액상 형성이 급격하게 진행됨으로 인해 적층 세라믹 콘덴서 제조를 위한 소결 온도 범위가 매우 제한적이라는 문제점이 발생한다. 일본특허공개공보 2000-311828호에는, 적층 세라믹 콘덴서 제조용 소결조제로서 (Ba, Ca)_xSiO_{2+x} (x=0.8~1.2)를 개시하고 있다. 그러나, 상기 공보에 개시된 소결조제를 함유한 유전체층은 그 소결온도가 1100℃를 넘기때문에, 3μm이하의 초박층의 유전체층을 구비하는 적층 세라믹 콘덴서를 구현하는 데에는 한계가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 목적은 1100℃이하의 저온에서 BaTiO₃ 유전체를 균일하게 소결시킬 수 있고 X5R 유전특성을 만족시킬 수 있는 저온 소결용 유리 조성물 및 이러한 조성물로 이루어진 유리 프릿을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 유리 조성물을 이용함으로써 1100℃ 이하의 저온에서 소결 가능하고 X5R 유전특성을 만족시킬 수 있는 유전체 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 유전체 조성물을 이용함으로써 1100℃이하의 저온 소결로 제조될 수 있고 X5R 유전특성을 나타내는 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상술한 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 유리 조성물은 aLi₂O-bK₂O-cCaO-dBaO-eB₂O₃-fSiO₂로 이루어지고, 상기 a, b, c, d, e 및 f는 a+b+c+d+e+f=100, 2≤a≤10, 2≤b≤10, 0≤c≤25, 0≤d≤25, 5≤e≤20 및 50≤f≤80을 만족한다.

상기 유리 조성물에 있어서, 바람직하게는, 상기 a, b, c, d, e 및 f는 3≤a≤8, 2≤b≤5, 0≤c≤15, 0≤d≤15, 10≤e≤20, 55≤f≤75을 만족한다. 더 바람직하게는, 상기 a, b, c, d, e 및 f는 3≤a≤8, 2≤b≤5, 0≤c≤15, 5≤d≤15, 12.5≤e≤17.5, 60≤f≤75을 만족한다.

본 발명의 유리 프릿은, 조성식 aLi₂O-bK₂O-cCaO-dBaO-eB₂O₃-fSiO₂(a+b+c+d+e+f=100, 2≤a≤10, 2≤b≤10, 0≤c≤25, 0≤d≤25, 5≤e≤20 및 50≤f≤80)로 표시되는 유리 조성물로 이루어지고, 100 내지 300nm의 입도를 갖는 초미립 구형 분체 형태로 되어 있다.

상기 유리 프릿에 있어서, 바람직하게는, 상기 a, b, c, d, e 및 f는 3≤a≤8, 2≤b≤5, 0≤c≤15, 0≤d≤15, 10≤e≤20, 55≤f≤75을 만족한다. 더 바람직하게는, 상기 a, b, c, d, e 및 f는 3≤a≤8, 2≤b≤5, 0≤c≤15, 5≤d≤15, 12.5≤e≤17.5, 60≤f≤75을 만족한다.

본 발명의 다른 목적으로 달성하기 위하여, 본 발명의 유전체 조성물은,

주성분인 BaTiO₃와; 상기 유리 조성물을 함유하는 부성분을 포함하고,

상기 부성분은, 상기 주성분 100몰에 대해, 상기 유리 조성물 1.0~3.0몰, MgCO₃ 0.5~2.0몰, 희토류 산화물(상기 희토류 산화물은 Y₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃ 및 Yb₂O₃ 로 이루어진 그룹으로부터 1종 이상 선택됨) 0.3~1.0몰 및 MnO 0.05~1.0몰을 포함한다.

본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는, 복수의 유전체층, 상기 유전체층 사이에 형성된 내부 전극 및 상기 내부 전극에 전기적으로 접속된 외부 전극을 포함하고, 상기 유전체층은 상술한 본 발명에 따른 유전체 조성물로 이루어진다. 상기 내부 전극은 도전 재료로서 Ni 또는 Ni 합금을 함유할 수 있다.

본 발명을 이용하면, 1100℃ 이하의 저온에서 BaTiO₃ 유전체 슬러리를 균일하게 소결시킴으로써 내부 전극층과 유전체층 간의 소결 수축의 불일치를 감소시킬 수 있다. 이에 따라, Ni 내부 전극의 뭉침을 억제하여 쇼트율을 감소시킬 수 있다. 또한, X5R 유전 특성을 만족시키는 적층 세라믹 콘덴서를 얻을 수 있다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명들은, 알칼리 보로실리케이트(alkali-borosilicate)계 유리가 1000℃ 이하의 낮은 액상 형성 온도를 가지면서 동시에 BaTiO₃에 대한 용해도가 높다는 실험적 사실에 주목하여, BaTiO₃에 대한 1100℃ 이하의 저온 소결조제로서의 가능성을 확인하였다. 본 발명의 유리 조성물에 따르면, 적절한 알칼리 산화물을 함유한 알칼리 보로실리케이트계 유리 조성에 적정량의 알칼리토류 산화물(CaO 및 BaO 중 적어도 1종)을 첨가함으로써, 적층 세라믹 콘덴서의 정전용량 온도계수(Tcc)를 안정화시켜 X5R 유전 특성을 만족시킬 수 있다.

<유리 조성물>

본 발명의 유리 조성물은 산화리튬(Li₂O), 산화칼륨(K₂O), 산화보론(B₂O₃) 및 산화규소(SiO₂)를 포함하고, 필요에 따라 산화칼슘(CaO) 및 산화바륨(BaO) 중에서 1종 이상을 포함할 수 있다.

유리 조성물 내의 SiO₂ 함량은, Li₂O, K₂O, CaO, BaO, B₂O₃ 및 SiO₂의 총 몰수 100을 기준으로 50 내지 80 몰%이다. 바람직하게는 SiO₂의 함량은 55~75몰%이고, 더 바람직하게는 60~75몰%이다. SiO₂는, 실리콘 원자가 그 주위를 둘러싼 4개의 산소 원자를 사이에 두고 인접하는 4개의 실리콘 원자와 결합하는 구조를 가진다. 이러한 SiO₂는 유리 망목 형성 산화물(glass network-former)로서, 유리의 고온 유동성과 용점, 그리고 BaTiO₃ 모재에 대한 용해도를 결정하는 가장 중요한 인자로 작용한다. 유리 조성물 내의 SiO₂ 함량이 50몰% 미만인 경우에는, BaTiO₃ 모재에 대한 용해도가 떨어져 저온 소결성을 향상시킬 수 없다. SiO₂ 함량이 80몰% 초과할 경우에는, 고온 유동성이 떨어지고 액상 형성 온도가 높아지므로 그 유리 조성물은 1100℃ 이하의 저온 소결용 소결조제로 부적합할 수 있다.

유리 조성물 내의 B₂O₃의 함량은 5~20몰%이다. B₂O₃은 SiO₂와 더불어 유리 망목 형성 산화물 역할을 하며 BaTiO₃ 모재에 대한 용해도를 결정하는 주요 인자이다. 뿐만 아니라, B₂O₃은 용제로서 유리의 용점을 크게 떨어뜨리며 고온 유동성을 크게 향상시키는 역할을 한다. 특히 고온 유동성의 향상을 위해 B₂O₃은 유리 조성물 내에 5몰% 이상의 함량으로 첨가되는 것이 바람직하다. B₂O₃의 함량이 20 몰% 초과시에는 유리의 구조 약화로 인해 화학적 내구성이 떨어지기 쉽고, 결정화로 인한 유리 형성 능력의 저하가 우려된다.

유리 조성물 내의 Li₂O의 함량은 2~10 몰%이다. Li₂O는 유리 망목 수식 산화물(glass network-modifier)로서, SiO₂ 혹은 B₂O₃으로 이루어진 유리 망목 구조를 끊어주어 유리 용점을 떨어뜨리고, 고온 유동성을 향상시키는 역할을 한다. Li₂O의 함량이 2 몰% 미만시 유리의 고온 유동성이 떨어지고, 액상 형성 온도가 과도하게 높아질 수 있다. Li₂O의 함량이 10 몰% 초과시에는 유리의 구조 약화 및 결정화로 인해 유리 형성이 어려울 수 있다.

유리 조성물 내의 K₂O의 함량은 2~10 몰%이다. K₂O는 Li₂O와 마찬가지로 유리 망목 수식 산화물로서, SiO₂ 혹은 B₂O₃으로 이루어진 유리 망목 구조를 끊어주어 유리 용점을 떨어뜨리며, 고온 유동성을 향상시키는 역할을 한다. 특히 Li₂O 등의 다른 알칼리 산화물과 동시에 투입될 경우, K₂O는 화학적으로 상호 보완되는 효과(혼합 알칼리 효과)가 생겨 유리의 화학적 내구성을 강화시켜 줄 뿐만 아니라 유전체의 유전손실을 감소시켜 주는 역할을 한다. K₂O의 함량이 2~10 몰%일 경우, 유리가 적절한 고온 유동성을 가지며, Li₂O와의 적절한 보완효과를 얻을 수 있다.

유리 조성물 내의 CaO와 BaO의 함량은 0~25 몰%이다. CaO는 망목 수식 산화물로서 유리 용점을 떨어뜨림과 동시에, 알칼리금속 산화물에 의해 약화된 유리의 구조를 강화시켜 화학적 내구성을 향상시키는 역할을 한다. 그러나, CaO는 유리의 고온 점도를 급격하게 저하시켜 세라믹의 급격한 소결수축을 야기하는 단점이 있다. BaO은 알칼리토류 산화물 중 유리의 용점을 가장 크게 저하시킬 수 있는 성분으로서, 특히 유리의 고온 점도 변화를 완만하게 하여 세라믹의 급격한 소결수축

을 방지하는 역할을 한다. 또한, CaO와 BaO는 BaTiO₃ 유전체의 용량 온도특성을 안정화 시키는 역할을 하며, 그 첨가량이 지나칠 경우 소결성을 저하시킨다. CaO와 BaO중 적어도 1종의 함량이 25몰% 초과시에는 유리 형성 능력을 저하시킬 뿐만 아니라 BaTiO₃ 유전체의 저온 소결성을 크게 악화시킨다.

<유리 프리트>

본 발명의 유리 프리트는 본 발명에 따른 상기 유리 조성물로 구성되며, 100 내지 300nm의 입도를 갖는 초미립 구상 형태의 분말로 되어 있다. 3 μ m이하 두께의 유전체 박층을 형성하기 위해서는, 유전체 슬러리에 사용되는 BaTiO₃ 모재는 150~300nm 정도의 입도를 가지며, 소결조제이외의 부성분도 수백 nm 이하의 입도를 가진다. 따라서 유전체 슬러리에 첨가되는 유리 프리트의 입도가 1 μ m 이상이면, 2~3 μ m 두께의 유전체 박층을 균일하게 소결시키기 어렵다. 또한 유리 프리트의 형상이 침상이거나 괴상인 경우 불균일한 소결을 야기할 우려가 있으므로 구형의 유리 프리트를 사용하는 것이 유리하다. 본 발명의 유리 프리트는, 예를 들어 상기 유리 조성물로 이루어진 유리 플레이크(glass flake)를 기계적으로 분쇄한 후 기상 열처리를 함으로써 얻을 수 있다.

이하, 본 발명의 유리 프리트의 제조방법에 대해 설명한다. 여기서는 구체적인 예시를 통해 설명하는데, 본 발명이 이에 한정되는 것이 아니다.

먼저, 전술한 유리 조성물의 조성을 만족하도록 성분 분말들(Li₂O, K₂O, CaO, BaO, B₂O₃ 및 SiO₂ 분말들)을 칭량하고 충분히 혼합한 다음에 1400~1500℃에서 용융한다. 이후 트윈 롤러(twin roller)를 통하여 급냉시킴으로써 유리 플레이크를 얻고 이를 불밀로 건식 분쇄한다. 상기의 분쇄한 글라스를 기상 열처리함으로써 100~300nm의 입도를 갖는 초미립 구형 분체 형태의 유리 프리트를 얻을 수 있다.

이와 같이 얻은 유리 프리트는 전술한 유리 조성물로 이루어지며, 적층 세라믹 콘덴서의 저온 소결용 소결조제로 이용될 수 있다. 전술한 유리 조성물로 이루어진 상기 유리 프리트를 소결조제로 이용함으로써, 1100℃이하의 저온에서 BaTiO₃ 유전체층을 균일하게 소결시킬 수 있다.

<유전체 조성물>

본 발명의 유전체 조성물은, 주성인 BaTiO₃와, 부성분으로서 상술한 유리 조성물, MgCO₃, 희토류 산화물(Y₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃ 및 Yb₂O₃ 로 이루어진 그룹으로부터 1종 이상 선택됨), 및 MnO을 포함한다. 상기 부성분들의 함량은, 상기 주성분(BaTiO₃) 100몰에 대해, 상기 유리 조성물이 1.0~3.0몰, MgCO₃이 0.5~2.0몰, 상기 희토류 산화물이 0.3~1.0몰 및 MnO이 0.05~1.0몰이다.

이와 같은 성분과 함량을 구비한 유전체 조성물을 이용하여 적층 세라믹 콘덴서를 제조함으로써, 1100℃이하의 저온 소결을 구현할 수 있고 X5R 유전특성을 만족하는 용량의 온도 안정성을 얻을 수 있다.

<적층 세라믹 콘덴서>

도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 적층 세라믹 콘덴서를 나타내는 단면도이다. 도 1을 참조하면, 적층 세라믹 콘덴서(100)는 유전체층(102)과 내부 전극층(101, 103)이 교대로 적층된 구성의 콘덴서 본체(110)을 갖는다. 이 콘덴서 본체(110)의 외면에는 외부 전극(104, 105)이 형성되어 있고, 외부 전극(104, 105)은 대응되는 내부 전극(103, 101)에 각각 전기적으로 접속되어 있다.

상기 유전체층(102)은, 상술한 본 발명의 유전체 조성물을 포함하여 이루어진다. 즉, 유전체층(102)을 이루는 유전체 조성물은, 주성분인 BaTiO₃와, 상술한 유리 조성물을 함유하는 부성분을 포함한다. 상기 부성분은, 상기 주성분 100몰에 대해, 상기 유리 조성물 1.0~3.0몰, MgCO₃ 0.5~2.0몰, 상기 희토류 산화물 0.3~1.0몰 및 MnO 0.05~1.0몰을 포함한다.

상기 유전체층(102)의 두께는 특별히 한정되어 있지는 않지만, 초박형의 고용량 콘덴서를 구현하기 위해 1층당 3 μ m이하일 수 있다. 바람직하게는, 유전체층(102)은 1 내지 3 μ m의 두께를 가질 수 있다. 상기 내부 전극(101, 103)에 함유되는 도전재는 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 유전체층(102)이 내환원성을 갖기 때문에, 내부 전극(101, 103) 재료로 Ni 또는 Ni 합금을 사용하는 것이 바람직하다. 외부 전극(104, 105) 재료로는 Cu 또는 Ni을 사용할 수 있다.

상기 적층 세라믹 콘덴서(100)는, 종래의 적층 세라믹 콘덴서와 마찬가지로, 슬러리의 제조 및 그린 시트 성형, 내부 전극의 인쇄, 적층, 압착, 소결 등의 공정을 통해 제조될 수 있다.

이하, 도 2를 참조하여, 본 발명의 일 실시형태에 따른 적층 세라믹 콘덴서의 제조 공정을 구체적으로 설명한다. 먼저, 상술한 유리 조성 및 유전체 조성을 만족하도록 주성분 BaTiO₃ 분말과, 부성분 분말을 각각 칭량하여 준비한다(S1, S1' 단계). 즉, 주성분인 BaTiO₃ 100몰에 대한 몰%로 상기 aLi₂O-bK₂O-cCaO-dBaO-eB₂O₃-fSiO₂(a+b+c+d+e+f=100, 2≤a≤10, 2≤b≤10, 0≤c≤25, 0≤d≤25, 5≤e≤20, 50≤f≤80)로 조성되는 유리(100-300nm의 초미립 구형 분체로 된 유리 프릿으로 제공될 수 있음) 1.0~3.0몰과, MgCO₃ 0.5~2.0몰과, 희토류 산화물(Y₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃ 및 Yb₂O₃ 중 적어도 1종) 0.3~1.0몰과, MnO 0.05~1.0몰을 칭량한다.

그 후, 칭량된 분말들을 유기 용매로 혼합 및 분산하고(S2 단계), 유기바인더를 추가 혼합하여 유전체 슬러리를 얻는다(S3 단계). 유기 바인더로는 폴리비닐부티랄을 사용할 수 있고, 용매로는 아세톤 또는 톨루엔을 사용할 수 있다.

그 후, 상기 슬러리를 시트(그린 시트) 형태로 성형한다(S4 단계). 예를 들어, 상기 슬러리는 3μm이하의 두께를 갖는 그린 시트로 성형될 수 있다. 그 다음에, 성형된 그린 시트 상에 Ni 등의 내부 전극을 인쇄하고, 내부 전극이 인쇄된 복수의 그린 시트를 적층한다(S5 단계). 다음으로, 이 적층체를 압착하고 개별 칩(그린 칩)으로 절단한다(S6 단계). 다음으로, 이 그린 칩을 250 내지 350℃의 온도로 가열하여 칩 내의 바인더 또는 분산제 등을 제거한다.(S7 단계).

그 후, 탈바인더 처리된 상기 적층체를 예를 들어, 1100℃이하의 온도에서 소결(소성)한다(S8 단계). 이 때, 상기 소성시 소성온도가 1150℃를 초과하면 종래기술에서와 같이 유전체층과 내부전극사이에 박리가 일어나거나 Ni 전극층이 뭉치는 현상이 발생할 수 있다. 이는 곧 내부전극의 단락발생과 직결되어 결국 신뢰성을 저하시키는 문제점으로 작용하므로, 본 발명에서는 상기 소성온도를 1100℃ 이하로 제한하는 것이 바람직하다.

그 후, 상기 소결체 외면에 Cu 또는 Ni등의 외부 전극용 페이스트를 도포하고 이 페이스트를 소성하여 외부 전극을 형성한다(S9 단계). 필요에 따라, 외부 전극 표면에 도금에 의한 피복층을 형성한다(S10 단계). 이에 따라, 도 1에 도시된 바와 같은 적층 세라믹 콘덴서(100)를 얻게 된다. 그 후, 적층 세라믹 콘덴서의 여러 가지 물성을 측정하여 콘덴서의 특성을 평가할 수 있다(S11 단계).

본 발명자들은 다양한 실험을 통해, 상기 유리 조성물 및 상기 유전체 조성물을 이용한 적층 세라믹 콘덴서는 X5R 특성을 만족하며, 우수한 전기적 특성을 나타낸다는 것을 실험적으로 알게 되었다.

<실시예>

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예에서는 상용 고적층칩의 제작에 앞서 약 10층 정도로 적층한 저적층 시편을 우선 제작하여 제반 물성을 관찰하였다.

상기 aLi₂O-bK₂O-cCaO-dBaO-eB₂O₃-fSiO₂(a+b+c+d+e+f=100, 2≤a≤10, 2≤b≤10, 0≤c≤25, 0≤d≤25, 5≤e≤20, 50≤f≤80)로 조성되는 유리를 제조하기 위해, 표 1의 조성을 만족하도록 각 원소를 칭량하여 충분히 혼합한 후 1400~1500℃에서 용융하였다. 이후 트윈 롤러(twin roller)를 통하여 급냉시킴으로써 글라스 플레이크(glass flake)를 얻고 이를 건식 분쇄한 후 기상 열처리함으로써 100~300nm의 입도를 갖는 초미립 구형분체 형태의 유리 프릿을 제조하였다. 이와 함께, 비교재로서, 알칼리 산화물(Li₂O, K₂O 등)을 함유하지 않은 유리 프릿을 준비하였다.

[표 1]

유리 프리트	유리 프리트의 조성 (몰%)					
	알칼리 산화물		알칼리토류 산화물		망목형성산화물	
	Li ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
A1 (발명재)	7	3		10	5	75
A2 (발명재)	5	5		10	5	75
A3 (발명재)	3	7		10	5	75
A4 (발명재)	7	3		20	5	65
A5 (발명재)	7	3	5	15	5	65
A6 (발명재)	7	3	10	10	5	65
A7 (발명재)	7	3	15	5	5	65
A8 (발명재)	7	3	20		5	65
A9 (발명재)	7	3		15	15	60
A10 (발명재)	7	3		10	15	65
A11 (발명재)	7	3		5	15	70
A12 (발명재)	7	3		0	15	75
A13 (발명재)	7	3		20	10	60
A14 (발명재)	7	3		20	15	55
A15 (발명재)	7	3		20	20	50
A16 (비교재)			25	25		50

그 후, 상기의 유리 프리트를 포함하여 각 부성분을 표 2와 같이 칭량한 후, 유기 용매로 혼합 및 분산하였다.

[표 2]

구분	주성분	부성분 (주성분 100몰에 대한 몰%)					
		BaTiO ₃	MgCO ₃	희토류 산화물	MnO	소결조제	
						종류	함량
비교예1	100	1.5	1.0	0.3	A16	1.5	
비교예2	100	1.5	1.0	0.3	BaSiO ₃	1.5	
비교예3	100	1.0	0.7	0.1	A4	3.1	
비교예4	100	1.0	0.7	0.1	A5	3.2	
비교예5	100	1.0	0.7	0.1	A6	3.2	
비교예6	100	1.0	0.7	0.1	A7	0.8	
비교예7	100	1.0	0.7	0.1	A8	0.8	
비교예8	100	1.0	1.0	0.3	A13	0.9	
발명예1	100	1.5	1.0	0.3	A9	1.5	
발명예2	100	1.5	1.0	0.3	A9	2.0	
발명예3	100	1.5	1.0	0.3	A10	1.5	
발명예4	100	1.5	1.0	0.3	A10	2.0	
발명예5	100	1.5	1.0	0.3	A11	1.7	
발명예6	100	1.5	1.0	0.3	A11	2.0	
발명예7	100	1.5	1.0	0.3	A12	1.5	
발명예8	100	1.5	1.0	0.3	A12	1.8	
발명예9	100	1.0	1.0	0.3	A14	1.5	
발명예10	100	1.0	1.0	0.3	A15	1.5	

* 희토류 산화물 = Y₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃ 및 Yb₂O₃ 중 1종

이후, 유기 바인더를 추가, 혼합하여 슬러리를 제조하고 이를 필름상에 약 5 μ m로 도포하여 성형시트를 제조하였다. 이어 Ni 내부전극을 인쇄하고, 내부전극이 인쇄된 각 유전체 시트를 10층 적층하였으며 내부전극이 인쇄되지 않은 성형시트로 상하부를 추가 적층하였다. 상기 적층체를 85 $^{\circ}$ C, 1000kg/cm²의 압력으로 15분 동안 CIP(Cold Isostatic Press)를 한 후 절단하여 시편을 제조하였다. 상기 시편들은 250~350 $^{\circ}$ C에서 40시간 이상 열처리하여 유기 바인더, 분산제 등을 소각하였고, 온도 및 분위기 제어가 가능한 소성로를 이용하여 1050~1200 $^{\circ}$ C 범위 내의 여러 온도에서 소결하였다. 이 때 소성 분위기내 산소분압은 10⁻¹¹~10⁻¹² 기압으로 제어하였다. 소결이 끝난 시편들은 Cu 외부전극을 도포하여 850~920 $^{\circ}$ C 사이에서 전극 소성을 행하였으며, 전극 소성이 완료된 후 도금 공정을 진행하여 시편 제작을 완료하였다. 상기 제작된 시편을 이용하여 일정 시간이 지난 후 전기적 특성을 측정하였다.

시편의 전기적 특성은 Capacitance meter(Agilent, 4278A)를 이용하여 1KHz, 1 Vrms 조건에서 용량과 유전손실을 측정하였고, High Resistance meter(Agilent, 4339B)를 이용하여 정격 전압하에서 180초 조건으로 절연저항을 측정하였다. 또한 유전율의 온도의존성은 TCC(Temperature characteristics coefficient) 측정장비(4220A test chamber)를 이용하여 -55 $^{\circ}$ C~135 $^{\circ}$ C에서의 변화치로 측정하였다. 각 소성온도에 따른 유전체의 유전율은 소성후의 유전체층 두께를 구하여 계산하였다. 한편, 고온 부하 시험은 150 $^{\circ}$ C에서 직류 전압 18.9V를 인가하여 절연 저항의 경시 변화로 측정하였다. 그 측정 결과는 아래의 표 3과 같이 나타났다.

[표 3]

구분	소성온도 (°C)	유전율	유전손실 (%)	비저항 (Ωm)	TCC(85°C) (%)	비고
비교예1	1200	2800	6.7	6.7×10^9	-11.2	
	1150	-	-	-	-	미소성
비교예2	1150	2900	4.5	8.7×10^8	-8.6	
	1100	-	-	-	-	미소성
비교예3	1150	3450	10.9	7.9×10^6	15.2	이상입성장
	1100	2340	6.6	5.7×10^5	-4.5	미소성
비교예4	1100	2410	7.3	3.4×10^6	-1.9	미소성
비교예5	1100	2680	8.1	4.4×10^6	1.4	미소성
비교예6	1100	2380	11.9	3.9×10^6	-1.7	미소성
비교예7	1100	2170	12.1	10.7×10^7	-1.1	미소성
비교예8	1100	2420	8.8	9.2×10^6	-4.7	미소성
발명예1	1120	3150	7.8	3.9×10^9	2.7	
발명예2	1100	3015	7.4	2.7×10^9	0.1	
발명예3	1100	3400	6.1	6.2×10^9	-3.2	
발명예4	1070	3200	5.9	5.9×10^9	-4.2	
발명예5	1100	3250	7.1	6.1×10^9	1.2	
발명예6	1060	3150	6.8	3.7×10^9	-2.4	
발명예7	1100	3550	7.2	6.9×10^9	-1.8	
발명예8	1060	3310	6.7	5.2×10^9	-2.9	
발명예9	1100	3050	6.4	2.9×10^9	-4.8	
발명예10	1070	2800	6.1	8.9×10^9	-1.8	

상기 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 발명예2~10은 1100°C 이하의 저온에서 우수한 소결성을 보였다. 특히, 발명예3~9에서는, 유전율과 비저항이 우수하고 용량의 온도 변화율(TCC)이 매우 안정적이었다. 따라서, 발명예2~10의 샘플을 400층 이상의 고적층 시편으로 제작할 경우에도, X5R 특성(-55~85°C, ΔC=±15% 이하)을 충분히 만족할 것으로 예상된다. 그러나, 본 발명의 예와 대조적으로 BaO-CaO-SiO₂계 유리 프릿 내지는 BaSiO₃계 혼합 분말을 사용한 비교예1과 2의 시편은 1150°C 이하에서 낮은 소결성을 보였으며, 1100°C 이하의 소결에는 전혀 적합치 않음을 알 수 있다.

본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 또한, 본 발명은 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이 본 발명의 유리 프릿을 이용함으로써 1100°C 이하 저온에서 BaTiO₃ 유전체층을 균일하게 소결시키므로 내부전극층과 유전체층간의 소결수축 불일치를 줄이며, Ni의 뭉침을 억제시켜 단락발생율을 극소화시킬 수 있다. 뿐만 아니라 우수한 전기적 특성과 더불어 X5R 유전특성(EIA규격: -55~85°C, ΔC=±15% 이내)을 만족시킬 수 있는 적층 세라믹 콘덴서를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

aLi₂O-bK₂O-cCaO-dBaO-eB₂O₃-fSiO₂로 이루어지고, 상기 a, b, c, d, e 및 f는 a+b+c+d+e+f=100, 2≤a≤10, 2≤b≤10, 0≤c≤25, 0≤d≤25, 5≤e≤20 및 50≤f≤80을 만족하는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 a, b, c, d, e 및 f는 $3 \leq a \leq 8$, $2 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 15$, $0 \leq d \leq 15$, $10 \leq e \leq 20$, $55 \leq f \leq 75$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 a, b, c, d, e 및 f는 $3 \leq a \leq 8$, $2 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 15$, $5 \leq d \leq 15$, $12.5 \leq e \leq 17.5$, $60 \leq f \leq 75$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 4.

조성식 $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{K}_2\text{O}-c\text{CaO}-d\text{BaO}-e\text{B}_2\text{O}_3-f\text{SiO}_2$ ($a+b+c+d+e+f=100$, $2 \leq a \leq 10$, $2 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 25$, $0 \leq d \leq 25$, $5 \leq e \leq 20$ 및 $50 \leq f \leq 80$)로 표시되는 유리 조성물로 이루어지고,

100 내지 300nm의 입도를 갖는 초미립 구형 분체 형태로 되어 있는 것을 특징으로 하는 유리 프리트.

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 a, b, c, d, e 및 f는 $3 \leq a \leq 8$, $2 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 15$, $0 \leq d \leq 15$, $10 \leq e \leq 20$, $55 \leq f \leq 75$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 유리 프리트.

청구항 6.

제4항에 있어서,

상기 a, b, c, d, e 및 f는 $3 \leq a \leq 8$, $2 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 15$, $5 \leq d \leq 15$, $12.5 \leq e \leq 17.5$, $60 \leq f \leq 75$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 유리 프리트.

청구항 7.

주성분인 BaTiO_3 와;

조성식 $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{K}_2\text{O}-c\text{CaO}-d\text{BaO}-e\text{B}_2\text{O}_3-f\text{SiO}_2$ ($a+b+c+d+e+f=100$, $2 \leq a \leq 10$, $2 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 25$, $0 \leq d \leq 25$, $5 \leq e \leq 20$ 및 $50 \leq f \leq 80$)로 표시되는 유리 조성물을 함유하는 부성분을 포함하고,

상기 부성분은, 상기 주성분 100몰에 대해, 상기 유리 조성물 1.0~3.0몰, $MgCO_3$ 0.5~2.0몰, 희토류 산화물(상기 희토류 산화물은 Y_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 및 Yb_2O_3 로 이루어진 그룹으로부터 1종 이상 선택됨) 0.3~1.0몰 및 MnO 0.05~1.0몰을 포함하는 것을 특징으로 하는 유전체 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서,

상기 a, b, c, d, e 및 f는 $3 \leq a \leq 8$, $2 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 15$, $0 \leq d \leq 15$, $10 \leq e \leq 20$, $55 \leq f \leq 75$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 유전체 조성물.

청구항 9.

제7항에 있어서,

상기 a, b, c, d, e 및 f는 $3 \leq a \leq 8$, $2 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 15$, $5 \leq d \leq 15$, $12.5 \leq e \leq 17.5$, $60 \leq f \leq 75$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 유전체 조성물.

청구항 10.

복수의 유전체층과, 상기 유전체층 사이에 형성된 복수의 내부 전극과, 상기 내부 전극에 전기적으로 접속된 외부 전극을 포함하는 적층 세라믹 콘덴서에 있어서,

상기 유전체층은, 주성분인 $BaTiO_3$ 와; 조성식 $aLi_2O-bK_2O-cCaO-dBaO-eB_2O_3-fSiO_2$ ($a+b+c+d+e+f=100$, $2 \leq a \leq 10$, $2 \leq b \leq 10$, $0 \leq c \leq 25$, $0 \leq d \leq 25$, $5 \leq e \leq 20$ 및 $50 \leq f \leq 80$)로 표시되는 유리 조성물을 함유하는 부성분을 포함하고,

상기 부성분은, 상기 주성분 100몰에 대해, 상기 유리 조성물 1.0~3.0몰, $MgCO_3$ 0.5~2.0몰, 희토류 산화물(상기 희토류 산화물은 Y_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 및 Yb_2O_3 로 이루어진 그룹으로부터 1종 이상 선택됨) 0.3~1.0몰 및 MnO 0.05~1.0몰을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 11.

제10항에 있어서,

상기 a, b, c, d, e 및 f는 $3 \leq a \leq 8$, $2 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 15$, $0 \leq d \leq 15$, $10 \leq e \leq 20$, $55 \leq f \leq 75$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 12.

제10항에 있어서,

상기 a, b, c, d, e 및 f는 $3 \leq a \leq 8$, $2 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 15$, $5 \leq d \leq 15$, $12.5 \leq e \leq 17.5$, $60 \leq f \leq 75$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

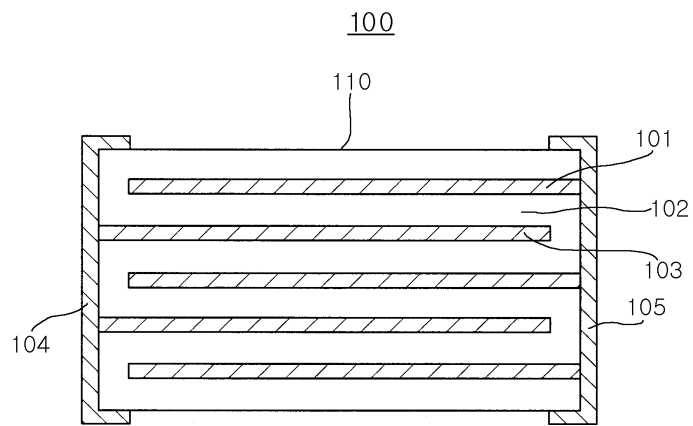
청구항 13.

제10항에 있어서,

상기 내부 전극은 도전 재료로서 Ni 또는 Ni 합금을 함유하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

도면

도면1



도면2

