



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0048458
(43) 공개일자 2008년06월02일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
C04B 35/46 (2006.01) H01B 3/12 (2006.01)
H01G 4/12 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7003576</p> <p>(22) 출원일자 2008년02월14일
심사청구일자 2008년05월23일
번역문제출일자 2008년02월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/316744
국제출원일자 2006년08월25일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/026614
국제공개일자 2007년03월08일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2005-00248414 2005년08월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
교세라 코포레이션
일본 교토후 후시미쿠 타케다토바도노쵸 6</p> <p>(72) 발명자
후쿠다 다이스케
일본국 가고시마켄 키리시마시 고쿠부야마시타쵸 1반 4고 교세라코포레이션 소고켄큐쇼 나이</p> <p>(74) 대리인
하영욱</p> |
|---|--|

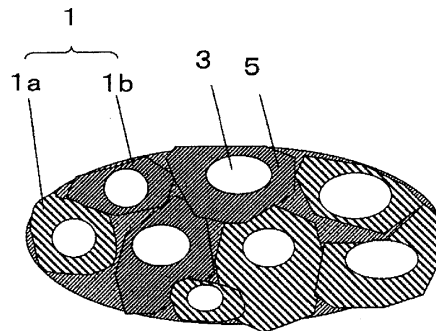
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 유전체 자기, 그 제조 방법, 및 적층 세라믹 콘덴서

(57) 요약

주 결정 입자(1)가 Ti와 Ca, Sr, Ba로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 토류금속원소를 주성분으로서 함유하는 복합 산화물로 이루어지는 유전체 자기에 있어서, 상기 주 결정 입자(1)가 Mg, Mn 및 희토류 원소의 금속 성분을 함유함과 아울러, 상기 Mg, Mn 및 희토류 원소 중 1종 이상의 금속 성분이 상기 주 결정 입자(1)의 내부(3)보다 표면층(5)에 고농도로 존재하고 있고, 상기 복합 산화물 100질량부에 대하여 Zr을 산화물 환산으로 0.04~0.2질량부 함유함으로써 미립화된 티탄산바륨계의 결정 입자라도 고유전율화할 수 있고, 또한 비유전율의 온도 특성을 안정화시킬 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

주 결정 입자가 Ti와 Ca, Sr, Ba로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 토류 금속 원소를 주성분으로서 함유하는 복합 산화물로 이루어지는 유전체 자기에 있어서: 상기 주 결정 입자가 Mg, Mn 및 희토류 원소의 금속 성분을 함유함과 아울러 상기 Mg, Mn 및 희토류 원소 중 1종 이상의 금속 성분이 상기 주 결정 입자의 내부보다 표면층에 고농도로 존재하고 있고, 그 농도비(표면층/내부)가 1.5배 이상이며, 상기 복합 산화물 100질량부에 대하여 Zr을 산화물 환산으로 0.04~0.2질량부 함유하는 것을 특징으로 하는 유전체 자기.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 주 결정 입자는 Ca농도 0.2원자% 이하의 제 1 결정 입자와 Ca농도 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유전체 자기.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 주 결정 입자의 평균 입경이 $0.4\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 자기.

청구항 4

Ti와 Ca, Sr, Ba로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 토류 금속원소를 주성분으로 하는 복합 산화물 분말의 표면에 Mg, Mn 및 희토류 원소를 피복한 유전체 분말 100질량부에 대하여 산화 지르코늄을 0.04~0.2질량부 첨가하고 성형한 후 소성하는 것을 특징으로 하는 유전체 자기의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 복합 산화물 분말이 티탄산바륨 분말과 티탄산바륨·칼슘 분말의 혼합 분말인 것을 특징으로 하는 유전체 자기의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 유전체 분말의 평균 입경이 $0.3\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 유전체 자기의 제조 방법.

청구항 7

유전체층과 내부 전극층을 교대로 적층해서 이루어지는 콘덴서 본체를 구비한 적층 세라믹 콘덴서에 있어서: 상기 유전체층이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 유전체 자기인 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 유전체 자기 및 그 제조 방법, 및 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것으로서, 특히 미립화해도 고유전율을 나타내는 유전체 자기 및 그 제조 방법, 및 이러한 유전체 자기에 의해 구성되는 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근, 휴대전화 등 모바일 기기의 보급이나 퍼스널 컴퓨터 등의 주요 부품인 반도체 소자의 고속, 고주파화에 따라 이러한 전자 기기에 탑재되는 적층 세라믹 콘덴서는 소형, 고용량화의 요구가 점점더 높아지고 있다.

<3> 그 때문에 적층 세라믹 콘덴서를 구성하는 유전체층은 박층화와 고적층화가 피해지고 있고, 그 때문에 유전체층을 구성하는 결정 입자는 그것을 미립화해도 비유전율이 높고 또한 비유전율의 온도 의존성이 적은 것이 요구되어 하기의 특허문헌에 나타내어지는 바와 같은 유전체 자기가 개발되어 있다.

<4> 예를 들면, 특허문헌 1에는 유전체 자기로서 사용되는 티탄산바륨 내의 티탄 사이트의 일부를 지르코늄으로 치

환한 티탄지르콘산 바륨과 바륨 사이트를 비스무트, 나트륨 및 스트론튬으로 치환한 티탄산 비스무트·나트륨을 복합화한 것이 개시되어 있다.

- <5> 특허문헌 2에는 티탄산바륨 내의 바륨 사이트의 일부를 칼슘으로 치환하고, 또한 티탄 사이트의 일부를 지르코늄으로 치환하여 이들 칼슘 및 지르코늄 조성이 다른 티탄지르콘산 바륨·칼슘 결정 입자를 복합화시킨 유전체 자기에 대해서 개시되어 있다.
- <6> 특허문헌 3에는 바륨, 비스무트 및 티탄의 복합 산화물 1mol에 대하여 지르코니아 성분을 0.01~0.1원자%의 비율만 함유시킨 유전체 자기에 대해서 개시되어 있다.
- <7> 특허문헌 4에는 바륨, 티탄, 희토류 원소로 이루어지는 유전체 자기 100질량부에 대해서 지르코니아를 0.11~0.5질량부 함유시킨 유전체 자기가 개시되어 있다.
- <8> 특허문헌 1 : 일본 특허공개 2005-22891호 공보
- <9> 특허문헌 2 : 일본 특허공개 2005-22890호 공보
- <10> 특허문헌 3 : 일본 특허공개 2003-238240호 공보
- <11> 특허문헌 4 : 일본 특허공개 2003-146744호 공보

발명의 상세한 설명

- <12> 그러나, 상기 특허문헌 1~4에 대하여 유전체 자기의 주성분인 티탄산바륨에 대한 지르코늄 성분의 첨가 효과는 모두 비유전율을 향상시키는 것은 아니다.
- <13> 즉, 특허문헌 1에서는 티탄산바륨 내의 티탄 사이트의 일부를 지르코늄으로 치환하는 비율을 증가시켰을 때에 비유전율은 저하하는 경향이 보인다.
- <14> 특허문헌 2에 있어서도, 티탄지르콘산 바륨·칼슘 중의 티탄에 대한 지르코늄의 치환량이 적은 측의 조성에 있어서는 지르코늄 성분의 치환량과 아울러 비유전율은 저하되고 있다.
- <15> 특허문헌 3에서는 바륨, 비스무트 및 티탄의 복합 산화물 1mol에 대하여 지르코니아를 mol비로 0.05~0.12의 비율에 걸쳐서 변화시켰을 경우 비유전율이 저하되고 있다.
- <16> 특허문헌 4에서는 바륨, 티탄, 희토류 원소로 이루어지는 유전체 자기 100질량부에 대해서 지르코니아를 0.05~0.5질량부 함유시킨 조성에 있어서 비유전율은 저하되는 경향이 나타내어져 있다.
- <17> 즉, 지금까지 티탄산바륨계의 결정 입자에 대해서 소량의 산화 지르코늄을 함유시켜서 비유전율을 높게 한 예는 없다.
- <18> 따라서 본 발명은 미립화된 티탄산바륨계의 결정 입자여도 고유전율화할 수 있고, 또한 비유전율의 온도 특성을 안정화시킬 수 있는 유전체 자기 및 그 제조 방법, 및 이러한 유전체 자기를 유전체층으로서 사용한 고용량의 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <19> 본 발명의 유전체 자기는 (1) 주 결정 입자가 Ti와 Ca, Sr, Ba로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 토류 금속원소를 주성분으로서 함유하는 복합 산화물로 이루어지는 유전체 자기에 있어서, 상기 주 결정 입자가 Mg, Mn 및 희토류 원소의 금속 성분을 함유함과 아울러 상기 Mg, Mn 및 희토류 원소 중 1종 이상의 금속 성분이 상기 주 결정 입자의 내부보다 표면층에 고농도로 존재하고 있고, 그 농도비(표면층/내부)가 1.5배 이상이며, 상기 복합 산화물 100질량부에 대해서 Zr을 산화물환산으로 0.04~0.2질량부 함유하는 것을 특징으로 한다.
- <20> 상기 유전체 자기에서는 또한 (2) 상기 주 결정 입자는 Ca농도 0.2원자% 이하의 제 1 결정 입자와, Ca농도 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자로 이루어지는 것, (3) 상기 주 결정 입자의 평균 입경이 0.4 μ m 이하인 것이 바람직하다.
- <21> 본 발명의 유전체 자기의 제조 방법은 (4) Ti와 Ca, Sr, Ba로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 토류 금속원소를 주성분으로 하는 복합 산화물 분말의 표면에 Mg, Mn 및 희토류 원소를 피복한 유전체 분말 100질량부에 대하여 산화 지르코늄을 0.04~0.2질량부 첨가하고 성형한 후 소성하는 것을 특징으로 한다.
- <22> 상기 유전체 자기의 제조 방법에서는 또한 (5) 상기 복합 산화물 분말이 티탄산바륨 분말과 티탄산바륨·칼슘 분말의 혼합 분말인 것, (6) 상기 유전체 분말의 평균 입경이 0.3 μ m 이하인 것이 바람직하다.

- <23> 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는 (7) 유전체층과 내부 전극층을 교대로 적층해서 이루어지는 콘덴서 본체를 구비하는 적층 세라믹 콘덴서에 있어서, 상기 유전체층이 상기의 유전체 자기인 것을 특징으로 한다.
- <24> (발명의 효과)
- <25> 본 발명의 유전체 자기에 따르면, 티탄산바륨계의 결정 입자를 주구성 광물로 하는 유전체 자기 중에 Zr을 산화물 환산으로, 즉 산화 지르코늄으로서 0.04~0.2질량부 함유시킴으로써 유전체 자기의 고유전율화를 피할 수 있고, 그것과 아울러 비유전율의 온도 특성의 안정화를 피할 수 있다. 그리고, 이러한 유전체 자기를 유전체층으로서 사용함으로써 용량 온도 특성이 우수한 고용량의 적층 세라믹 콘덴서를 용이하게 형성할 수 있다.
- <26> 즉, 지금까지 개시되어 있는 선행 기술에 의하면 티탄산바륨계의 주 결정 입자에 대한 산화 지르코늄의 첨가 효과는 첨가하는 지르코늄의 산화물량을 많게 한 경우에 실온 부근에서의 비유전율이 높아지는 것이 알려져 있었다(예를 들면 특허문헌 2 참조). 그러나, 첨가하는 지르코늄의 산화물량이 적은 경우에는 반대로 비유전율은 저하되는 것이 대부분이었다(특허문헌 1~4 참조).
- <27> 이에 대하여, 본 발명에서는 유전체 자기를 구성하는 티탄산바륨계의 주 결정 입자가 내부보다 표면층에 고농도로 Mg, Mn 및 희토류 원소 중 1종 이상의 금속 성분을 함유한다는 점에서 첨가하는 산화 지르코늄을 표면 부근에 존재시킬 수 있고, 이 때문에 결정 입자의 표면 부근의 결정상을 산화 지르코늄을 고용시킨 강유전성이 우수한 결정 입자로서 형성할 수 있다.
- <28> 종래, 티탄산바륨에 Mg, Mn 및 희토류 원소 등의 첨가물을 함유시키면 티탄산바륨의 결정 구조가 상기 첨가 성분의 고용에 의해 강유전성을 강하게 나타내지 않는 입방정에 가까운 결정 구조로 변화한다. 그런데, 본 발명의 유전체 자기에서는 Mg, Mn 및 희토류 원소 등의 첨가물을 티탄산바륨 결정 입자의 표면 부근에 함유시켜 상기의 강유전성을 나타내는 결정상을 구비하는 결정 입자로 바꿈으로써 결과적으로 비유전율을 높게 할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 결정 입자에서는 그 결정 입자의 표면 부근에 Mg 등의 불순물이 고농도로 존재하고 있기 때문에 첨가된 산화 지르코늄이 결정 입자의 내부로 확산되는 것을 억제할 수 있다.
- <29> 보통, 유전체 분말에 이종금속 성분이 고용되면 그 고용 영역의 티탄산바륨은 상기 Y 등이 고농도로 존재하기 때문에 정방정성이 낮아지게 되지만, 본 발명에서는 산화 지르코늄이 고용됨으로써 실온에 있어서의 비유전율이 높은 티탄지르콘산 바륨이 형성된다는 점에서 지금까지 비유전율이 낮다고 여겨지던 결정 입자의 표면층의 영역을 고유전율화할 수 있었음으로써 결정 입자 전체로서 비유전율의 향상을 피할 수 있다. 그것과 아울러, 결정 입자의 내부층은 Y나 산화 지르코늄 등의 첨가제 성분의 확산이 억제되어 여전히 대부분이 정방정성이기 때문에 그러한 결정 입자로 이루어지는 유전체 자기는 비유전율의 온도 특성도 안정화시킬 수 있다.

실시예

- <33> (유전체 자기)
- <34> 우선 본 발명의 유전체 자기에 대해서 상세하게 설명한다. 도 1은 본 발명의 유전체 자기를 나타내는 일부를 확대한 단면모식도이다. 본 발명에 따른 유전체 자기는 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1)를 주 구성 광물로 하는 것으로, 그 구성 성분은 Ti와 Ca, Sr, Ba으로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 토류 금속원소를 주성분으로 하는 복합 산화물이다.
- <35> 복합 산화물로서는 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 또는 이 티탄산바륨에 칼슘을 함유시킨 티탄산바륨·칼슘, 티탄산바륨에 스트론튬을 함유시킨 티탄산바륨·스트론튬 중 어느 하나, 또는 이들의 결정 입자(1)가 혼합된 것이 바람직하다.
- <36> 복합 산화물이 상기한 티탄산바륨($BaTiO_3$)을 주체로 하는 주 결정 입자(1)이면 실온 부근에 있어서 높은 비유전율을 얻을 수 있음과 아울러 비유전율의 온도 특성도 안정화할 수 있다는 이점이 있다.
- <37> 복합 산화물이 티탄산바륨·칼슘($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, $X=0.01\sim0.2$)을 주체로 하는 주 결정 입자(1)라면 비유전율의 온도 특성이 평탄하고 또한 비유전율의 교류 전계 의존성이 높으며, 교류 전계의 변경에 의해 비유전율을 높일 수 있다는 이점이 있다.
- <38> 특히, 주 결정 입자(1)가 상기한 개개의 특성을 갖는 티탄산바륨과 티탄산바륨·칼슘의 복합체이면 유전체 자기의 비유전율을 높임과 아울러 비유전율의 온도 특성을 안정화시킬 수 있고, 또한 교류 전계의 변경에 의해 비유전율을 높일 수 있는 고기능의 유전체 자기로 되어 더욱 고유전율화를 피할 수 있다는 이점이 있다.

- <39> 이 경우, 복합화된 주 결정 입자(1)는 특히 Ca농도가 0.2원자% 이하의 제 1 결정 입자(1a)와 Ca농도가 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자(1b)로 이루어지는 것이 바람직하다. 복합화된 주 결정 입자(1)의 Ca농도가 0.2원자% 이하의 제 1 결정 입자(1a)와 Ca농도가 0.4원자% 이상의 제2결정 입자(1b)로 이루어지는 것이 공존함으로써 양 결정 입자의 특성을 끌어낼 수 있고, 비유전율이 높으며 또한 비유전율의 온도 특성이 안정화된 것이 얻어진다. 이것은 상기 양 결정 입자가 공존하면 Ca농도가 0.2원자% 이하의 제 1 결정 입자(1a)뿐인 경우, 및 Ca농도가 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자(1b)뿐인 경우에 비해서 50℃ 이상에 있어서의 비유전율을 실온에 있어서의 비유전율에 근접시키므로 X7R 특성(온도범위 -55~125℃에 있어서의 정전용량 변화율이 ±15% 이내 : EIA규격)을 만족시키기 쉽게 되기 때문이다.
- <40> 또, Ca농도가 0.2원자% 이하의 제 1 결정 입자(1a)와 Ca농도가 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자(1b)는 티탄산바륨(BaTiO₃) 분말과 티탄산바륨·칼슘(Ba_{1-x}Ca_xTiO₃, X=0.01~0.2) 분말을 혼합해서 소결시킴으로써 얻을 수 있다.
- <41> 또한, 본 발명의 결정 입자(1)는 티탄산바륨계의 결정 입자의 절연성이나 온도 특성을 제어할 수 있다는 점에서 Mg, Mn 및 희토류 원소의 금속 성분을 함유하는 것을 특징으로 한다.
- <42> 특히 본 발명에서는 Mg, Mn 및 희토류 원소 중 1종 이상의 금속 성분이 상기 주 결정 입자(1)의 내부(3)보다 표면층(5)에 고농도로 존재하고 있는 것이 중요하다. Mg, Mn 및 희토류 원소 중 1종 이상의 금속 성분이 주 결정 입자(1)의 내부(3)보다 표면층(5)에 고농도로 존재하면 주 결정 입자(1)의 표면 부근은 강유전성이 낮은 결정상으로 되지만, 주 결정 입자(1)의 대부분을 차지하는 내부(3)는 본래의 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1)가 갖는 강유전성을 강하게 나타내는 정방정 그대로이기 때문에 전체적으로 주 결정 입자(1)의 비유전율을 높게 할 수 있다.
- <43> 이 경우, Mg, Mn 및 희토류 원소 중 1종 이상의 금속 성분(원소)이 상기 주 결정 입자(1)의 내부(3)보다 표면층(5)에 고농도로 존재하고 있다는 것은 주 결정 입자(1)의 중앙부에 대한 표면층(5)의 상기 원소의 농도비가 1.5 배 이상인 상태이다.
- <44> 주 결정 입자(1) 중에 존재하는 원소의 농도비는 전자 현미경에 구비되어 있는 분석 장치(EPMA)에 의해 카운트 비로서 구할 수 있다. 분석할 경우, 주 결정 입자(1)를 표면층(5)으로부터 중앙부에 걸쳐서 주사하면서 원소의 존재 상태를 검출한다. 주 결정 입자(1)의 표면층(5)의 원소 농도는 표면으로부터 2~5nm정도 내부의 농도값을 표면층의 농도로 한다.
- <45> 이 경우, 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1) 중에 함유되는 Mg는 0.04~0.14질량부, 희토류 원소는 0.2~0.9질량부, Mn은 0.04~0.15질량부의 범위이면 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1) 자체의 비유전율의 온도 특성을 안정화시키고, 절연성을 높이며 또한 고온 부하 시험에서의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- <46> 여기에서, 희토류 원소로서는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc 중 1종 이상이 바람직하고, 특히 비유전율의 온도 특성의 안정화를 피하면서, 유전체 자기의 고온 부하 시험에서의 신뢰성을 향상시킨다는 점에서 Y가 바람직하다.
- <47> Mg, Mn 및 희토류 원소에 대해서 이들의 금속 성분이 주 결정 입자(1) 중에 존재하지 않는 경우나, 주 결정 입자(1)의 표면층(5)으로부터 내부(3)까지 농도차가 없도록 존재하고 있는 경우, 즉 주 결정 입자(1)의 중앙부에 대한 표면층(5)의 상기 원소의 농도비가 1.5배보다 작은 경우에는 첨가한 산화 지르코늄이 주 결정 입자(1)의 내부(3)까지 확산되게 되고, 그 때문에 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1) 자체의 정방정성이 전체적으로 저하되므로 비유전율이 낮아지게 된다.
- <48> 또한, 본 발명의 유전체 자기는 상기한 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1)로 이루어지는 복합 산화물 100질량부에 대하여 지르코늄을 산화물 환산으로 0.04~0.2질량부 함유하는 것을 특징으로 하는 것으로, 특히 0.06~0.1질량부인 것이 바람직하다.
- <49> 지르코늄의 산화물량이 0.04질량부 이상이면 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1)의 표면 부근에 지르코늄의 산화물을 고용시킬 수 있기 때문에 주 결정 입자(1)의 표면 부근의 결정상을 실온에서 높은 비유전율을 갖는 티탄지르콘산 바륨으로 변경할 수 있고, 이 때문에 주 결정 입자(1) 전체로서 고유전율화할 수 있다는 이점이 있다.
- <50> 또한, 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1)에 산화 지르코늄을 첨가하면 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1)의 입성장을 억제할 수 있으므로 넓은 온도 분포를 갖는 양산로(量産爐)에서의 소성에 있어서도 입성장을 억제할 수

있고, 이에 따라 비유전율의 변화가 작아지고, 또한 절연성이나 고온 부하 시험에서의 신뢰성을 높일 수 있다.

- <51> 지르코늄의 산화물량이 0.2질량부 이하이면 보통 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1)가 정방정을 나타낸다고 여겨지는 내부(3)의 코어부에 대한 지르코늄의 산화물의 고용량을 낮게 할 수 있기 때문에 주 결정 입자(1) 전체의 비유전율의 저하를 억제할 수 있다는 이점이 있다.
- <52> 지르코늄의 산화물량이 0.04질량부보다 적으면 티탄산바륨계의 주 결정 입자(1)의 표면 부근에 지르코늄의 산화물을 고용시킬 수 없기 때문에 주 결정 입자(1)의 표면 부근의 결정상을 실온 부근에서 높은 비유전율을 갖는 티탄지르콘산 바륨으로 변경할 수 없고, 이 때문에 고유전율화를 피할 수 없다.
- <53> 지르코늄의 산화물량이 0.2질량부보다 많으면 주 결정 입자(1) 전체에 지르코늄의 산화물이 고용되기 때문에 주 결정 입자(1)가 실온 부근에서 높은 비유전율을 갖는 티탄지르콘산 바륨으로 변해 유전체 자기의 비유전율의 온도 특성이 커지게 된다.
- <54> 유전체 자기 중의 산화 지르코늄량은 유전체 자기를 미리 용매에 용해시킨 후, ICP발광 분광 분석을 이용하여 결정 입자(1)의 주성분인 바륨, 스트론튬, 칼슘, 티탄 등과 함께 지르코늄량을 측정한다. 이 경우, 바륨, 스트론튬, 칼슘, 티탄양으로부터 화학양론비로서 티탄산바륨량을 구하고, 그 티탄산바륨량을 100질량부로 했을 때의 산화 지르코늄(ZrO_2)량을 구한다.
- <55> 본 발명의 유전체 자기를 구성하는 주 결정 입자(1)의 평균 입경은 $0.4\mu m$ 이하인 것이 바람직하다. 주 결정 입자(1)의 평균 입경이 $0.4\mu m$ 이하이면 유전체 자기 중에 많은 입계를 형성할 수 있기 때문에 유전 특성과 아울러 절연성도 높일 수 있다. 한편, 주 결정 입자(1)의 평균 입경의 하한으로서는 $0.1\mu m$ 이상인 것이 바람직하다. 주 결정 입자(1)의 평균 입경이 $0.1\mu m$ 이상이면 정방정성이 높은 주 결정 입자(1)로 되기 쉽고, 이 때문에 유전체 자기의 비유전율을 높일 수 있다.
- <56> 주 결정 입자(1)의 평균 입경은 유전체 자기의 과단면을 전자현미경으로 관찰하고, 얻어진 결정 조직 사진에 대해서 화상 해석 장치(Macview)를 이용하여 구한다. 구체적으로는, 얻어진 사진의 전체면에 투영된 개개의 결정 입자(1)의 윤곽을 그리고, 그 윤곽의 면적을 구하고, 그 면적을 원으로 환산해서 개개의 입자에 대해서 지름을 구하고, 구한 개개의 결정 입자(1)의 지름을 평균화한다.
- <57> 더하여 본 발명에서는 결정 입자(1)에 있어서의 바륨 또는 Ca의 A 사이트, 및 티탄의 B 사이트의 비가 $A/B \geq 1.003$ 의 관계를 만족시키는 것이 바람직하고, 또한, 결정 입자(1)를 Ca농도가 0.2원자% 이하의 제 1 결정 입자(1a)와, Ca농도가 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자(1b)로 구성된 결정 입자로 했을 경우, Ca농도가 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자(1b) 중의 A 사이트(바륨)와 B 사이트(티탄)의 몰비 A/B를 1.003 이상으로 하는 것은 입성장하기 쉬운 Ca농도가 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자(1b)의 입성장을 억제할 수 있는 이유에서 보다 바람직하다.
- <58> 또한, 티탄산바륨계의 결정 입자(1)의 입성장을 억제한다는 점에서는 탄산 바륨을 첨가하는 것도 효과적이다.
- <59> (유전체 자기의 제조 방법)
- <60> 다음에, 본 발명의 유전체 자기의 제조 방법에 대해서 설명한다. 우선, Ti와 Ca, Sr, Ba로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 토류 금속원소를 주성분으로 하는 복합 산화물 분말을 준비한다. 이어서, 이 복합 산화물 분말의 표면에 Mg, Mn 및 희토류 원소의 피복 가공을 행하고, Mg, Mn 및 희토류 원소가 피복된 유전체 분말을 조제한다. 이 경우, Mg, Mn 및 희토류 원소의 복합 산화물 분말에의 피복 가공은 Mg, Mn 및 희토류 원소의 수용액을 복합 산화물 분말과 가열 혼합함으로써 행해진다.
- <61> 이어서, 얻어진 피복 분말과 산화 지르코늄 분말을 물이나 알코올 등 피복 분말 및 산화 지르코늄 분말이 용해되지 않는 용매 중에서 혼합한다. 이 경우, 혼합하는 피복 분말 및 산화 지르코늄 분말량은 상기한 유전체 자기의 조성이다. 여기에서 조제된 유전체 분말의 평균 입경은 $0.3\mu m$ 이하인 것이 바람직하다. 유전체 분말의 평균 입경이 $0.3\mu m$ 이하이면 적층 세라믹 콘덴서 등을 구성하는 유전체층의 박층화를 피하는 것이 용이하게 된다. 한편, 이 유전체 분말의 평균 입경은 $0.2\mu m$ 이상인 것이 바람직하다. 유전체 분말의 평균 입경이 $0.2\mu m$ 이상이면 정방정성이 높은 분말이 되기 쉽고, 고유전율화가 용이하게 된다. 이 경우, Ca농도가 다른 유전체 분말을 복수 혼합해서 사용할 경우, 모두 피복한 유전체 분말을 사용하는 것이 각 소성 온도에 있어서 비유전율을 높일 수 있다는 점에서 바람직하다.
- <62> 이어서, 얻어진 혼합 분말을 성형기에 의해 태블릿 모양으로 성형하고, 소정의 가열 조건으로 소성한다.

- <63> (적층 세라믹 콘덴서)
- <64> 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서에 대해서 도 2의 개략단면도에 기초해서 상세하게 설명한다. 도 2는 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서를 나타내는 개략단면도이다. 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는 콘덴서 본체(11)의 양단부에 외부 전극(13)이 형성되어 있다. 이 외부 전극(13)은 예를 들면 Cu 또는 Cu와 Ni의 합금 페이스트를 베이킹해서 형성되어 있다.
- <65> 콘덴서 본체(11)는 유전체층(15)과 내부 전극층(17)이 교대로 적층되어 구성되어 있다. 유전체층(15)은 결정 입자(1)와 입계층(19)에 의해 구성되어 있다. 그 유전체층(15)의 두께는 3 μ m 이하, 특히 2.5 μ m 이하인 것이 적층 세라믹 콘덴서를 소형·고용량화하는데 있어서 바람직하고, 또한 본 발명에서 정전용량의 편차 및 용량 온도 특성의 안정화를 위해 유전체층(15)의 두께 편차가 10%이내인 것이 보다 바람직하다.
- <66> 내부 전극층(17)은 고적층화해도 제조 비용을 억제할 수 있다는 점에서 니켈(Ni)이나 동(Cu) 등의 비금속이 바람직하고, 특히 본 발명에 따른 유전체층(15)과의 동시 소성을 꾀할 수 있다는 점에서 니켈(Ni)이 보다 바람직하다.
- <67> (적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법)
- <68> 다음에, 본 발명에 따른 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법에 대해서 상세하게 설명한다. 도 3은 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법을 나타내는 공정도이다.
- <69> (a) 공정 : 본 발명의 제조 방법에서는 우선, 상기한 유전체 분말 및 소결 조제로 된 유리 분말을 폴리비닐부티랄수지 등의 유기수지나, 톨루엔 및 알코올 등의 용매와 함께 볼밀 등을 이용하여 혼합해서 세라믹 슬러리를 조제하고, 이어서 상기 세라믹 슬러리를 닥터 블레이드법이나 다이 코터법 등의 시트 성형법을 이용해서 세라믹 그린 시트(21)를 형성한다. 세라믹 그린 시트(21)의 두께는 유전체층(15)의 고용량화를 위한 박층화, 고절연성을 유지한다는 점에서 1~4 μ m가 바람직하다.
- <70> (b) 공정 : 이어서, 상기 얻어진 세라믹 그린 시트(21)의 주면 위에 직사각형상의 내부 전극 패턴(23)을 인쇄해서 형성한다. 내부 전극 패턴(23)이 되는 도체 페이스트는 Ni, Cu 또는 이들의 합금 분말을 주성분 금속으로 해서 이것에 공제로서의 세라믹 분말을 혼합하고, 유기 바인더, 용제 및 분산제를 첨가해서 조제한다. 내부 전극 패턴(23)의 두께는 적층 세라믹 콘덴서의 소형화 및 내부 전극 패턴(23)에 의한 단차를 저감한다는 이유에서 1 μ m 이하가 바람직하다.
- <71> 또, 본 발명에 의하면 세라믹 그린 시트(21)상의 내부 전극 패턴(23)에 의한 단차 해소를 위해 내부 전극 패턴(23)의 주위에 세라믹 패턴(25)을 내부 전극 패턴(23)과 실질적으로 동일 두께로 형성하는 것이 바람직하다. 세라믹 패턴(25)을 구성하는 세라믹 성분은 동시 소성에서의 소성 수축을 같게 한다는 점에서 상기 유전체 분말을 사용하는 것이 바람직하다.
- <72> (c) 공정 : 다음에, 내부 전극 패턴(23)이 형성된 세라믹 그린 시트(21)를 원하는 장수 겹쳐서 그 상하에 내부 전극 패턴(23)을 형성하지 않은 그린 시트(21)를 복수 장, 상하층이 같은 장수가 되도록 겹쳐서 가적층체를 형성한다. 가적층체 중에 있어서의 내부 전극 패턴(23)은 긴 치수 방향으로 반 패턴씩 옮겨져 있다. 이러한 적층 공법에 의해, 절단 후의 적층체(29)의 단면에 내부 전극 패턴(23)이 교대로 노출되도록 형성할 수 있다.
- <73> 또한, 본 발명에 있어서는 상기한 바와 같이 세라믹 그린 시트(21)의 주면에 내부 전극 패턴(23)을 미리 형성해 두고서 적층하는 공법 외에, 세라믹 그린 시트(21)를 일단 하층층의 기재에 밀착시킨 후에 내부 전극 패턴(23)을 인쇄하고, 이어서 건조시킨 후에 그 건조된 내부 전극 패턴(23)상에 내부 전극 패턴(23)을 인쇄 하지 않은 세라믹 그린 시트(21)를 겹쳐서 가밀착시키고, 이러한 세라믹 그린 시트(21)의 밀착과 내부 전극 패턴(23)의 인쇄를 순차적으로 행하는 공법에 의해서도 형성할 수 있다.
- <74> 다음에, 가적층체를 상기 가적층시의 온도 압력보다 고온, 고압의 조건에서 프레스를 행해 세라믹 그린 시트(21)와 내부 전극 패턴(23)이 강고하게 밀착된 적층체(29)를 형성할 수 있다.
- <75> 이어서, 적층체(29)를 절단선(h)을 따라, 즉 적층체(29) 중에 형성된 세라믹 패턴(25)의 대략 중앙을 내부 전극 패턴(23)의 긴 치수 방향에 대하여 수직 방향(도 3의 (c1), 및 도 3의 (c2))으로 내부 전극 패턴(23)의 긴 치수 방향에 평행하게 절단해서 내부 전극 패턴(23)의 단부가 노출되도록 콘덴서 본체 성형체가 형성된다. 한편, 내부 전극 패턴(23)의 가장 폭이 넓은 부분에 있어서는 사이드 마진부측에는 이 내부 전극 패턴(23)은 노출되지 않고 있는 상태로 형성된다.

- <76> 다음에, 이 콘덴서 본체 성형체를 소정의 분위기 하, 온도 조건으로 소성해서 콘덴서 본체(11)가 형성되고, 경우에 따라서는 이 콘덴서 본체(11)의 능선 부분의 모따기를 행함과 아울러 콘덴서 본체(11)에 대항하는 단면으로부터 노출되는 내부 전극층(17)을 노출시키기 위해서 배럴 연마를 실시해도 좋다. 본 발명의 제조 방법에 있어서, 탈지는 500℃까지의 온도 범위로, 승온 속도가 5~20℃/h, 소성 온도는 최고 온도가 1100~1250℃의 범위, 탈지로부터 최고 온도까지의 승온 속도가 200~500℃/h, 최고 온도에서의 유지 시간이 0.5~4시간, 최고 온도로부터 1000℃까지의 강온 속도가 200~500℃/h, 분위기가 수소질소, 소성 후의 열처리(재산화 처리) 최고 온도가 900~1100℃, 분위기가 질소인 것이 바람직하다.
- <77> 다음에, 이 콘덴서 본체(11)에 대항하는 단부에 외부 전극 페이스트를 도포해서 베이킹을 행해 외부 전극(13)을 형성시킨다. 또한, 이 외부 전극(13)의 표면에는 실장성을 높이기 위해서 도금막이 형성된다.
- <78> 실시예
- <79> 적층 세라믹 콘덴서를 아래와 같이 해서 제작했다. 사용한 원료 분말의 종류, 평균 입경, 첨가량, 소성 온도를 표 1에 나타냈다. 여기에서는 티탄산바륨 분말(BT 분말)과 티탄산바륨·칼슘 분말(BCT 분말)에 Mg, Y, Mn을 피복한 것과 피복하지 않고 상기 분말과 혼합한 것을 사용했다. BCT 분말로서는 Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO₃인 것을 사용했다.
- <80> 티탄산바륨 분말(BT 분말)과 티탄산바륨·칼슘 분말(BCT 분말)의 평균 입경은 모두 0.25μm로 했다. BT 분말과 BCT 분말을 혼합할 시에는 BT 분말과 BCT 분말을 등몰량 혼합하고, Mg, Mn 및 Y의 피복량은 BT 분말과 BCT 분말을 100질량부로 해서 조제했다. 또한, BT 분말 및 BCT 분말의 A/B사이트 비는 1.003인 것을 사용했다. 또한, BT 분말 및 BCT 분말의 입경은 주체가 0.2~0.4μm인 것을 사용했다. 또한, 유리 분말의 조성은 SiO₂=50, BaO=20, CaO=20, Li₂O=10(mol%)로 했다.
- <81> 상기 분말을 지름 5mm의 지르코니아 볼을 이용하고, 용매로서 톨루엔과 알코올의 혼합 용매를 첨가해 습식 혼합했다. 다음에, 습식 혼합한 분말에 폴리비닐부티랄수지 및 톨루엔과 알코올의 혼합 용매를 첨가해 마찬가지로 지름 5mm의 지르코니아 볼을 이용하여 습식 혼합해 세라믹 슬러리를 조제하고, 닥터 블레이드법에 의해 두께 3 μm의 세라믹 그린 시트(21)를 제작했다.
- <82> 다음에, 이 세라믹 그린 시트(21)의 윗면에 Ni를 주성분으로 하는 직사각형상의 내부 전극 패턴(23)을 복수 형성했다. 내부 전극 패턴(23)에 사용한 도체 페이스트는 Ni 분말은 평균 입경 0.3μm인 것을 공재로서 그린 시트(21)에 사용한 BT 분말을 Ni 분말 100질량부에 대하여 30질량부 첨가했다.
- <83> 이어서, 내부 전극 패턴(23)을 인쇄한 세라믹 그린 시트(21)를 360장 적층하고, 그 상하면에 내부 전극 패턴(23)을 인쇄하지 않은 세라믹 그린 시트(21)를 각각 20장 적층해 프레스기를 이용하여 온도 60℃, 압력 1×10⁷Pa, 시간 10분의 조건으로 일괄 적층하여 소정의 치수법으로 절단했다.
- <84> 다음에, 적층 성형체를 10℃/h의 승온 속도로 대기중에서 300℃/h로 탈바인더 처리를 행해 500℃부터의 승온 속도가 300℃/h의 승온 속도로 수소-질소중, 1150~1200℃에서 2시간 소성하고, 계속해서 300℃/h의 강온 속도로 1000℃까지 냉각하고, 질소 분위기중 1000℃에서 4시간 재산화 처리를 하고, 300℃/h의 강온 속도로 냉각해 콘덴서 본체(11)를 제작했다. 이 콘덴서 본체(11)의 크기는 2×1.3×1.3mm³, 유전체층(15)의 두께는 2μm였다.
- <85> 다음에, 소성한 전자 부품 본체를 배럴 연마한 후, 전자 부품 본체의 양단부에 Cu 분말과 유리를 함유한 외부 전극 페이스트를 도포하고, 850℃에서 베이킹을 행해 외부 전극(13)을 형성했다. 그 후, 전해 배럴기를 이용하여 이 외부 전극(13)의 표면에 순차적으로 Ni 도금 및 Sn 도금을 행하여 적층 세라믹 콘덴서를 제작했다.
- <86> 비교예로서, 산화 지르코늄 분말을 첨가하지 않은 것, 산화 지르코늄의 양을 본 발명의 범위 외의 양으로 한 것, 그리고 Mg, Y 및 Mn을 티탄산바륨계 분말에 피복하지 않고 티탄산바륨계 분말과 Mg, Y 및 Mn의 산화물을 일괄 혼합한 것을 조제해서 상기와 같은 제조 방법에 의해 적층 세라믹 콘덴서를 제작했다.
- <87> 다음에, 이들 적층 세라믹 콘덴서에 대해서 이하의 평가를 행했다. 결정 입자(1) 중에 존재하는 원소의 농도비는 전자현미경에 구비되어 있는 분석 장치(EPMA)에 의해 카운트비로서 구했다. 이 경우, 결정 입자(1)를 표면층(5)으로부터 중앙부에 걸쳐서 주사하면서 원소의 존재 상태를 검출하고, 그 결정 입자(1)의 표면층(5)의 원소 농도는 표면으로부터 2~5nm정도 내부의 농도치를 표면층(5)의 농도로 했다. 농도비를 평가한 결정 입자(1)는 유전체 자기로부터 임의로 3개 선택해서 평가했다. BT 결정 입자와 BCT 결정 입자를 복합화해 유전체 자기에서는 양 결정 입자(1)의 평균치이다.

- <88> 정전용량 및 비유전율 및 비유전율의 온도 특성은 주파수 1.0kHz, 측정 전압 0.5Vrms의 측정 조건으로 행했다. 비유전율은 정전용량과 내부 전극층(17)의 유효면적, 유전체층(15)의 두께로부터 산출했다.
- <89> 고온 부하 시험은 온도 125℃, 전압 9.45V, 1000시간까지의 평가(MTTF)를 행했다. 시료수는 30개로 했다.
- <90> 또한, 적층 세라믹 콘덴서의 신뢰성 평가로서 교류 임피던스법에 의한 입계층 평가를 행했다. 이 교류 임피던스 측정을 사용한 유전체층(15) 중의 입계의 저항 평가는 적층 세라믹 콘덴서를 유전체층(15)을 구성하는 페로브스카이트형 티탄산바륨 결정 입자가 나타내는 쿨리 온도보다 1.5배 높은 온도, 및 상기 적층 세라믹 콘덴서의 정격전압의 1/3 이상의 전압의 고온 부하 분위기 중에 방치했다. 그리고, 상기 조건의 고온 부하 분위기에 방치한 전과 후에 있어서 같은 조건으로 교류 임피던스 측정(콜-콜 플롯)으로 상기 유전체층(15) 중의 입계층(19)의 저항 감소율을 측정했다.
- <91> 또한, 유전체층(15)을 구성하는 BT형 결정 입자와 BCT형 결정 입자의 평균 입경은 상술한 화상 해석 장치(Macview)를 이용하여 구했다. 시료는 연마면을 예칭한 것을 사용했다. 그들의 평균치와 D90(소지름으로부터 큰 지름에 걸쳐서 90%누적 치)을 구했다.
- <92> Ca농도에 대해서는 투과 전자현미경 및 에너지 분산형 X선 분석 장치(EDS) 를 이용하여 중심부 근방의 입의의 장소를 분석했다. 그때, Ca농도가 0.4원자%보다 높은 것(소수점 2자리 사사오입)에 관해서 Ca농도가 높은 유전체 입자로 했다. 이 분석은 주 결정 입자 100~150개에 대해서 행했다.
- <93> 결과를 표 1,2에 나타낸다.

표 1

* 표시는 본 발명의 범위 외의 시료를 나타낸다.

시료No.	BT 분말			BCT 분말			평균입경 μm	유리 분말		BaCO ₃ 질량부	ZrO ₂ 질량부	소성 온도 ℃		
	피복 있음·없음	Mg 질량부	Y 질량부	Mn 질량부	피복 있음·없음	Mg 질량부		Y 질량부	Mn 질량부				원루미나 질량부	원루미나 질량%
* 1	피복 있음	0.022	0.122	0.023	피복 있음	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.43	0	1155
2	피복 있음	0.022	0.122	0.023	피복 있음	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.43	0.04	1170
3	피복 있음	0.022	0.122	0.023	피복 있음	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.43	0.06	1185
4	피복 있음	0.022	0.122	0.023	피복 있음	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.43	0.1	1155
5	피복 있음	0.022	0.122	0.023	피복 있음	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.43	0.2	1170
6	피복 있음	0.022	0.122	0.023	피복 있음	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.43	0.25	1155
7	피복 있음	0.087	0.492	0.092	피복 있음	0	0	0	0.5	1.2	0.08	0.43	0.1	1170
8	피복 있음	0	0	0	피복 있음	0.087	0.492	0.092	0.5	1.2	0.08	0.43	0.1	1185
* 9	피복 있음	0.022	0.122	0.023	피복 있음	0.065	0.37	0.069	0.5	1.2	0.08	0.43	0.1	1155
														1170
														1185
														1200
														1155
														1170
														1185
														1200

<94>

표 2

시료 No.	Y의 결정입자 의 중앙부에 속의 농도비	산화 용량의 결정입자 (BT, BCT) 의 결정입자	산화 용량의 결정입자 (BT, BCT) 의 결정입자 (D90)	Ba, Ca, B(Ti)	정전용량 비유전율	125℃에 있어서는 정전용량의 온도 변화율%	X7R 규격 만족 판정	BDV	초기 열충분해 시간 (125℃ x 9.45V)	(125℃, 9.45V, 1000시간)에서의 저항 변화율	교류 임피던스법에 의한 저저항률 (%)
*1	2	0.23	0.42	1005	9.4	-13.9	○	165	3699	양호	-0.3
	2	0.25	0.42	1005	9.4	-13.7	○	157	3393	양호	-0.3
	2	0.26	0.44	1005	9.3	-13.7	○	157	2720	양호	-0.4
	2	0.26	0.44	1005	9.3	-13.6	○	158	1863	양호	-0.4
	2	0.26	0.43	1005	9.6	-14.6	○	163	3630	양호	-0.4
	2	0.26	0.43	1005	9.6	-14.4	○	157	3400	양호	-0.4
	2	0.26	0.45	1005	9.5	-14.3	○	157	2860	양호	-0.5
	2	0.27	0.44	1005	9.4	-14.3	○	156	1850	양호	-0.5
	2	0.26	0.43	1005	9.7	-14.4	○	164	3840	양호	-0.3
	2	0.27	0.43	1005	9.7	-14.4	○	157	3410	양호	-0.4
	2	0.27	0.45	1005	9.6	-14.1	○	157	2880	양호	-0.4
	2	0.27	0.44	1005	9.5	-14.0	○	155	1880	양호	-0.4
	2	0.26	0.43	1005	9.8	-14.0	○	165	3700	양호	-0.3
	2	0.26	0.44	1005	9.8	-13.8	○	158	3392	양호	-0.3
	2	0.26	0.45	1005	9.5	-13.8	○	159	2700	양호	-0.4
	2	0.25	0.42	1005	9.5	-14.2	○	164	3655	양호	-0.3
	2	0.26	0.42	1005	9.7	-14.3	○	157	3299	양호	-0.4
	2	0.26	0.43	1005	9.6	-14.1	○	156	2868	양호	-0.4
	2	0.26	0.43	1005	9.5	-14.0	○	158	1890	양호	-0.4
	2	0.26	0.43	1005	9.8	-15.9	x	159	3490	양호	-0.3
	2	0.27	0.44	1005	9.7	-15.7	x	158	3290	양호	-0.3
	2	0.26	0.45	1005	9.6	-15.8	x	155	2990	양호	-0.4
	2	0.27	0.45	1005	9.6	-15.6	x	155	1720	양호	-0.4
	2	0.26	0.45	1005	9.6	-14.2	○	165	3310	양호	-0.5
	1.9	0.28	0.48	1005	9.9	-14	○	164	3810	양호	-0.5
	1.9	0.29	0.49	1005	9.8	-13.9	○	160	2820	양호	-0.6
	2	0.31	0.5	1005	9.6	-13.9	○	159	1740	양호	-0.6
	2.1	0.31	0.5	1005	9.5	-13.7	○	159	1740	양호	-0.6
	2.1	0.28	0.46	1005	9.8	-14.1	○	166	3530	양호	-0.5
	2.1	0.29	0.47	1005	9.8	-13.9	○	165	3440	양호	-0.5
	2.2	0.3	0.49	1005	9.5	-13.8	○	160	2550	양호	-0.6
	2.2	0.3	0.49	1005	9.5	-13.7	○	159	1780	양호	-0.6
	1.2	0.3	0.51	1003	9.4	-18	x	160	3500	양호	-0.7
	1.2	0.3	0.52	1003	9.4	-15.8	x	159	3290	양호	-0.7
	1.3	0.31	0.53	1003	9.3	-15.8	x	160	2910	양호	-0.8
	1.4	0.32	0.54	1003	9.3	-15.7	x	158	1720	양호	-1

* 표시는 본 발명의 범위 외의 시료를 나타낸다.

<95>

<96>

표 1,2의 결과로부터 명백하듯이, 티탄산바륨계의 결정 입자(1)에 Mg, Y, Mn을 피복시킨 티탄산바륨계 분말을 이용하여 제작한 시료는 결정 입자(1)의 내부보다 표면(입계) 부근에 Y가 대략 2배 이상의 비율로 존재하고 있었다.

<97>

그리고 산화 지르코늄을 첨가한 시료 No.2-8에서는 티탄산바륨계의 결정 입자(1)에 Mg, Y, Mn을 피복해도 산화 지르코늄을 첨가하지 않았던 시료 No.1에 비해서 비유전율이 3580 이상으로 높게 되고, 20℃에 대한 125℃에 있어서의 정전용량의 온도 변화율도 -15%이내이며, 절연 파괴 전압(BDV)이 155V 이상, 고온 부하 시험(125℃, 9.45V)에서의 내구 시간이 1740시간 이상, 교류 임피던스법에 의한 저항 변화율이 -0.6% 이하였다.

<98>

특히, Mg, Y, Mn을 모두 피복한 BT 분말 및 BCT 분말을 이용하여 티탄산바륨계의 결정 입자(1)로서 Ca농도가 0.2원자% 이하의 제 1 결정 입자(1a)와, Ca농도가 0.4원자% 이상의 제 2 결정 입자(1b)를 복합화시킨 유전체 자기(시료 No.2~5)에서는 비유전율이 높을 뿐만 아니라 소성 온도가 변화되어도 비유전율의 온도 특성도 X7R 특성을 유지하고, 교류 임피던스법에 의한 저항 변화율이 -0.5% 이하이며 고신뢰성을 갖고 있었다.

<99>

한편, 티탄산바륨계의 결정 입자(1)에 Mg, Y, Mn을 피복해도 산화 지르코늄을 첨가하지 않았던 시료(No.1)는 본 발명의 시료에 비해서 비유전율이 낮았다.

<100>

또한, 산화 지르코늄을 본 발명의 규정량보다 많이 첨가한 시료(No.6)에 있어서는 20℃에 대한 125℃에 있어서의 정전용량의 온도 변화율이 -15%를 초과하고 있었다.

<101>

또한, 티탄산바륨계의 결정 입자(1)에 Mg, Y, Mn의 피복을 행하지 않고 Mg, Y, Mn을 산화물로서 산화 지르코늄과 함께 일괄 혼합한 시료(No.9)에 대해서는 Y의 결정 입자(1)의 중앙부에 대한 표면층(5)의 농도비가 2보다 작아지고, 정전용량의 온도 변화율이 -15%를 초과하고 있었다.

도면의 간단한 설명

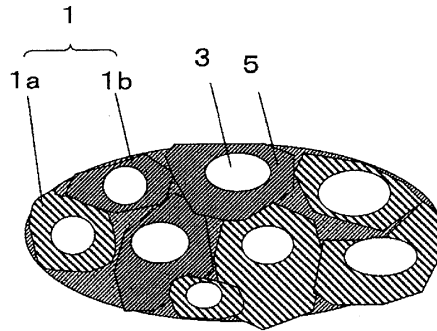
<30>

도 1은 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서의 일부를 확대한 종단면도이다.

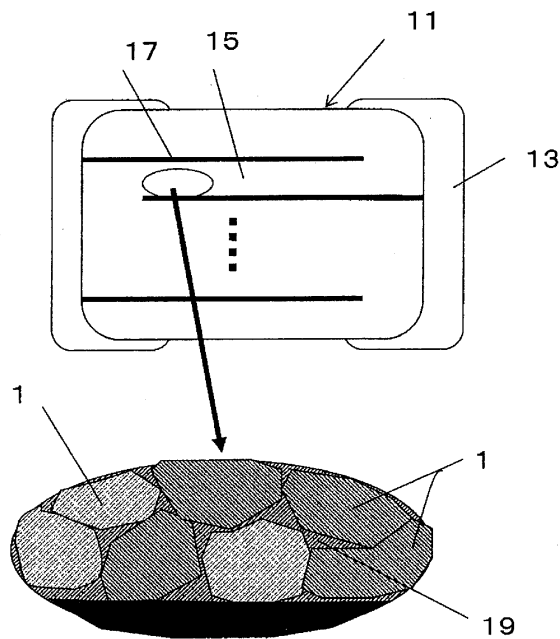
- <31> 도 2는 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서의 종단면도 및 일부 확대도이다.
- <32> 도 3은 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법을 나타내는 공정도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

