



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0096897
(43) 공개일자 2007년10월02일

(51) Int. Cl.

H01B 1/02 (2006.01) H01B 1/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0028615

(22) 출원일자 2007년03월23일

심사청구일자 2007년03월23일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00081424 2006년03월23일 일본(JP)

(71) 출원인

티디케이가부시기가이샤

일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13반 1고

(72) 발명자

야나기다 미유키

일본국 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13반 1고

티디케이가부시기가이샤 내

사토 아키라

일본국 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13반 1고

티디케이가부시기가이샤 내

(74) 대리인

한양특허법인

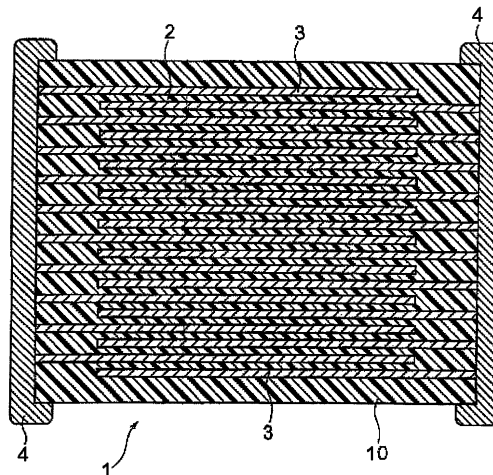
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 전자 부품, 유전체 자기 조성물 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 BaTiO₃을 포함하는 주성분과, R1의 산화물(R1은, 9배위 시의 이온 반경이 108pm 미만의 희토류 원소로부터 선택되는 적어도 1종)을 포함하는 제4 부성분과, R2의 산화물(R2는, 9배위 시의 이온 반경이 108~113pm의 희토류 원소로부터 선택되는 적어도 1종)을 포함하는 제5 부성분을 함유하는 유전체 자기 조성물의 제조 방법으로서, 주성분 원료와, 제4 및/또는 제5 부성분의 원료의 일부를 미리 반응시켜, 반응 완료 원료를 얻는 공정과, 반응 완료 원료에, 나머지의 제4 및 제5 부성분의 원료를 첨가하는 공정을 갖고, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 R1의 몰수(M1)와 R2의 몰수(M2)의 비(M1/M2)가, $4 < M1/M2 \leq 100$ 인 유전체 자기 조성물의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 의하면, 유전체층을 박층화해도, 비유전율과 용량 온도 특성을 양립할 수 있는 유전체 자기 조성물 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

티탄산 바륨을 포함하는 주성분과,

R1의 산화물(단, R1은, 9배위 시의 유효 이온 반경이 108pm 미만의 희토류 원소로 구성되는 제1 원소군으로부터 선택되는 적어도 1종)을 포함하는 제4 부성분과,

R2의 산화물(단, R2는, 9배위 시의 유효 이온 반경이 108pm~113pm의 희토류 원소로 구성되는 제2 원소군으로부터 선택되는 적어도 1종)을 포함하는 제5 부성분을 함유하는 유전체 자기 조성물을 제조하는 방법으로서,

상기 주성분의 원료와, 상기 유전체 자기 조성물에 함유되게 되는 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를 미리 반응시켜, 반응 완료 원료를 얻는 공정과,

상기 반응 완료 원료에, 상기 유전체 자기 조성물에 함유되게 되는 나머지의 상기 제4 부성분 및 상기 제5 부성분의 원료를 첨가하는 공정을 갖고,

최종적으로 얻어지는 상기 유전체 자기 조성물 중에서의 상기 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)에 대한 상기 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)의 비(M1/M2)가 $4 < M1/M2 \leq 100$ 인, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 반응 완료 원료를 얻는 공정이, 상기 주성분의 원료와, 상기 유전체 자기 조성물에 함유되게 되는 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를 미리 고용(固溶)시켜, 반응 완료 원료를 얻는 공정인, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

최종적으로 얻어지는 상기 유전체 자기 조성물 중에서의 상기 제4 부성분의 함유량을, 상기 주성분 100몰에 대해, R1 환산으로, 0~10몰(단, 0은 포함하지 않는다)로 하고,

최종적으로 얻어지는 상기 유전체 자기 조성물 중에서의 상기 제5 부성분의 함유량을, 상기 주성분 100몰에 대해, R2 환산으로, 0~2몰(단, 0은 포함하지 않는다)로 하는, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 주성분의 원료와 미리 반응시켜 두는 상기 제4 부성분 및/또는 상기 제5 부성분을, 상기 주성분 100몰에 대해, R1 및/또는 R2 환산으로, 0~0.5몰(단, 0 및 0.5는 포함하지 않는다)로 하는, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 원소군을 구성하는 희토류 원소의 9배위 시의 유효 이온 반경을 r_1 로 하고, 상기 제2 원소군을 구성하는 희토류 원소의 9배위 시의 유효 이온 반경을 r_2 로 한 경우에, r_1 과 r_2 의 비(r_2/r_1)가, $1.007 < r_2/r_1 < 1.06$ 의 관계를 만족하도록, 상기 제1 원소군 및 상기 제2 원소군이 구성되어 있는, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 R1이, Y, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로부터 선택되는 적어도 1종인, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 R2가, Dy, Tb, Gd 및 Eu로부터 선택되는 적어도 1종인, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 유전체 자기 조성물은,

MgO, CaO, BaO 및 SrO로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제1 부성분과,

SiO₂를 주로 함유하고, MO(단, M은, Mg, Ca, Ba 및 Sr로부터 선택되는 적어도 1종), Li₂O 및 B₂O₃으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제2 부성분과,

V₂O₅, MoO₃ 및 WO₃으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제3 부성분을 더 함유하고,

상기 주성분 100몰에 대한 각 부성분의 비율을,

제1 부성분: 0.1~5몰,

제2 부성분: 0.1~12몰,

제3 부성분: 0~0.3몰(단, 0은 포함하지 않는다)로 하는, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 유전체 자기 조성물은, MnO 및/또는 CeO₃을 포함하는 제6 부성분을 더 함유하고,

상기 주성분 100몰에 대한 제6 부성분의 비율을, 0.05~1.0몰로 하는, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 주성분의 원료로서, 평균 입자 직경이 0.05~0.5 μ m인 원료를 사용하는, 유전체 자기 조성물의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중의 어느 한 항에 기재한 방법에 의해 제조되는, 유전체 자기 조성물.

청구항 12

청구항 11에 기재한 유전체 자기 조성물로 구성되어 있는 유전체층을 갖는, 전자 부품.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은, 예를 들어, 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자 부품의 유전체층 등으로서 이용되는 유전체 자기 조성물 및 그 제조 방법과, 이 유전체 자기 조성물을 유전체층으로서 갖는 전자 부품에 관한 것이다.
- <3> 전자 부품의 일례인 적층 세라믹 콘덴서는, 예를 들어, 소정의 유전체 자기 조성물로 이루어지는 세라믹 그린시트에, 소정 패턴의 내부 전극을 인쇄하고, 그들을 복수매 번갈아 겹치고, 그 후 일체화하여 얻어지는 그린칩을, 동시 소성하여 제조된다. 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극층은, 소성에 의해 세라믹 유전체와 일체화되기 때문에, 세라믹 유전체와 반응하지 않는 재료를 선택할 필요가 있다. 이 때문에, 내부 전극층을 구성하는 재료로서, 종래에는 백금이나 팔라듐 등의 고가의 귀금속을 이용할 수 밖에 없었다.

- <4> 그러나, 근래에는 니켈이나 동 등의 염가의 비금속(卑金屬)을 이용할 수 있는 유전체 자기 조성물이 개발되어, 대폭적인 비용 저감이 실현되었다.
- <5> 또, 최근에, 전자 회로의 고밀도화에 따른 전자 부품의 소형화에 대한 요구는 높고, 적층 세라믹 콘덴서의 소형화, 대용량화가 급속히 진행되고 있다. 적층 세라믹 콘덴서를 소형, 대용량화하기 위해서는, 일반적으로 유전체층을 박층화하는 방법이나, 유전체층에 함유되는 유전체 자기 조성물의 비유전율을 증가시키는 방법 등이 취해지고 있다. 그러나, 유전체층을 얇게 하면, 직류 전압을 인가했을 때에 유전체층에 걸리는 전계가 강해지기 때문에, 비유전율의 경시변화, 즉 용량의 경시변화가 현저하게 커져 버린다는 문제가 있었다.
- <6> 직류 전계하에서의 용량의 경시변화를 개량하기 위해, 유전체층에 함유되는 유전체 입자로서, 작은 평균 결정입자 직경을 갖는 유전체 입자를 사용하는 방법이 제안되어 있다(예를 들어, 일본국 특허 공개 평8-124785호 공보). 이 일본국 특허 공개 평8-124785호 공보에는, 특정 조성을 갖고, 유전체 입자의 평균 결정입자 직경이 $0.45\mu\text{m}$ 이하인 유전체 자기 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이 문헌 기재의 유전체 자기 조성물에서는, 비유전율이 너무 낮기 때문에, 소형화, 대용량화에 대응하는 것은 곤란했다.
- <7> 또, 본 출원인은, 일본국 특허 공개 2005-29423호 공보에 있어서, 희토류 원소를 9배위 시의 유효 이온 반경의 값에 따라, 2개의 그룹으로 나누고, 2개의 그룹 중, 한쪽의 그룹에 속하는 원소의 첨가량과, 다른쪽의 그룹에 속하는 원소의 첨가량을, 특정의 범위 내로 하고, 또 이들의 첨가량의 비를 특정의 범위 내로 함으로써, 비유전율과, 절연 저항(IR)의 가속 수명을 향상시킨 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자 부품을 개시하고 있다.
- <8> 그러나, 전자 부품의 소형화가 급속히 진행됨에 따라, 적층 세라믹 콘덴서에 대해서도, 한층 소형화, 대용량화에 대응할 필요가 생기고 있다. 상술한 바와 같이, 적층 세라믹 콘덴서의 소형화, 대용량화에 대응하는 방법으로서, 유전체층을 박층화하는 방법이나 비유전율을 향상시키는 방법이 이용된다. 유전체층을 박층화하는 경우에는, 비유전율의 경시변화나 그 외의 특성(정전 용량의 온도 특성, IR 가속 수명 등)을, 박층화 전과 동등 또는 그 이상으로 하는 것이 요구된다. 따라서, 적층 세라믹 콘덴서의 소형화, 대용량화에 대응하기 위해서는, 모든 특성(비유전율의 경시변화, 정전 용량의 온도 특성, IR 가속 수명 등)을 유지하면서 유전체층을 더 박층화하고, 또한, 비유전율을 향상시키는 것이 요구된다. 그러나, 일본국 특허 공개 2005-29423호 공보의 구체적인 실시예에 있어서는, 1층당 유전체층의 두께는 $3.5\mu\text{m}$ 이지만, 더 박층화한 경우(예를 들어, $1.5\mu\text{m}$)에는, 비유전율이 저하하거나, 정전 용량의 온도특성이 악화되는 경우가 있었다. 그 때문에, 유전체층을 더 박층화한 경우라도, 정전 용량의 온도 특성, IR 가속 수명 등의 특성을 양호하게 유지하면서, 비유전율을 향상시키는 것이 요구되고 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 본 발명은, 이러한 실상을 감안하여 이루어진 것으로, 유전체층을 박층화한 경우라도, 높은 비유전율과 양호한 정전 용량의 온도 특성이 얻어지고, 신뢰성을 향상시킬 수 있는 유전체 자기 조성물 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은, 이러한 유전체 자기 조성물로 구성되어 있는 유전체층을 갖는 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자 부품을 제공하는 것도 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 본 발명자들은, 희토류 원소를 9배위 시의 유효 이온 반경에 따라 2개의 그룹으로 나누고, 2개의 그룹 중 어느 한쪽 또는 양쪽으로부터 선택되는 원소의 산화물의 첨가 방법을 소정의 것으로 함으로써, 유전체층을 박층화한 경우라도, 높은 비유전율과, 양호한 정전 용량의 온도 특성을 실현할 수 있고, IR 가속 수명 등 그 외의 특성도 더 양호하게 할 수 있는 것을 발견하였다. 또, 본 발명자들은, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서, 상기의 2개의 그룹 중, 한쪽의 그룹에 속하는 원소의 몰수와, 다른쪽의 그룹에 속하는 원소의 몰수의 비를 특정의 범위 내로 함으로써, 상기의 효과를 더욱 크게 할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- <11> 즉, 본 발명에 관한 유전체 자기 조성물의 제조 방법은,
- <12> 티탄산 바륨을 포함하는 주성분과,
- <13> R1의 산화물(단, R1은, 9배위 시의 유효 이온 반경이 108pm 미만의 희토류 원소로 구성되는 제1 원소군으로부터 선택되는 적어도 1종)을 포함하는 제4 부성분과,
- <14> R2의 산화물(단, R2는, 9배위 시의 유효 이온 반경이 $108\text{pm}\sim 113\text{pm}$ 의 희토류 원소로 구성되는 제2 원소군으로부터

터 선택되는 적어도 1종)을 포함하는 제5 부성분을 함유하는 유전체 자기 조성물을 제조하는 방법으로서,

- <15> 상기 주성분의 원료와, 상기 유전체 자기 조성물에 함유되게 되는 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를 미리 반응시켜, 반응 완료 원료를 얻는 공정과,
- <16> 상기 반응 완료 원료에, 상기 유전체 자기 조성물에 함유되게 되는 나머지의 상기 제4 부성분 및 상기 제5 부성분의 원료를 첨가하는 공정을 갖고,
- <17> 최종적으로 얻어지는 상기 유전체 자기 조성물 중에서의 상기 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)에 대한 상기 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)의 비($M1/M2$)가, $4 < M1/M2 \leq 100$ 이다.
- <18> 본 발명에 있어서는, 9배위 시의 유효 이온 반경의 값에 의해 희토류 원소를 R1와 R2로 나누고, R1의 산화물을 포함하는 부성분을 제4 부성분으로 하고, R2의 산화물을 포함하는 부성분을 제5 부성분으로 한다. 그리고, 상기 주성분의 원료와, 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를, 미리 반응시킴으로써, 적어도, 상기 주성분의 입자의 내부에 상기 제4 부성분 및/또는 상기 제5 부성분을 존재시킨 반응 완료 원료를 얻을 수 있다.
- <19> 또, 본 발명에서는, 얻어진 상기 반응 완료 원료에 있어서, 적어도, 제4 부성분 및/또는 제5 부성분이 주성분의 입자의 내부에 존재하고 있으면 된다. 즉, 예를 들어, 주성분의 입자의 내부에 있어서, 제4 부성분 및/또는 제5 부성분이 편재하고 있어도 되고, 균일하게 존재하고 있어도 되고, 또, 그 함유 비율이 서서히 변화하는 형태이어도 된다.
- <20> 그 후, 얻어진 상기 반응 완료 원료에 유전체 자기 조성물에 포함되게 되는 나머지의 상기 제4 부성분 및 제5 부성분을 첨가하고, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 상기 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)에 대한 상기 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)의 비($M1/M2$)를 상기의 범위 내로 한다.
- <21> 상기과 같이 함으로써, 비유전율을 향상시켜, 정전 용량의 온도 특성을 양호하게 할 수 있고, 그 결과, 유전체 층을 박층화한 경우라도, 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- <22> 본 발명에 있어서, 바람직하게는, 상기 주성분의 원료와, 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를, 미리 고용(固溶)시킨다. 이와 같이 함으로써, 상기 주성분에 상기 제4 부성분 및/또는 상기 제5 부성분을 균일하게 고용시키는 것도 가능해져, 상기의 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- <23> 본 발명에 있어서, 반응이란, 고용, 코팅 등을 포함시킨 개념으로 이용하고, 주성분의 내부에 제4 부성분 및/또는 제5 부성분이 존재하는 상태를 만들어 내기 위한 방법을 포함한다.
- <24> 본 발명에 있어서는, 최종적으로 얻어지는 상기 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 상기 제4 부성분의 함유량을, 상기 주성분 100몰에 대해, R1 환산으로, 바람직하게는 0~10몰(단, 0은 포함하지 않는다)로 한다. 상기 제4 부성분의 함유량의 하한값으로서, R1 환산으로, 보다 바람직하게는, 0.1몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.2몰 이상으로 한다. 또, 상기 제4 부성분의 함유량의 상한값으로서, R1 환산으로, 보다 바람직하게는, 6몰 이하, 더욱 바람직하게는 5몰 이하로 한다.
- <25> 또, 최종적으로 얻어지는 상기 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 상기 제5 부성분의 함유량을, 상기 주성분 100몰에 대해, R2 환산으로, 바람직하게는 0~2몰(단, 0은 포함하지 않는다), 보다 바람직하게는 0~1몰(단, 0은 포함하지 않는다)로 한다.
- <26> 본 발명에 있어서는, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물에 함유되는 제4 부성분 및 제5 부성분의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 비유전율과, 정전 용량의 온도 특성을 양립할 수 있고, 또한 IR 가속 수명을 양호하게 할 수 있다. 제4 부성분의 함유량이 너무 적으면, 정전 용량의 온도 특성을 개선하는 효과가 얻어지지 않게 되고, 한편, 제4 부성분의 함유량이 너무 많으면, 소결성이 악화되는 경향이 있다. 또, 제5 부성분의 함유량이 너무 적으면, IR 및 IR 가속 수명의 개선 효과가 얻어지지 않게 되고, 한편, 제5 부성분의 함유량이 너무 많으면, 정전 용량의 온도 특성이 악화되는 경향이 있다.
- <27> 본 발명에 있어서, 상기 주성분의 원료와 미리 반응시켜 두는 상기 제4 부성분 및/또는 상기 제5 부성분을, 상기 주성분 100몰에 대해, R1 및/또는 R2 환산으로, 0~0.5몰(단, 0 및 0.5는 포함하지 않는다)로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 0~0.4몰(단, 0은 포함하지 않는다)로 한다.
- <28> 상기 주성분의 원료와 미리 반응시키는 상기 제4 부성분 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 양이 너무 많으면, 소성 후에 얻어지는 소결체의 결정입자 직경이 너무 커져 버려, 정전 용량의 온도 특성이 악화되거나 IR 가속

수명이 저하해 버리는 경향이 있다.

- <29> 본 발명에 있어서, 바람직하게는, 상기 제1 원소군을 구성하는 희토류 원소의 9배위 시의 유효 이온 반경을 r_1 로 하고, 상기 제2 원소군을 구성하는 희토류 원소의 9배위 시의 유효 이온 반경을 r_2 로 한 경우에, r_1 과 r_2 의 비(r_2/r_1)가, $1.007 < r_2/r_1 < 1.06$ 의 관계를 만족하도록, 상기 제1 원소군 및 상기 제2 원소군이 구성되어 있다.
- <30> 본 발명에 있어서, 바람직하게는, 상기 R1이, Y, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- <31> 본 발명에 있어서, 바람직하게는, 상기 R2가, Dy, Tb, Gd 및 Eu로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- <32> R1 및 R2의 9배위 시의 유효 이온 반경의 비를 상기의 범위 내로 하고, R1 및 R2를 상기의 구성으로 함으로써, 본 발명의 효과를 보다 크게 할 수 있다.
- <33> 또, 본 명세서에 기재한 유효 이온 반경은, 문헌 「R.D.Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751(1976)」에 의거하는 값이다.
- <34> 본 발명에 있어서, 바람직하게는, 상기 유전체 자기 조성물은,
- <35> MgO, CaO, BaO 및 SrO로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제1 부성분과,
- <36> SiO₂를 주로 함유하고, MO(단, M은 Mg, Ca, Ba 및 Sr로부터 선택되는 적어도 1종), Li₂O 및 B₂O₃로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제2 부성분과,
- <37> V₂O₅, MoO₃ 및 WO₃로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제3 부성분을 더 함유하고,
- <38> 상기 주성분 100몰에 대한 각 부성분의 비율을,
- <39> 제1 부성분: 0.1~5몰,
- <40> 제2 부성분: 0.1~12몰,
- <41> 제3 부성분: 0~0.3몰(단, 0은 포함하지 않는다)로 한다.
- <42> 본 발명에 있어서, 바람직하게는, 상기 유전체 자기 조성물은, MnO 및/또는 Cr₂O₃을 포함하는 제6 부성분을 더 함유하고, 상기 주성분 100몰에 대한 제6 부성분의 비율을 0.05~1.0몰로 한다.
- <43> 본 발명에 있어서는, 상기 제4 부성분 및 상기 제5 부성분과 함께, 상기 제1~ 제3 부성분(보다 바람직하게는, 또한 제6 부성분)을 함유시킴으로써, 정전 용량의 온도 특성을 향상시킬 수 있고, 특히, EIA 규격의 X7R 특성(-55~125℃, $\Delta C = \pm 15\%$ 이내)을 만족시킬 수 있다. 또, 상기 제1~제3, 제6 부성분의 첨가 시기에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 상기 제1~ 제3, 제6 부성분은, 상기 주성분의 원료와 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를, 미리 반응시킨 후의 반응 완료 원료에 첨가하는 것이 바람직하다.
- <44> 본 발명에 있어서는, 상기 주성분의 원료로서, 평균 입자 직경이 바람직하게는 0.05~0.5 μ m, 보다 바람직하게는 0.1~0.4 μ m인 원료를 사용한다. 평균 입자 직경이 상기 범위 내인 주성분의 원료를 사용함으로써, 소결 후의 유전체 입자의 평균 결정입자 직경을, 바람직하게는 0.1~0.3 μ m로 미세화할 수 있기 때문에, 비유전율의 경시변화를 저감할 수 있다.
- <45> 본 발명에 관한 유전체 자기 조성물은, 상기 중의 어느 하나에 기재한 방법으로 제조되는 유전체 자기 조성물이다.
- <46> 본 발명에 관한 전자 부품은, 상기 기재한 유전체 자기 조성물로 구성되어 있는 유전체층을 갖는다. 전자 부품으로서, 특별히 한정되지 않지만, 적층 세라믹 콘덴서, 압전 소자, 칩 인덕터, 칩 배리스터, 칩 서미스터, 칩 저항, 그 외의 표면 실장(SMD) 칩형 전자 부품이 예시된다.
- <47> 본 발명에 의하면, 9배위 시의 유효 이온 반경에 따라 희토류 원소를 R1과 R2로 나누고, R1의 산화물을 포함하는 부성분을 제4 부성분으로 하고, R2의 산화물을 포함하는 부성분을 제5 부성분으로 한다. 그리고, 상기 주성분의 원료와, 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를 미리 반응시킨다. 그 후, 반응 완료 원료에 나머지의 제4 부성분 및 제5 부성분을 첨가하고, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 상기 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)에 대한 상기 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)의 비(M1/M2)를 상기의 범위 내로 한다. 이렇게 함으로써, 높은 비유전율과 양호한 정전 용량의 온도 특성을 양립할 수 있고, 그 외의 특성(유전손실, CR값, IR 및 IR 가속 수명)도 양호한 유전체 자기 조성물 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

다.

<48> 이하, 본 발명을, 도면에 나타내는 실시형태에 의거하여 설명한다.

<49> 적층 세라믹 콘덴서(1)

<50> 도 1에 도시하는 바와 같이, 본 발명의 일 실시형태에 관한 적층 세라믹 콘덴서(1)는, 유전체층(2)과 내부 전극층(3)이 번갈아 적층된 구성의 콘덴서 소자 본체(10)를 갖는다. 이 콘덴서 소자 본체(10)의 양단부에는, 소자 본체(10)의 내부에서 번갈아 배치된 내부 전극층(3)과 각각 도통하는 한 쌍의 외부전극(4)이 형성되어 있다. 콘덴서 소자 본체(10)의 형상에 특별히 제한은 없지만, 통상, 직방체 형상이 된다. 또, 그 치수에도 특별히 제한은 없고, 용도에 따라 적당한 치수로 하면 된다.

<51> 내부 전극층(3)은, 각 단면이 콘덴서 소자 본체(10)의 대향하는 2단부의 표면에 번갈아 노출하도록 적층되어 있다. 한 쌍의 외부전극(4)은, 콘덴서 소자 본체(10)의 양단부에 형성되고, 번갈아 배치된 내부 전극층(3)의 노출 단면에 접속되어, 콘덴서 회로를 구성한다.

<52> 유전체층(2)

<53> 유전체층(2)은, 이하에 나타내는 유전체 자기 조성물을 함유한다.

<54> 본 실시형태에 있어서는, 상기 유전체 자기 조성물은, 조성식 Ba_mTiO_{2+m} 으로 나타나고, 상기 조성식 중의 m이 $0.990 < m < 1.010$ 이고, Ba와 Ti의 비가 $0.990 < Ba/Ti < 1.010$ 인 티탄산 바륨을 포함하는 주성분과, R1의 산화물(단, R1은, 9배위 시의 유효 이온 반경이 108pm 미만의 희토류 원소로 구성되는 제1 원소군으로부터 선택되는 적어도 1종)을 포함하는 제4 부성분과, R2의 산화물(단, R2는, 9배위 시의 유효 이온 반경이 108pm~113pm의 희토류 원소로 구성되는 제2 원소군으로부터 선택되는 적어도 1종)을 포함하는 제5 부성분과, 그 외의 부성분을 함유한다.

<55> 제4 부성분은, R1의 산화물을 함유하는 부성분이다. R1은, 제1 원소군에서 선택되는 적어도 1종이며, 제1 원소군에는, Y(107.5pm), Ho(107.2pm), Er(106.2pm), Tm(105.2pm), Yb(104.2pm) 및 Lu(103.2pm)가 포함된다. 이들 중에서도, Y, Yb, Er이 바람직하고, Y, Yb가 보다 바람직하다.

<56> 제4 부성분은, 정전 용량의 온도 특성을 평탄화시키는 효과가 있다. 제4 부성분의 함유량은, R1 환산으로, 0~10몰(단, 0은 포함하지 않는다)인 것이 바람직하다. 함유량의 하한값으로서, R1 환산으로, 보다 바람직하게는, 0.1몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.2몰 이상으로 한다. 또, 함유량의 상한값으로서, R1 환산으로, 보다 바람직하게는 6몰 이하, 더욱 바람직하게는 5몰 이하로 한다. 함유량이 너무 적으면, 제4 부성분의 첨가 효과가 얻어지지 않게 되고, 정전 용량의 온도 특성이 나빠져 버린다. 한편 함유량이 너무 많으면, 소결성이 악화되는 경향이 있다.

<57> 제5 부성분은, R2의 산화물을 함유하는 부성분이다. R2는, 제2 원소군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 제2 원소군에는, Dy(108.3pm), Tb(109.5pm), Gd(110.7pm) 및 Eu(112pm)가 포함된다. 이들 중에서도 Tb, Gd, Eu가 바람직하고, Tb, Gd가 보다 바람직하다.

<58> 제5 부성분은, IR, IR 가속 수명을 개선하는 효과가 있다. 제5 부성분의 함유량은, R2 환산으로, 0~2몰(단, 0은 포함하지 않는다)인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~1몰(단, 0은 포함하지 않는다), 더욱 바람직하게는 0~0.5몰(단, 0은 포함하지 않는다)이다. 함유량이 너무 적으면, IR 및 IR 수명의 개선 효과가 얻어지지 않게 되고, 한편, 함유량이 너무 많으면, 용량 온도 특성이 악화되는 경향이 있다. 또, 후에 상술하는 바와 같이, 본 실시형태의 제조 방법에 있어서는, 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를, 주성분의 원료와 미리 반응시키는 공정을 채용하고 있다.

<59> 본 실시형태에서는, 제4 부성분에 있어서의 R1의 몰수(M1)와, 제5 부성분에 있어서의 R2의 몰수(M2)의 비($M1/M2$)가, $4 < M1/M2 \leq 100$, 보다 바람직하게는 $4 < M1/M2 \leq 80$, 더욱 바람직하게는 $4 < M1/M2 \leq 40$ 이다.

<60> 본 실시형태에 있어서는, 상기 제 1 원소군을 구성하는 희토류 원소의 9배위 시의 유효 이온 반경을 r1로 하고, 상기 제 2 원소군을 구성하는 희토류 원소의 9배위 시의 유효 이온 반경을 r2로 한 경우에, r1과 r2의 비($r2/r1$)가, $1.007 < r2/r1 < 1.06$ 의 관계를 만족하도록, 상기 제1 원소군 및 상기 제2 원소군이 구성되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 바람직한 조합으로서, Y(R1) 및 Gd(R2)의 조합을 들 수 있다.

<61> 본 실시형태에 있어서는, 상기 R1의 산화물을 포함하는 제4 부성분 및 상기 R2의 산화물을 포함하는 제5 부성분

이외의 부성분으로서, 이하의 제1~제3, 제6 부성분을 더 함유하는 것이 바람직하다.

- <62> 즉, MgO, CaO, BaO 및 SrO로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제1 부성분과, SiO₂를 주로 함유하고, MO(단, M은 Mg, Ca, Ba 및 Sr로부터 선택되는 적어도 1종), Li₂O 및 B₂O₃으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제2 부성분과, V₂O₅, MoO₃ 및 WO₃으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 제3 부성분과, MnO 및/또는 Cr₂O₃을 포함하는 제6 부성분을 더 함유하는 것이 바람직하다.
- <63> 상기 주성분에 대한 상기 각 부성분의 비율은, 각 산화물 환산으로, 상기 주성분 100몰에 대해,
- <64> 제1 부성분: 0.1~5몰,
- <65> 제2 부성분: 0.1~12몰,
- <66> 제3 부성분: 0~0.3몰(단, 0은 포함하지 않는다),
- <67> 제6 부성분: 0.05~1.0몰이며, 바람직하게는,
- <68> 제1 부성분: 0.2~4몰,
- <69> 제2 부성분: 0.5~6몰,
- <70> 제3 부성분: 0~0.25몰(단, 0은 포함하지 않는다),
- <71> 제6 부성분: 0.05~0.4몰이다.
- <72> 본 실시형태에 있어서는, 유전체 자기 조성물에, R1의 산화물을 함유하는 제4 부성분 및 R2의 산화물을 함유하는 제5 부성분 이외에, 상기 제1~제3, 제6 부성분을 함유시킴으로써, 정전 용량의 온도 특성을 향상시킬 수 있고, 바람직하게는 EIA 규격의 X7R 특성(-55~125℃, ΔC=±15% 이내)을 만족시킬 수 있다.
- <73> 또, 본 명세서에서는, 주성분 및 각 부성분을 구성하는 각 산화물을 화학양론 조성으로 나타내고 있지만, 각 산화물의 산화 상태는, 화학양론 조성으로부터 벗어나는 것이어도 된다. 단, 각 부성분의 상기 비율은, 각 부성분을 구성하는 산화물에 함유되는 금속량으로부터 상기 화학양론 조성의 산화물로 환산하여 구한다.
- <74> 상기 각 부성분의 함유량의 한정 이유는 이하와 같다.
- <75> 제1 부성분(MgO, CaO, BaO 및 SrO)의 함유량이 너무 적으면, 정전 용량의 온도 변화율이 커져 버린다. 한편, 함유량이 너무 많으면, 소결성이 악화됨과 동시에, IR 가속 수명이 악화되는 경향이 있다. 또, 제1 부성분 중에 있어서의 각 산화물의 구성 비율은 임의이다.
- <76> 제2 부성분은, 주성분으로서 SiO₂를 포함하고, 또한, MO(단, M은 Mg, Ca, Ba 및 Sr로부터 선택되는 적어도 1종), Li₂O 및 B₂O₃으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 이 제2 부성분은, 주로 소결조제로서 작용한다. MO(단, M은 Mg, Ca, Ba 및 Sr로부터 선택되는 적어도 1종)는, 제1 부성분에도 포함되지만, SiO₂와의 복합 산화물로 하고, 조성식 M_xSiO_{2+x}로 나타나는 화합물로 함으로써, 융점을 낮게 할 수 있다. 그리고, 융점을 낮게 할 수 있기 때문에, 주성분에 대한 반응성을 향상시킬 수 있다. 또, 상기 MO로서, 예를 들어, BaO 및 CaO를 사용한 경우에는, 상기 복합 산화물은, 조성식(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}로 나타나는 화합물로 하는 것이 바람직하다. 조성식(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}에 있어서의 x는, 바람직하게는 0.8~1.2이며, 보다 바람직하게는 0.9~1.1이다. x가 너무 작으면, 즉 SiO₂가 너무 많으면, 주성분의 Ba_mTiO_{2+m}과 반응하여 유전체 특성을 악화시켜 버린다. 한편, x가 너무 크면, 융점이 높아져 소결성을 악화시키기 때문에, 바람직하지 않다.
- <77> 제3 부성분(V₂O₅, MoO₃ 및 WO₃)은, 쿨리 온도 이상에서의 정전 용량의 온도 특성을 평탄화하는 효과와, IR 가속 수명을 향상시키는 효과를 나타낸다. 제3 부성분의 함유량이 너무 적으면, 이러한 효과가 불충분해진다. 한편, 함유량이 너무 많으면, IR이 현저하게 저하한다. 또, 제3 부성분 중에 있어서의 각 산화물의 구성 비율은 임의이다.
- <78> 제6 부성분(MnO 및 Cr₂O₃)은, 쿨리 온도를 고온 측으로 시프트시키는 외에, 정전 용량의 온도 특성의 평탄화, 절연 저항(IR)의 향상, 파괴 전압의 향상, 소성 온도를 저하시키는 등의 효과를 갖는다.
- <79> 유전체 자기 조성물에 포함되는 유전체 입자의 평균 결정입자 직경은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는

0.1~0.3 μ m이다. 평균 결정입자 직경이 너무 작으면, 비유전율이 낮아져 버리는 경향이 있고, 너무 크면, 비유전율의 경시변화가 커져 버리는 경향이 있다. 유전체 입자의 평균 결정입자 직경은, 예를 들어, 유전체 입자의 SEM상으로부터, 유전체 입자의 형상을 구로 가정하여 평균 입자 직경을 측정하는 코드법에 의해 측정할 수 있다.

<80> 유전체층(2)의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 1층당 10 μ m 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 4.5 μ m 이하이다. 두께의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.5 μ m 정도이다.

<81> 유전체층(2)의 적층수는, 특별히 한정되지 않지만, 20 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 이상, 특히 바람직하게는 100 이상이다. 적층수의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 2000 정도이다.

<82> 내부 전극층(3)

<83> 내부 전극층(3)에 함유되는 도전재는 특별히 한정되지 않지만, 유전체층(2)의 구성 재료가 내환원성을 가지기 때문에, 비교적 염가인 비금속을 이용할 수 있다. 도전재로서 이용하는 비금속으로는, Ni 또는 Ni 합금이 바람직하다. Ni 합금으로서는, Mn, Cr, Co 및 Al로부터 선택되는 1종 이상의 원소와 Ni와의 합금이 바람직하고, 합금 중의 Ni 함유량은 95 중량% 이상인 것이 바람직하다. 또, Ni 또는 Ni 합금 중에는, P 등의 각종 미량 성분이 0.1 중량% 정도 이하 포함되어 있어도 된다. 내부 전극층(3)의 두께는 용도 등에 따라 적절히 결정하면 되는데, 통상 0.1~3 μ m, 특히 0.2~2.0 μ m 정도인 것이 바람직하다.

<84> 외부전극(4)

<85> 외부전극(4)에 함유되는 도전재는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명에서는 염가인 Ni, Cu나, 이들의 합금을 이용할 수 있다. 외부전극(4)의 두께는 용도 등에 따라 적절히 결정하면 되지만, 통상 10~50 μ m 정도인 것이 바람직하다.

<86> 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법

<87> 본 실시형태의 적층 세라믹 콘덴서는, 종래의 적층 세라믹 콘덴서와 마찬가지로, 페이스트를 이용한 통상의 인쇄법이나 시트법에 의해 그린칩을 제작하고, 이를 소성한 후, 외부 전극을 인쇄 또는 도포하여 소성함으로써 제조된다. 이하, 제조 방법에 대해 구체적으로 설명한다.

<88> 우선, 유전체층용 페이스트에 포함되는 유전체 자기 조성물 분말을 조제한다.

<89> 본 실시형태에 있어서는, 상기 유전체 자기 조성물 분말의 조제는, 다음과 같이 행한다. 우선, 상기 주성분의 원료와, 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부(유전체 자기 조성물에 함유되는 제4 부성분 및 제5 부성분 중, 일부에 상당하는 원료)를, 미리 반응, 바람직하게는 고용시켜, 반응 완료 원료를 얻는다(부성분의 전(前)첨가 공정). 이어서, 이 반응 완료 원료에, 나머지의 제4 부성분의 원료 및 제5 부성분의 원료(유전체 자기 조성물을 구성하게 되는 제4 부성분 및 제5 부성분 중, 나머지의 원료)와, 상기 제1~제3, 제6 부성분의 원료를 첨가한다(부성분의 후첨가 공정). 그 후, 필요에 따라 가소(假燒)함으로써, 유전체 자기 조성물 분말은 조제된다.

<90> 상기 주성분의 원료로서는, 상술한 Ba_mTiO_{2+m}의 분말 또는, 소성에 의해 Ba_mTiO_{2+m}이 되는 화합물의 분말을 사용할 수 있고, 주성분의 원료의 평균 입자 직경은, 바람직하게는 0.05~0.5 μ m, 보다 바람직하게는 0.1~0.4 μ m이다. 주성분의 원료의 평균 입자 직경이 너무 크면, 소결 후의 유전체 입자의 평균 결정입자 직경이 너무 커져 버려, 온도 특성이 악화되거나 절연 저항(IR)이 저하해 버리는 경향이 있다. 한편, 평균 입자 직경이 너무 작으면, 주성분 원료로의 R1 및/또는 R2의 산화물의 고용이 불균일해지는 경향이 있다. 또, 본 실시형태에 있어서, 평균 입자 직경은, 체적기준 누적 50% 직경(D50 직경)을 의미하고, 레이저 회절법 등의 광 산란을 이용한 방법에 의해 측정할 수 있다.

<91> 상기 주성분의 원료와, 미리 반응시키는 부성분의 원료로서는, 상술한 R1 또는 R2의 산화물이나, 소성에 의해 R1 또는 R2의 산화물이 되는 여러 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, R1의 산화물의 일부를 미리 반응시켜도 되고, R2의 산화물의 일부를 미리 반응시켜도 되고, 또, R1의 산화물의 일부 및 R2의 산화물의 일부를 미리 반응시켜도 된다. R1 또는 R2의 산화물이나, 소성에 의해 R1 또는 R2의 산화물이 되는 화합물로서는, 평균 입자 직경이 0.01~0.1 μ m 정도의 분말형상의 원료 또는, 이하에 예시하는 줄 형상의 원료 등을 사용할 수 있다.

<92> 줄 형상의 원료로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 수산화물 줄이나 산화물 줄 등을 들 수 있다. 또,

졸 형상의 원료의 졸 입자 직경은, 통상 1~100nm 정도이며, 용매로서는, 물, 또는, 메탄올이나 에탄올 등의 알코올류, 크실렌이나 톨루엔 등의 방향족 용매, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤류 등의 유기계 용매가 예시된다.

<93> 상기 소성에 의해 R1 또는 R2의 산화물이 되는 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, R1 또는 R2의 알콕시드, R1 또는 R2의 무기산염 등이 예시된다. R1 또는 R2의 알콕시드로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, CH₃OM, C₂H₅OM, n-C₃H₇OM, i-C₃H₇OM(M은, R1 또는 R2) 등을 들 수 있다. 또, R1 또는 R2의 무기산염으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 염화물, 질산염, 인산염, 황산염 등을 들 수 있다.

<94> 주성분의 원료와 미리 반응시키는 제4 부성분 및/또는 제5 부성분의 원료는, 상기 주성분 100몰에 대해, R1 및/또는 R2 환산으로, 0~0.5몰(단, 0 및 0.5는 포함하지 않는다)로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~0.4몰, 더욱 바람직하게는 0~0.25몰로 한다.

<95> 주성분의 원료와 미리 반응시키는 제4 부성분 및/또는 제5 부성분의 원료의 양이 너무 많으면, 소성 후에 얻어지는 소결체의 결정입자 직경이 너무 커져 버려, 정전 용량의 온도 특성이 악화되거나 IR이 저하해 버리는 경향이 있다.

<96> 상기 주성분의 원료와, 상기 제4 부성분의 원료의 일부 및/또는 상기 제5 부성분의 원료의 일부를, 미리 반응시켜 반응 완료 원료를 얻는 방법으로서, 주성분의 원료와, 상기 부성분의 원료를 용매 등을 사용해 혼합하고, 용매를 증발시켜 가소하는 방법이나, 혼합 용액에 침전제 등을 더하고, 상기 부성분을 주성분 상에 석출시켜 가소하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 가소할 때의 온도는, 바람직하게는 500~700℃ 정도이다.

<97> 이어서, 얻어진 반응 완료 원료에, 나머지의 제4 부성분 및 제5 부성분의 원료(유전체 자기 조성물을 구성하게 되는 제4 부성분 및 제5 부성분 중, 나머지의 원료)와, 상기 제1~제3, 제6 부성분의 원료를 첨가하고, 그 후, 혼합하여, 필요에 따라 가소함으로써, 유전체 자기 조성물 분말을 얻는다. 나머지의 제4 부성분 및 제5 부성분의 원료, 제1~제3, 제6 부성분의 원료로서는, 상기한 산화물이나 그 혼합물, 복합 산화물이나, 소성에 의해 상기한 산화물이나 복합 산화물이 되는 각종 화합물을 사용할 수 있다.

<98> 이어서, 얻어진 유전체 자기 조성물 분말을 이용하여, 유전체층용 페이스트를 제조한다. 유전체층용 페이스트는, 유전체 자기 조성물 분말과 유기 비히클을 혼련한 유기계의 도료이어도 되고, 수(水)계의 도료이어도 된다.

<99> 유기 비히클이란, 바인더를 유기용제 중에 용해한 것이다. 유기 비히클에 이용하는 바인더는 특별히 한정되지 않고, 에틸 셀룰로오스, 폴리비닐 부티랄 등의 통상의 각종 바인더로부터 적절히 선택하면 된다. 또, 이용하는 유기용제도 특별히 한정되지 않고, 인쇄법이나 시트법 등, 이용하는 방법에 따라, 테르피네올, 부틸 카르비톨, 아세톤, 톨루엔 등의 각종 유기용제로부터 적절히 선택하면 된다.

<100> 또, 유전체층용 페이스트를 수계의 도료로 하는 경우에는, 수용성의 바인더나 분산제 등을 물에 용해시킨 수계 비히클과, 유전체 원료를 혼련하면 된다. 수계 비히클에 이용하는 수용성 바인더는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 폴리비닐 알코올, 셀룰로오스, 수용성 아크릴 수지 등을 이용하면 된다.

<101> 내부 전극층용 페이스트는, 상기한 각종 도전성 금속이나 합금으로 이루어지는 도전재, 또는 소성 후에 상기한 도전재가 되는 각종 산화물, 유기금속 화합물, 레지네이트 등과, 상기한 유기 비히클을 혼련하여 조제한다.

<102> 외부 전극용 페이스트는, 상기한 내부 전극층용 페이스트와 동일하게 하여 조제하면 된다.

<103> 상기한 각 페이스트 중의 유기 비히클의 함유량에 특별히 제한은 없고, 통상의 함유량, 예를 들어, 바인더는 1~5 중량% 정도, 용제는 10~50 중량% 정도이면 된다. 또, 각 페이스트 중에는, 필요에 따라 각종 분산제, 가소제, 유전체, 절연체 등으로부터 선택되는 첨가물이 함유되어 있어도 된다. 이들의 총 함유량은, 10 중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

<104> 인쇄법을 이용하는 경우, 유전체층용 페이스트 및 내부 전극층용 페이스트를 PET 등의 기판 상에 적층 인쇄하고, 소정 형상으로 절단한 후, 기판으로부터 박리하여 그린칩으로 한다.

<105> 또, 시트법을 이용하는 경우, 유전체층용 페이스트를 이용하여 그린시트를 형성하고, 그 위에 내부 전극층용 페이스트를 인쇄한 후, 이들을 적층하여 그린 적층체로 하고, 소정의 사이즈로 절단하여, 그린칩으로 한다.

<106> 소성 전에, 그린칩에 탈바인더 처리를 실시한다. 탈바인더 조건으로서, 승온 속도를 바람직하게는 5~300℃/시간, 보다 바람직하게는 10~100℃/시간, 유지 온도를 바람직하게는 180~400℃, 보다 바람직하게는 200~300℃, 온도 유지 시간을 바람직하게는 0.5~24시간, 보다 바람직하게는 5~20시간으로 한다. 또, 탈바인더 분위

기는, 공기 중으로 하는 것이 바람직하다.

- <107> 이어서, 탈바인더 처리를 실시한 그린칩을 소성한다. 그린칩 소성 시의 분위기는, 내부 전극층용 페이스트 중의 도전재의 종류에 따라 적절히 결정되면 되지만, 도전재로서 Ni나 Ni 합금 등의 비금속을 이용하는 경우, 소성 분위기 중의 산소 분압은, $10^{-14} \sim 10^{-9}$ 기압으로 하는 것이 바람직하다. 산소 분압이 상기 범위 미만이면, 내부 전극층의 도전재가 이상 소결을 일으켜, 끊겨 버리는 일이 있다. 또, 산소 분압이 상기 범위를 초과하면, 내부 전극층이 산화하는 경향이 있다.
- <108> 또, 소성 시의 유지 온도는, 바람직하게는 $1000 \sim 1400^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 $1100 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 이다. 유지 온도가 상기 범위 미만이면 치밀화가 불충분해지고, 상기 범위를 초과하면, 내부 전극층의 이상 소결에 의한 전극이 끊김이나, 내부 전극층 구성 재료의 확산에 의한 용량 온도 특성의 악화, 유전체 자기 조성물의 환원이 생기기 쉬워진다.
- <109> 이 이외의 소성 조건으로는, 승온 속도를 바람직하게는 $100 \sim 900^{\circ}\text{C}/\text{시간}$, 보다 바람직하게는 $200 \sim 900^{\circ}\text{C}/\text{시간}$, 온도 유지 시간을 바람직하게는 0.5~8시간, 보다 바람직하게는 1~3시간, 냉각 속도를 바람직하게는 $50 \sim 500^{\circ}\text{C}/\text{시간}$, 보다 바람직하게는 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{시간}$ 으로 한다. 또, 소성 분위기는 환원성 분위기로 하는 것이 바람직하고, 분위기 가스로서는 예를 들어, N_2 와 H_2 의 혼합 가스를 가습하여 이용하는 것이 바람직하다.
- <110> 환원성 분위기 중에서 소성한 경우, 콘텐서 소자 본체에는 어닐을 실시하는 것이 바람직하다. 어닐은, 유전체층을 재산화하기 위한 처리이며, 이에 의해 IR 수명을 현저히 길게 할 수 있으므로, 신뢰성이 향상한다.
- <111> 어닐 분위기 중의 산소 분압은, 10^{-8} 기압 이상, 특히 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ 기압으로 하는 것이 바람직하다. 산소 분압이 상기 범위 미만이면 유전체층의 재산화가 곤란하고, 상기 범위를 초과하면 내부 전극층이 산화하는 경향이 있다.
- <112> 어닐 시의 유지 온도는, 1200°C 이하, 특히 $500 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 로 하는 것이 바람직하다. 유지 온도가 상기 범위 미만이면 유전체층의 산화가 불충분해지기 때문에, IR이 낮고, 또, IR 가속 수명이 짧아지기 쉽다. 한편, 유지 온도가 상기 범위를 초과하면, 내부 전극층이 산화하여 용량이 저하할 뿐만 아니라, 내부 전극층이 유전체 베이스와 반응해버려, 용량 온도 특성의 악화, IR의 저하, IR 가속 수명의 저하가 생기기 쉬워진다.
- <113> 그 이외의 어닐 조건으로서, 승온 속도를 바람직하게는 $100 \sim 900^{\circ}\text{C}/\text{시간}$, 보다 바람직하게는 $200 \sim 900^{\circ}\text{C}/\text{시간}$, 온도 유지 시간을 바람직하게는 0.5~12시간, 보다 바람직하게는 1~10시간, 냉각 속도를 바람직하게는 $50 \sim 600^{\circ}\text{C}/\text{시간}$, 보다 바람직하게는 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{시간}$ 으로 한다. 또, 어닐의 분위기 가스로서는, 예를 들어, 가습한 N_2 가스 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- <114> 상기한 탈바인더 처리, 소성 및 어닐에 있어서, N_2 가스나 혼합 가스 등을 가습하기 위해서는, 예를 들면 웨터(wetter) 등을 사용하면 된다. 이 경우, 수온은 $5 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 정도가 바람직하다.
- <115> 탈바인더 처리, 소성 및 어닐은, 연속하여 행해도, 독립으로 행해도 된다.
- <116> 상기와 같이 하여 얻어진 콘텐서 소자 본체에, 예를 들어 배럴 연마나 샌드 블라스트 등에 의해 단면 연마를 실시하고, 외부 전극용 페이스트를 인쇄 또는 도포하여 소성하고, 외부전극(4)을 형성한다. 외부 전극용 페이스트의 소성 조건은, 예를 들어, 가습한 N_2 와 H_2 의 혼합 가스 중에서 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 로 10분간~1시간 정도로 하는 것이 바람직하다. 그리고, 필요에 따라, 외부전극(4) 표면에 도금 등에 의해 피복층을 형성한다.
- <117> 이와 같이 하여 제조된 본 발명의 적층 세라믹 콘텐서는, 납땜 등에 의해 프린트 기관 상 등에 실장되고, 각종 전자기기 등에 사용된다.
- <118> 이상, 본 발명의 실시형태에 대해 설명했지만, 본 발명은, 상술한 실시형태에 하등 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위 내에서, 여러 가지로 개변할 수 있다.
- <119> 예를 들어, 상술한 실시형태에서는, 본 발명에 관한 전자 부품으로서 적층 세라믹 콘텐서를 예시했지만, 본 발명에 관한 전자 부품으로서, 적층 세라믹 콘텐서에 한정되지 않고, 상기 조성의 유전체 자기 조성물로 구성되어 있는 유전체층을 갖는 것이면 무엇이든 된다.
- <120> 이하, 본 발명을 더욱 상세한 실시예에 의거하여 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

- <121> 실시예 1
- <122> 우선, 주성분의 원료로서, 평균 입자 직경 $0.30\mu\text{m}$ 의 BaTiO_3 분말을 준비하고, 미리 반응시키는 원료(전첨가 원료)로서, 제4 부성분인 Y_2O_3 분말을 준비했다. 이어서, 준비한 BaTiO_3 분말과 Y_2O_3 분말의 일부를 볼밀에 의해 습식 혼합 분쇄하여 슬러리화하고, 이 슬러리를 건조 후, 가소·분쇄하여, 반응 완료 원료를 얻었다. 또, 가소 조건은, 승온 속도: $200^\circ\text{C}/\text{시간}$, 유지 온도: 500°C , 온도 유지 시간: 2시간, 분위기: 공기 중으로 했다. 또, 미리 반응시킨 Y_2O_3 량은, 주성분 100몰에 대해, Y원자 환산(본원 명세서의 실시예, 비교예 및 참고예에 있어서, 이하 동일)으로, 0.02몰로 했다. 즉, Y_2O_3 환산으로는, 0.01몰로 했다.
- <123> 이어서, 얻어진 반응 완료 원료에 첨가하는 원료(후첨가 원료)로서, Y_2O_3 (제4 부성분) 및 Gd_2O_3 (제5 부성분)를 사용하고, Y_2O_3 의 첨가량을, Y원자 환산으로 0.58몰(Y_2O_3 환산의 첨가량은 0.29몰), Gd_2O_3 의 첨가량을, Gd원자 환산으로 0.06몰(Gd_2O_3 환산의 첨가량은 0.03몰)로 했다. 또, 얻어진 반응 완료 원료에 첨가하는 제1~3, 6 부성분의 원료 및 각 부성분의 첨가량은, 이하대로 했다. 즉, MgO (제1 부성분)을 1.0몰, $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ (제2 부성분)를 0.875몰, V_2O_5 (제3 부성분)를 0.044몰, MnO (제6 부성분)를 0.1몰로 했다. 상기의 부성분의 원료를 첨가한 반응 완료 원료를 볼밀에 의해 습식 혼합 분쇄하여 슬러리화하고, 이 슬러리를 건조 후, 가소·분쇄함으로써 유전체 자기 조성물 분말을 얻었다. 또, 각 부성분의 첨가량은, 주성분 100몰에 대한, 각 산화물 환산으로의 첨가량이다(단, Y_2O_3 는, Y원자 환산의 첨가량으로 하고, Gd_2O_3 은, Gd원자 환산의 첨가량으로 했다).
- <124> 또, 실시예 1에 있어서, 미리 반응시킨(전첨가) Y_2O_3 량 및 반응 완료 원료에 첨가한(후첨가) Y_2O_3 량의 합계량은, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물에 함유되는 Y_2O_3 량이 되고, 반응 완료 원료에 첨가한 Gd_2O_3 량은, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물에 함유되는 Gd_2O_3 량이 된다. 즉, 실시예 1에 있어서, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)(전첨가 0.02몰+후첨가 0.58몰=0.6몰)와, 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)(0.06몰)의 비(M1/M2)는, 10이다.
- <125> 상기에서 얻어진 유전체 자기 조성물 분말 100 중량부와, 아크릴 수지 4.8 중량부와, 아세트산 에틸 100 중량부와, 미네랄 스피릿 6 중량부와, 톨루엔 4 중량부를 볼밀로 혼합하여 페이스트화하여, 유전체충용 페이스트를 얻었다.
- <126> 다음으로, Ni입자 44.6 중량부와, 테르피네올 52 중량부와, 에틸 셀룰로오스 3 중량부와, 벤조 트리아졸 0.4 중량부를, 3개의 물에 의해 혼련하고, 슬러리화하여 내부 전극충용 페이스트를 얻었다.
- <127> 이들 페이스트를 이용하여 이하와 같이 하여, 도 1에 나타나는 적층 세라믹 칩 콘텐서(1)를 제조했다.
- <128> 우선, 얻어진 유전체충용 페이스트를 이용하여 PET 필름 상에 그린시트를 형성했다. 그 위에 내부 전극용 페이스트를 인쇄한 후, PET 필름으로부터 시트를 박리했다. 이어서, 이들의 그린시트와 보호용 그린시트(내부 전극충용 페이스트를 인쇄하지 않은 것)를 적층, 압착하여, 그린 적층체를 얻었다. 이어서, 그린 적층체를 소정 사이즈로 절단하여 그린칩으로 하고, 탈바인더 처리, 소성 및 어닐을 하기 조건으로 행하여, 적층 세라믹 소성체를 얻었다.
- <129> 탈바인더 처리 조건은, 승온 속도: $32.5^\circ\text{C}/\text{시간}$, 유지 온도: 260°C , 온도 유지 시간: 8시간, 분위기: 공기 중으로 했다.
- <130> 소성 조건은, 승온 속도: $200^\circ\text{C}/\text{시간}$, 유지 온도: $1260\sim 1280^\circ\text{C}$, 온도 유지 시간: 2시간, 냉각 속도: $200^\circ\text{C}/\text{시간}$, 분위기 가스: 가습한 N_2+H_2 혼합 가스(산소 분압: 10^{-12} 기압)로 했다.
- <131> 어닐 조건은, 승온 속도: $200^\circ\text{C}/\text{시간}$, 유지 온도: 1050°C , 온도 유지 시간: 2시간, 냉각 속도: $200^\circ\text{C}/\text{시간}$, 분위기 가스: 가습한 N_2 가스(산소 분압: 10^{-5} 기압)로 했다.
- <132> 또, 소성 및 어닐 시의 분위기 가스의 가습에는, 수온을 20°C 로 한 웨터를 이용했다.
- <133> 이어서, 얻어진 적층 세라믹 소성체의 단면을 샌드 블라스터로 연마한 후, 외부 전극으로서 In-Ga 합금을 도포하고, 도 1에 나타내는 실시예 1의 적층 세라믹 콘텐서의 시료를 얻었다.

- <134> 얻어진 콘텐서 시료의 사이즈는, $3.2\text{mm} \times 1.6\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ 이며, 내부 전극층에 끼워진 유전체층의 수는 4로 하고, 1층당 유전체층의 두께(층간 두께)는 $3.5\mu\text{m}$, 내부 전극층의 두께는 $1.2\mu\text{m}$ 로 했다. 이어서, 얻어진 콘텐서 시료에 대해, 이하에 나타내는 방법에 의해, 유전체 입자의 평균 결정입자 직경, 비유전율(ϵ), 유전손실($\tan \delta$), 절연저항(IR), CR값, 정전 용량의 온도 특성 및 IR 가속 수명의 평가를 행했다. 또, BaTiO_3 와 Y_2O_3 을 반응시킨 상기 반응 완료 원료에 대해, XPS 측정을 행한 결과, Ba, Ti, Y의 각 원소가, 입자 내부에 균일하게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- <135> 유전체 입자의 평균 결정입자 직경
- <136> 유전체 입자의 평균 결정입자 직경의 측정 방법으로서, 우선, 얻어진 콘텐서 시료를 내부 전극에 수직인 면에서 절단하고, 그 절단면을 연마했다. 그리고, 그 연마면에 케미컬 에칭 또는 서멀(thermal) 에칭을 실시하고, 그 후, 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 관찰을 행하고, 코드법에 의해 유전체 입자의 형상을 구(球)라고 가정하여 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <137> 비유전율(ϵ)
- <138> 콘텐서 시료에 대해, 기준 온도 20°C 에 있어서, 디지털 LCR 미터(요코가와 전기(주)제 YHP4274A)로, 주파수 120Hz , 입력 신호 레벨(측정 전압) $0.5\text{Vrms}/\mu\text{m}$ 의 조건 하에서, 정전 용량(C)을 측정했다. 그리고, 얻어진 정전 용량, 적층 세라믹 콘텐서의 유전체 두께 및 내부 전극끼리의 중복 면적으로부터, 비유전율(단위없음)을 산출했다. 비유전율은, 높을수록 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <139> 유전손실($\tan \delta$)
- <140> 콘텐서 시료에 대해, 기준 온도 20°C 에 있어서, 디지털 LCR 미터(요코가와 전기(주)제 YHP4274A)로, 주파수 120Hz , 입력 신호 레벨(측정 전압) $0.5\text{Vrms}/\mu\text{m}$ 의 조건 하에서, 유전손실($\tan \delta$)을 측정했다. 유전손실은, 작을수록 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <141> 절연저항(IR)
- <142> 콘텐서 시료에 대해, 절연 저항계(아드반테스트사제 R8340A)를 이용하여, 20°C 에 있어서 $4\text{V}/\mu\text{m}$ 의 직류 전압을, 콘텐서 시료에 1분간 인가한 후의 절연저항(IR)을 측정했다. 절연저항(IR)은, 클수록 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <143> CR값
- <144> CR값은, 상기에서 측정한 정전 용량(C)(단위는 μF)과, 절연저항(IR)(단위는 $\text{M}\Omega$)의 곱을 구함으로써 측정했다. CR값은, 클수록 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <145> 정전 용량의 온도 특성
- <146> 콘텐서 시료에 대해, $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ 에 있어서의 정전 용량을 측정하고, 정전 용량의 변화율(ΔC)을 산출하고, EIA 규격의 X7R 특성을 만족하는지의 여부에 대해 평가했다. 즉, $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ 에 있어서, 변화율(ΔC)이, $\pm 15\%$ 이내 인지의 여부를 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또, 표 1 중, X7R 특성을 만족한 시료는 「Good」으로 하고, 만족하지 않았던 시료는 「NG」로 했다.
- <147> IR 가속 수명
- <148> 콘텐서 시료에 대해, 180°C 에서 $12\text{V}/\mu\text{m}$ 의 전계 하에서 가속 시험을 행하고, 절연저항(IR)이 $10^8 \Omega$ 이하가 될 때까지의 시간(단위는 시간)을 산출했다. IR 가속 수명은, 길수록 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <149> 실시에 2~4, 비교예 1 및 2, 참고예 1
- <150> 주성분 원료와 미리 반응시키는 Y_2O_3 (제4 부성분)의 양 및 반응 완료 원료에 첨가하는 Y_2O_3 (제4 부성분)의 양을, Y원자 환산으로, 표 1에 나타내는 양으로 한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 2~4, 비교예 1 및 2, 참고예 1의 콘텐서 시료를 얻었다. 즉, 비교예 1에서는, 주성분 원료와, Y_2O_3 을 미리 반응시키지 않고, 직접, 주성분 원료와 제1~제6 부성분의 원료를 혼합했다. 또, 비교예 2에서는, 주성분 원료와, 미리 반응시키는 Y_2O_3 의 양을, Y원자 환산으로, 0.60몰(Y_2O_3 환산으로는 0.30몰)로 하여 반응 완료 원료를 얻고, 얻어진 반응 완료 원료에 대해, 제4 부성분(Y_2O_3)을 첨가하는 일 없이, 제1~3, 5, 6 부성분만을 첨가했다. 즉, 비교예 2에서는, 미

리 반응시키는 원료를, 제4 부성분의 일부가 아닌 전부로 했다. 얻어진 실시예 2~4, 비교예 1 및 2, 참고예 1의 콘텐츠서 시료에 대해, 실시예 1과 동일한 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

【표 1】

	부성분					소결체 결정 입자 직경 [μm]	비유전율 ϵ	$\tan \delta$ [%]	IR [$\Omega \cdot \text{m}$]	CR급 [$\mu\text{F} \cdot \text{M}\Omega$]	X7R 특성	IR 수명 [h]
	전첨가		후첨가		R1과 R2의 물비							
	제4(R1) Y [mol]	제4(R1) Y [mol]	제5(R2) Gd [mol]	M1/M2								
비교예 1	0	0.60	0.06	0.06	10	2650	3.9	1.0E+11	2340	×		6
실시예 1	0.02	0.58	0.06	0.06	10	3400	7.3	1.2E+11	3610	○		12
실시예 2	0.05	0.55	0.06	0.06	10	4100	9.6	1.3E+11	4790	○		17
실시예 3	0.10	0.50	0.06	0.06	10	4300	9.7	1.5E+11	5710	○		25
실시예 4	0.25	0.35	0.06	0.06	10	4320	10.0	1.4E+11	5350	○		20
참고예 1	0.50	0.10	0.06	0.06	10	3630	11.5	8.5E+10	2730	×		16
비교예 2	0.60	0	0.06	0.06	10	5200	15.2	8.8E+09	405	×		6

주성분(BaTiO₃)100mol에 대해,

제1 부성분: MgO 1.0mol

제2 부성분: (Ba, Ca)SiO₃ 0.875mol

제3 부성분: V₂O₅ 0.044mol

제6 부성분: MnO 0.1mol

주성분의 원료의 평균 입자 직경: 0.30 μm

유전체층의 1층당 두께 (층간 두께) = 3.5 μm

표준, 「mE+n」은 「m $\times 10^{+n}$ 」을 의미한다.

평가 1

표 1로부터, 주성분과 미리 반응시키는 제4 부성분(Y₂O₃)의 양을, Y원자 환산으로의 본 발명의 바람직한 범위 내로 하고, 그 후, 얻어진 반응 완료 원료에 나머지의 제4 부성분(Y₂O₃) 및 제5 부성분(Gd₂O₃)을 첨가한 실시예 1~4의 콘텐츠서 시료에 있어서는, 모두 비유전율이 높고, 정전 용량의 온도 특성이 양호하고, 또한, 그 외의 전기 특성(유전손실($\tan \delta$), 절연저항(IR), CR값 및 IR 가속 수명)도 양호해지는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 주성분과 Y₂O₃을 미리 반응시키지 않았던 비교예 1에서는, 비유전율이 2650으로 낮아져 버려, 소형·대용량화로의 대응이 곤란하다는 것을 확인할 수 있었다. 또, 비교예 1은, 일본국 특허 공개 2005-29423호 공보의 실시예의 시료에 상당한다.

또, 주성분과 미리 반응시키는 Y₂O₃의 양을, Y원자 환산으로, 0.60몰(Y₂O₃ 환산으로는 0.30몰)로 하고, 그 후, 얻어진 반응 완료 원료에는, Y₂O₃을 첨가하지 않았던 비교예 2에서는, 소결 후의 유전체 입자의 평균 결정입자

직경이 $0.48\mu\text{m}$ 로 커져 버려, 유전손실, IR, CR값, 정전 용량의 온도 특성 및 IR 가속 수명이 나빠지는 것을 확인할 수 있었다.

<156> 또 주성분과 미리 반응시키는 Y_2O_3 의 양을, Y원자 환산으로의 본 발명의 바람직한 범위 외인 0.50몰로 한 참고예 1에서는, IR, CR값 및 정전 용량의 온도 특성이 나빠지는 결과가 되었다.

<157> 이상의 결과로부터, 실시예 1~4와 비교예 1 및 2를 비교하면, 주성분과 제4 부성분(Y_2O_3)의 일부를 미리 반응시킴으로써, 그 외의 전기 특성(유전손실($\tan \delta$), 절연저항(IR), CR값 및 IR 가속 수명)을 양호하게 유지하면서, 높은 비유전율 및 양호한 정전 용량의 온도 특성을 실현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 또, 실시예 1~4와 참고예 1을 비교하면, 주성분과 제4 부성분(Y_2O_3)의 일부를 미리 반응시키고, 반응 완료 원료를 제조할 때에는, 제4 부성분(Y_2O_3)의 양을, Y원자 환산으로, 상술한 본 발명의 바람직한 범위 내로 하는 것이 바람직한 것을 확인할 수 있었다.

<158> 실시예 5~8, 비교예 3, 참고예 2

<159> 주성분 원료와 미리 반응시키는 원료로서, Y_2O_3 (제4 부성분) 대신에 Yb_2O_3 (제4 부성분)을 사용하고, 주성분 원료와 미리 반응시키는 Yb_2O_3 (제4 부성분)의 양 및 반응 완료 원료에 첨가하는 Y_2O_3 (제4 부성분)의 양을, R1 환산으로, 표 2에 나타내는 양으로 한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 5~8, 비교예 3, 참고예 2의 콘텐서 시료를 얻었다.

<160> 또, 표 2에 있어서, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)와, 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)의 비(M1/M2)는, 10이었다. 얻어진 각 콘텐서 시료에 대해, 실시예 1과 동일한 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또, Yb_2O_3 의 첨가량은, Y_2O_3 과 마찬가지로, Yb 원자 환산으로 나타냈다.

【표 2】

	부성분					소결체 결정 입자 직경 [μm]	비유전율 ϵ	$\tan \delta$ [%]	IR [$\Omega \cdot \text{m}$]	CR급 [$\mu\text{F} \cdot \text{M}\Omega$]	X7R 특성	IR 수명 [h]
	전첨가		후첨가		R1과 R2의 몰비							
	제4(R1) Yb [mol]	제4(R1) Y [mol]	제5(R2) Gd [mol]	M1/M2								
실시예 5	0.02	0.58	0.06	10	0.38	3620	7.3	1.2E+11	3850	○	7	
실시예 6	0.05	0.55	0.06	10	0.36	4350	9.6	1.3E+11	5000	○	14	
실시예 7	0.10	0.50	0.06	10	0.35	4210	9.7	1.5E+11	5590	○	14	
실시예 8	0.25	0.35	0.06	10	0.35	4070	10.0	1.4E+11	5050	○	21	
참고예 2	0.50	0.10	0.06	10	0.35	3760	11.5	8.5E+10	2830	×	10	
비교예 3	0.60	0	0.06	10	0.52	4820	16.2	7.9E+09	340	×	3	

주성분(BaTiO_3)100mol에 대해,

제1 부성분: MgO 1.0mol

제2 부성분: (Ba , Ca) SiO_3 0.875mol

제3 부성분: V_2O_5 0.044mol

제6 부성분: MnO 0.1mol

주성분의 원료의 평균 입자 직경: $0.30\mu\text{m}$

유전체층의 1층당 두께 (층간 두께) = $3.5\mu\text{m}$

표준, 「 $m\text{E}+n$ 」은 「 $m \times 10^{+n}$ 」을 의미한다.

<161>

<162>

평가 2

<163>

표 2로부터, 주성분 원료와 미리 반응시키는 부성분 원료로서, Y_2O_3 (제4 부성분) 대신에 Yb_2O_3 (제4 부성분)을 사용했을 경우에 있어서도, 동일한 경향인 것을 확인할 수 있었다.

<164>

실시예 9a~9e, 비교예 4, 5

<165>

주성분 원료와 미리 반응시키는 부성분의 원료로서, Y_2O_3 (제4 부성분) 대신에 Tb_2O_3 (제5 부성분)을 사용하고, 주성분 원료와 미리 반응시키는 Tb_2O_3 (제5 부성분)의 양 및 반응 완료 원료에 첨가하는 Y_2O_3 (제4 부성분)의 양을, R1 및 R2 환산으로, 표 3에 나타내는 양으로 한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 실시예 9a~9e, 비교예 4 및 5의 콘텐서 시료를 얻었다.

<166>

또, 표 3에 있어서, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)와, 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)의 비(M1/M2)는, 실시예 9a~9e가 본 발명의 범위 내이고, 비교예 4 및 5에 있어서는, 본 발명의 범위외로 했다. 얻어진 각 콘텐서 시료에 대해, 실시예 1과 동일한 평가를 행했다. 결과를 표 3에

나타낸다. 또, Tb₂O₃의 첨가량은, Y₂O₃과 마찬가지로, Tb 원자 환산으로 나타냈다.

【표 3】

	부성분						소결체 결정 입자 직경 [μm]	비유전율 ε	tan δ [%]	IR [Ω·m]	CR급 [μF·MΩ]	X7R 특성	IR 수명 [h]
	전첨가		후첨가		R1과 R2의 물비								
	제5(R2)	Tb [mol]	제4(R1)	Y [mol]	제5(R2)	Gd [mol]							
					M1/M2								
		0.02	0.02	1.50	0.02	37.5	0.31	3900	6.9	1.3E+11	4490	○	92
실시예 9a		0.02	0.02	1.00	0.02	25.0	0.32	4330	7.4	1.2E+11	4600	○	53
실시예 9b		0.02	0.02	0.58	0.02	14.5	0.34	4750	8.3	1.4E+11	5880	○	12
실시예 9c		0.02	0.02	0.58	0.06	7.3	0.35	4600	8.4	1.4E+11	5700	○	13
실시예 9d		0.05	0.05	0.55	0.06	5.0	0.36	4250	10.0	1.4E+11	5270	○	15
실시예 9e		0.50	0.10	0.06	0.06	0.2	0.34	4500	11.2	8.9E+10	3540	×	12
비교예 4		0.60	0	0.06	0.06	0	0.57	5200	17.0	8.0E+09	3680	×	8

주성분(BaTiO₃)100mol에 대해,

제1 부성분: MgO 1.0mol

제2 부성분: (Ba, Ca)SiO₃ 0.875mol

제3 부성분: V₂O₅ 0.044mol

제6 부성분: MnO 0.1mol

주성분의 원료의 평균 입자 직경: 0.30 μm

유전체종의 1종당 두께 (총간 두께) = 3.5 μm

표중, 「mE+n」은 「m×10⁺ⁿ」을 의미한다.

평가 3

표 3으로부터, 다음을 확인할 수 있다. 즉, 주성분 원료와 미리 반응시키는 원료로서, Y₂O₃(제4 부성분) 대신에 Tb₂O₃(제5 부성분)을 사용한 경우라도, 동일한 경향인 것을 확인할 수 있다.

실시예 13~15

반응 완료 원료에 첨가하는 제5 부성분의 원료로서, Gd₂O₃ 대신에 Dy₂O₃(실시예 13), Tb₂O₃(실시예 14), Eu₂O₃(실시예 15)를 사용하고, 이들의 첨가량을, R2 환산으로, 표 4에 나타내는 양으로 한 이외는, 실시예 2와 동일하게 하여, 실시예 13~15의 콘텐서 시료를 얻었다. 실시예 13~15의 모든 경우에 있어서, 미리 반응시키는 부성분으로서 Y₂O₃(제4 부성분)을 사용했다.

또, 표 4에 있어서, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)와, 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)의 비(M1/M2)는, 10이었다. 얻어진 각 콘텐서 시료에 대해, 실시예 1과 동일한 평가

를 행했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또, Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Eu_2O_3 의 첨가량은, 각각의 원자 환산으로 나타낸다.

【표 4】

	부성분					소결체 결정 입자 직경 [μm]	비유전율 ε	tan δ [%]	IR [Ω·m]	CR 급 [μF·MΩ]	X7R 특성	IR 수명 [h]
	전첨가		후첨가		R1과 R2의 몰비							
	제4(R1) Y	제4(R1) Y	제5(R2) R2	제5(R2) R2								
	Y	Y	Y	R2	M1/M2							
실시예 2	0.05	0.55	Gd:0.06	10	0.35	4100	9.6	1.3E+11	4790	○	17	
실시예 13	0.05	0.55	Dy:0.06	10	0.36	4050	9.4	1.4E+11	5020	○	15	
실시예 14	0.05	0.55	Tb:0.06	10	0.34	4180	9.7	1.5E+11	5550	○	18	
실시예 15	0.05	0.55	Eu:0.06	10	0.35	4200	9.5	1.3E+11	4830	○	17	

주성분($BaTiO_3$)100mol에 대해,

제1 부성분: MgO 1.0mol

제2 부성분: $(Ba, Ca)SiO_3$ 0.875mol

제3 부성분: V_2O_5 0.044mol

제6 부성분: MnO 0.1mol

주성분의 원료의 평균 입자 직경: $0.30 \mu m$

유전체층의 1층당 두께 (층간 두께) = $3.5 \mu m$

표중, 「 $mE+n$ 」은 「 $m \times 10^{+n}$ 」을 의미한다.

평가 4

표 4로부터, 반응 완료 원료에 첨가하는 제5 부성분의 원료로서, Gd_2O_3 대신에, 상기의 희토류 산화물을 사용한 경우에 있어서도, Gd_2O_3 의 경우와 동일한 결과가 얻어졌다.

실시예 16~19, 비교예 6~9

본 실시예에 있어서는, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 제5 부성분을 함유시킨 경우의 본 발명의 효과를 검토했다. 또, 주성분의 원료의 평균 입자 직경 및 각 부성분의 첨가량을 바꾸었을 경우에 있어서의 본 발명의 효과도 검토했다.

즉, 실시예 16~19에서는, 주성분의 원료와 미리 반응시키는 원료로서, Y_2O_3 (제4 부성분)을 사용하고, 반응 완료 원료에 첨가하는 원료로서, Y_2O_3 (제4 부성분) 및 Eu_2O_3 (제5 부성분)을 사용했다. 또, 비교예 6~9에서는, 반응

완료 원료에 첨가하는 원료로서, Y_2O_3 (제4 부성분)을 사용했다. 제4 부성분 및 제5 부성분의 첨가량은, R1 및 R2 환산으로, 표 5에 나타내는 양으로 했다.

<179> 또, 주성분의 원료로서는, 평균 입자 직경이 $0.35\mu m$ 인 $BaTiO_3$ 을 사용하고, 제1~3, 6 부성분의 첨가량은, 이하에 나타내는 대로 했다. 즉, MgO (제1 부성분)를 1.2몰, $(Ba, Ca)SiO_3$ (제2 부성분)을 0.875몰, V_2O_5 (제3 부성분)를 0.033몰, MnO (제6 부성분)를 0.1몰로 했다.

<180> 상기의 주성분 및 제1~6 부성분의 원료를 사용하여, 실시예 1과 동일한 처리를 행하여, 유전체 자기 조성물 분말을 제작하고, 또한 실시예 16~19, 비교예 6~9의 콘텐서 시료를 얻었다.

<181> 또, 표 5에 있어서, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)와, 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)의 비(M1/M2)는, 13.3이었다. 얻어진 각 콘텐서 시료에 대해, 실시예 1과 동일한 평가를 행했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

【표 5】

	부성분						소결체 결정 입자 직경 [μm]	비유전율 ε	tan δ [%]	IR [Ω·m]	CR 값 [μF·MΩ]	X7R 특성	IR 수명 [h]
	전첨가		후첨가		R1과 R2의 몰비								
	제4(R1)	Y	제4(R1)	Y	제5(R2)	Eu							
	Y	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	M1/M2							
실시예 16	0.04	0.76	0.06	0.06	13.3	0.31	4050	6.7	1.1E+11	3940	○	2.5	
비교예 6	0.04	0.76	0	0	—	0.30	4000	6.8	1.2E+11	4250	○	1.1	
실시예 17	0.10	0.70	0.06	0.06	13.3	0.31	4900	8.0	1.3E+11	5640	○	3.8	
비교예 7	0.10	0.70	0	0	—	0.31	4800	8.2	1.2E+11	5270	○	1.6	
실시예 18	0.20	0.60	0.06	0.06	13.3	0.32	4950	11.7	1.3E+11	5700	○	1.8	
비교예 8	0.20	0.60	0	0	—	0.31	4928	11.7	1.2E+11	5240	○	0.8	
실시예 19	0.30	0.50	0.06	0.06	13.3	0.34	4710	10.1	1.0E+11	4710	○	1.0	
비교예 9	0.30	0.50	0	0	—	0.35	4600	10.0	1.2E+11	4890	○	0.16	

주성분($BaTiO_3$)100mol에 대해,

제1 부성분: MgO 1.2mol

제2 부성분: $(Ba, Ca)SiO_3$ 0.875mol

제3 부성분: V_2O_5 0.033mol

제6 부성분: MnO 0.1mol

주성분의 원료의 평균 입자 직경: $0.35\mu m$

유전체층의 1층당 두께 (총 2층) = $3.5\mu m$

표준: $[mE+n]$ 은 $[m \times 10^{+n}]$ 을 의미한다.

평가 5

- <184> 표 5로부터, 다음의 결과를 확인할 수 있다. 즉, 실시예 16~19와, 비교예 6~9를, 각각 비교함으로써, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 제5 부성분을 함유시키지 않는 경우에는, 비유전율 및 IR 가속 수명이 악화되는 것을 확인할 수 있다. 또, 실시예 16~19로부터, 주성분의 원료의 평균 입자 직경을 바꾸고, 부성분의 조성을 바꾼 경우라도, 양호한 결과가 얻어지는 것을 확인할 수 있다.
- <185> 실시예 20~24, 비교예 10, 11
- <186> 본 실시예에 있어서는, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 제4 부성분 및 제5 부성분의 함유량을 변화시킴으로써, 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)와, 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)의 비(M1/M2)를 변화시킨 경우의 본 발명의 효과를 검토했다. 또, 각 부성분의 첨가량을 바꾼 경우에 있어서의 본 발명의 효과도 검토했다.
- <187> 즉, 주성분의 원료와 미리 반응시키는 원료로서, Y_2O_3 (제4 부성분)을 사용하고, 반응 완료 원료에 첨가하는 원료로서, Y_2O_3 (제4 부성분) 및 Gd_2O_3 (제5 부성분)을 사용했다. 제4 부성분 및 제5 부성분의 첨가량은, R1 및 R2 환산으로, 표 6에 나타내는 양으로 했다. 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)와, 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)의 비(M1/M2)는, 비교예 10 및 11에 있어서는 본 발명의 범위 외이고, 실시예 20~24에 있어서는 본 발명의 범위 내이었다.
- <188> 또, 제1~3, 6 부성분의 첨가량은, 이하에 나타내는 대로 했다. 즉, MgO (제1 부성분)를 0.75몰, $(Ba, Ca)SiO_3$ (제2 부성분)을 0.875몰, V_2O_5 (제3 부성분)를 0.074몰, MnO (제6 부성분)를 0.1몰로 했다.
- <189> 상기의 주성분 및 제1~6 부성분의 원료를 사용하여, 실시예 1과 동일한 처리를 행하여, 유전체 자기 조성물 분말을 제작하고, 또 실시예 20~24, 비교예 10, 11의 콘텐서 시료를 얻었다. 얻어진 각 콘텐서 시료에 대해, 실시예 1과 동일한 평가를 행했다. 결과를 표 6에 나타낸다.

【표 6】

	부성분					소결체 결정 입자 직경 [μm]	비유전율 ϵ	$\tan\delta$ [%]	IR [$\Omega\cdot\text{m}$]	CR급 [$\mu\text{F}\cdot\text{M}\Omega$]	X7R 특성	IR 수명 [h]
	전첨가		후첨가		R1과 R2의 몰비							
	제4(R1) Y [mol]	제4(R1) Y [mol]	제5(R2) Gd [mol]	제5(R2) Gd [mol]								
비교예 10	0.05	0.05	0.55	0	—	0.35	3350	6.5	6.2E+10	1840	○	52
비교예 11	0.05	0.05	0.55	0.21	2.9	0.32	3370	6.2	6.1E+10	1820	○	74
실시예 20	0.05	0.05	0.55	0.14	4.3	0.33	3560	7.0	6.4E+10	2020	○	129
실시예 21	0.05	0.05	0.55	0.07	8.6	0.35	3600	6.9	6.3E+10	2000	○	110
실시예 22	0.05	0.05	0.55	0.035	17.1	0.34	3490	6.6	6.3E+10	1950	○	85
실시예 23	0.05	0.05	1.00	0.035	30	0.29	3350	5.1	6.1E+10	1810	○	153
실시예 24	0.05	0.05	2.00	0.035	58.6	0.26	2920	3.8	6.0E+10	1550	○	242

주성분: $(\text{BaTiO}_3)100\text{mol}$ 에 대해,

제1 부성분: MgO 0.75mol

제2 부성분: $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ 0.875mol

제3 부성분: V_2O_5 0.074mol

제6 부성분: MnO 0.1mol

주성분의 원료의 평균 입자 직경: $0.30\mu\text{m}$
유전체층의 1층당 두께 (총 2층) = $3.5\mu\text{m}$
표준, 「 $m\text{E}+n$ 」은 「 $m \times 10^{+n}$ 」을 의미한다.

평가 6

표 6으로부터, 다음을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 20~24와, 비교예 10, 11을 비교함으로써, 최종적으로 얻어지는 유전체 자기 조성물 중에 있어서의 제4 부성분의 R1의 몰수(M1)와, 제5 부성분의 R2의 몰수(M2)의 비(M1/M2)가, 본 발명의 범위를 벗어난 경우에는, 높은 비유전율 및 양호한 IR 가속 수명을 실현할 수 없는 것을 확인할 수 있다. 또, 실시예 20~24로부터, 부성분의 조성을 바꾼 경우라도, 양호한 결과를 얻어지는 것을 확인할 수 있다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 유전체층을 박층화한 경우라도, 높은 비유전율과 양호한 정전 용량의 온도 특성이 얻어지고, 신뢰성을 향상시킬 수 있는 유전체 자기 조성물 및 그 제조 방법을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 또한 이러한 유전체 자기 조성물로 구성되어 있는 유전체층을 갖는 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자 부품을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 관한 적층 세라믹 콘덴서의 단면도이다

도면

도면1

