



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. H01G 4/12 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년04월11일 10-0706687 2007년04월05일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2004-0084859 2004년10월22일 2004년10월22일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0039654 2005년04월29일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00365087 2003년10월24일 일본(JP)

(73) 특허권자 티디케이가부시기가이샤
 일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13반 1코

(72) 발명자 우메다유지
 일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13반 1코티디케이 가부시기가이샤
 내

 사토아키라
 일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1쵸메 13반 1코티디케이 가부시기가이샤
 내

(74) 대리인 한양특허법인

(56) 선행기술조사문헌
 JP09035985 A JP10223471 A
 JP2003277136 A
 * 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 신창우

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 적층 세라믹 콘덴서

(57) 요약

내부 전극층과 유전체층을 갖는 적층 세라믹 콘덴서에 있어서, 상기 유전체층의 두께가 2.0 μ m 이하이고, 상기 유전체층의 두께를, 상기 유전체층을 구성하는 유전체 입자의 평균 입경으로 나눔으로써 구해지는 유전체층의 1층당의 평균 입자수가, 3이상, 6이하인 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

내부 전극층과 유전체층을 갖는 적층 세라믹 콘덴서에 있어서,

상기 유전체층이, 티탄산 바륨을 포함하는 주성분과,

부성분으로서, 상기 주성분 100몰에 대해서, Mg의 산화물을 MgO 환산으로 0.1~3몰, Mn의 산화물을 MnO 환산으로 0몰보다 많고 0.5몰 이하, V의 산화물을 V₂O₅ 환산으로 0몰보다 많고 0.5몰 이하, Y의 산화물을 Y₂O₃ 환산으로 0몰보다 많고 5몰 이하, Si의 산화물을 SiO₂ 환산으로 2~12몰, Ba 및 Ca의 산화물을 (BaO+ CaO) 환산으로 2~12몰 함유하고,

상기 유전체층의 두께가 2.0 μ m 이하이고, 상기 유전체층이, 비표면적이 3m²/g 이상, 10m²/g 이하인 티탄산 바륨 분말을 원료로 하여 제조되며, 상기 유전체층의 두께를 상기 유전체층을 구성하는 유전체 입자의 평균 입경으로 나눔으로써 구해지는 유전체층의 1층당의 평균 입자수가, 3 이상, 6 이하인 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 유전체층이, Mg의 산화물을 MgO 환산으로 0.1~0.5몰 함유하는 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 유전체층이, Mg의 산화물을 MgO 환산으로 0.1~0.3몰 함유하는 적층 세라믹 콘덴서.

청구항 6.

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 소형 대용량화 대응의 적층 세라믹 콘덴서에 관한 것이다.

전자 부품의 일례인 적층 세라믹 콘덴서는, 예를 들면, 소정의 유전체 자기 조성물로 이루어지는 세라믹 그린시트에, 소정 패턴의 내부 전극을 인쇄하고, 그것들을 다수장 교대로 포개어, 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, 종래에서는 백금이나 팔라듐 등의 고가의 귀금속을 어쩔 수 없이 이용하고 있었다.

그러나, 최근에는 니켈이나 구리 등의 저렴한 비금속(卑金屬)을 이용할 수 있는 유전체 자기 조성물이 개발되어, 대폭적인 비용 다운이 실현되었다.

또, 최근, 전자 회로의 고밀도화에 따른 전자 부품의 소형화에 대한 요구는 높고, 적층 세라믹 콘덴서의 소형화, 대용량화가 급속하게 진행되고 있다. 그 실현을 위해서, 적층 세라믹 콘덴서에서의 1층당의 유전체층을 박층화하는 방법이 취해지고 있다.

그러나, 유전체층을 박층화하면, 적층 세라믹 콘덴서의 쇼트 불량률이 다발한다는 문제가 발생한다. 이 문제의 해결 방법으로서, 유전체 입자를 미세화하는 방법이 있지만, 유전체 입자를 미세화하면 유전율이 크게 감소해 버린다. 따라서, 유전체층을 박층화한 경우에는, 쇼트 불량을 억제하고, 또한 높은 유전율을 얻는 것은 곤란하게 되어 있었다.

상기 문제를 해결하는 방법으로서, 일본국 특개 2001-316114호 공보에는, 이하의 방법이 기재되어 있다. 이 문헌에 의하면, 예를 들면 티탄산 바륨과 같은, 페브로스카이트 구조를 갖는 산화물의 입자 직경을 0.03~0.2 μm 로 함으로써 상기 문제의 해결을 도모하고 있다.

그러나, 이 문헌에서 개시되어 있는 발명, 특히 실시예에 개시되어 있는 발명에서는, 미세한 티탄산 바륨 원료 분말을 사용하고 있고, 이와 같은 미세한 티탄산 바륨 원료 분말을 사용하면, 유전체 페이스트를 제작할 때에, 첨가 부성분 원료를 분산시키는 것이 곤란해지기 때문에, 부성분 원료의 분산화를 쉽게 할 필요가 있다. 또한, 이 문헌의 실시예에서는, 부성분으로서 Mg을 비교적 많이 함유하고 있다. Mg에는, 일반적으로 티탄산 바륨의 퀴리점에서의 유전율의 피크를 억제하는 기능이 있기 때문에, Mg의 첨가량이 많아지면, 온도 특성, 특히 고온측의 온도 특성에 문제가 발생할 우려가 있다.

또, 일본국 특개평 9-35985호 공보에는, 내부 전극간에 위치하는 세라믹층의 두께 방향을 따라서 존재하는 세라믹 입자수(n)(단, 세라믹 입자수(n)는 세라믹층의 두께/세라믹 입자의 평균 입경)를 5미만으로 한 세라믹 적층 전자 부품이 개시되어 있다. 이 문헌에 의하면, 세라믹 적층 전자 부품을 상기 구성으로 함으로써, 디라미네이션으로 불리고 있는 층간 박리 현상이나, 크랙 등의 구조 결함을 유효하게 방지할 수 있다고 기재되어 있다.

그러나, 상기 일본국 특개평 9-35985호 공보에서 개시되어 있는 세라믹층 적층 전자 부품, 특히 실시예에 개시되어 있는 세라믹 적층 전자 부품은, 디라미네이션이나 크랙 등의 구조 결함에 대해서 언급되어 있을 뿐이고, 그 전기 특성은 불명확하다. 또한, 실시예에 기재된 세라믹 적층 전자 부품의 세라믹층의 두께는 5 μm 이고, 이 두께에서는 적층 세라믹 콘덴서의 소형화 및 대용량화는 곤란하다. 따라서, 이 문헌에서는, 적층체층(세라믹층)을 박층화한 경우(예를 들면 2.0 μm 이하)에 있어서, 양호한 특성(예를 들면, 전기 특성)을 갖는 적층 세라믹 콘덴서를 얻기 위해서, 유전체층에서의 두께 방향의 입자수를 어떠한 범위로 하면 좋은지에 대해서는 불명확하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 적층 세라믹 콘덴서에서, 콘덴서를 박층화한 경우에 있어서도, 쇼트 불량율을 낮게 억제하고, 높은 유전율을 가지며, 또한, B특성 및 X5R 특성을 만족하는 양호한 온도 특성을 갖고, 또한, 양호한 DC 바이어스 특성을 갖는 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 것이다.

본 발명의 발명자 등은, 콘덴서를 박층화한 경우에 있어서도, 쇼트 불량율을 낮게 억제하고, 높은 유전율을 가지며, 양호한 온도 특성을 갖고, 또한, 양호한 DC 바이어스 특성을 갖는 적층 세라믹 콘덴서에 대해서 예의 검토한 결과, 유전체층의 두께를 2.0 μm 이하로 하고, 적층체층의 1층당의 평균 입자수를 3이상, 6이하로 함으로써, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키는 데에 이르렀다.

발명의 구성

즉, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서는,

내부 전극층과 유전체층을 갖고,

상기 유전체층의 두께가 2.0 μm 이하이고, 상기 유전체층의 두께를, 상기 유전체층을 구성하는 유전체 입자의 평균 입경으로 나눔으로써 구해지는 유전체층의 1층당의 평균 입자수가, 3이상, 6이하인 것을 특징으로 한다.

본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서에서, 바람직하게는, 상기 유전체층이 티탄산 바륨을 포함하는 주성분과, 부성분으로서, 상기 주성분 100몰에 대해서, Mg의 산화물을 MgO 환산으로 0.1~3몰, Mn의 산화물을 MnO 환산으로 0~0.5몰, V의 산화물을 V₂O₅ 환산으로 0~0.5몰, Y의 산화물을 Y₂O₃ 환산으로 0~5몰, Si의 산화물을 SiO₂ 환산으로 2~12몰, Ba 및 Ca의 산화물을 (BaO+ CaO) 환산으로 2~12몰 함유하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명에서는, Mn의 산화물에서, 「MnO 환산으로 0~0.5몰」 이란, 0몰보다 많고, 0.5몰 이하인 의미로, 이것은 V의 산화물 및 Y의 산화물에 관해서도 동일하다.

혹은, 본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서에서, 바람직하게는,

상기 유전체층이, 티탄산 바륨을 포함하는 주성분과,

부성분으로서, 상기 주성분 100몰에 대해서, Mg의 산화물을 MgO 환산으로 0.1~3몰, Si의 산화물을 SiO₂ 환산으로 2~12몰, Ba 및 Ca의 산화물을 (BaO+ CaO) 환산으로 2~12몰 함유하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서에서, 상기 부성분에서의 상기 Mg의 산화물의 함유량은, 상기 주성분 100몰에 대해서, MgO 환산으로, 0.1~3몰인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~0.5몰이고, 보다 바람직하게는 0.1~0.3몰이다. Mg의 산화물의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 콘덴서의 정전 용량의 온도 특성, 특히 고온측에서의 온도 특성을 향상시키는 것이 가능해진다.

본 발명에 관한 적층 세라믹 콘덴서에서, 바람직하게는, 상기 유전체층이, 비표면적이 3m²/g 이상, 10m²/g 이하인 티탄산 바륨 분말을 원료로 하여 제조되는 유전체층이다.

본 발명에 의하면, 적층 세라믹 콘덴서를 박층화, 예를 들면, 2.0μm 이하로 한 경우에 있어서도, 유전체층의 1층당의 평균 입자수를 3이상, 6이하로 함으로써, 쇼트 불량율을 낮게 억제하고, 높은 유전율을 가지며, B특성 및 X5R 특성을 만족하는 양호한 온도 특성을 갖고, 또한 양호한 DC 바이어스 특성을 갖는 적층 세라믹 콘덴서를 제공할 수 있다.

이하에, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 도면에 기초하여 상세하게 설명한다. 여기에서, 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층 세라믹 콘덴서의 단면도이다.

적층 세라믹 콘덴서

도 1에 도시하는 바와 같이, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층 세라믹 콘덴서(1)는, 유전체층(2)과 내부 전극층(3)이 교대로 적층된 구성의 콘덴서 소자 본체(10)를 갖는다. 이 콘덴서 소자 본체(10)의 양단부에는, 소자 본체(10)의 내부에서 교대로 배치된 내부 전극층(3)과 각각 도통하는 한쌍의 외부 전극(4)이 형성되어 있다. 콘덴서 소자 본체(10)의 형상에 특별히 제한은 없지만, 통상, 직육면체 형상으로 된다. 또, 그 치수에도 특별히 제한은 없고, 용도에 따라서 적당한 치수로 하면 되지만, 통상, (0.4~5.6mm)×(0.2~5.0mm)×(0.2~1.9mm) 정도이다.

내부 전극층(3)은, 각 단면이 콘덴서 소자 본체(10)의 대향하는 2단부의 표면에 교대로 돌출되도록 적층되어 있다. 한쌍의 외부 전극(4)은 콘덴서 소자 본체(10)의 양단부에 형성되고, 교대로 배치된 내부 전극층(3)의 노출 단면에 접속되어, 콘덴서 회로를 구성한다.

유전체층(2)

유전체층(2)은, 유전체 자기 조성물을 함유한다.

유전체 자기 조성물은, 바람직하게는, 티탄산 바륨을 포함하는 주성분과, 부성분을 함유한다.

상기 티탄산 바륨은, 바람직하게는, 조성식 Ba_mTiO_{2+m}으로 표시되고, m이 0.980≤m≤1.035이고, Ba와 Ti의 비가 0.980≤Ba/Ti≤1.035이다.

상기 부성분은, 바람직하게는, Mg의 산화물, Mn의 산화물, V의 산화물, Y의 산화물, Si의 산화물, Ba 및 Ca의 산화물을 함유한다.

상기 Mg의 산화물은, 쿨리점에서의 유전을 피크의 억제나 입자 성장을 억제하는 효과가 있고, 주성분 100몰에 대해서, MgO 환산으로 0.1~3몰인 것이 바람직하며, 또한 바람직하게는 0.1~0.5몰이고, 보다 바람직하게는 0.1~0.3몰이다. Mg의 산화물의 함유량이 너무 적으면 이상 입자 성장을 발생시키는 경향이 있고, 너무 많으면 정전 용량의 온도 특성이 악화하는 경향이 있다. 또, Mg의 산화물의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 콘덴서의 정전 용량의 온도 특성, 특히 고온측에서의 온도 특성을 향상하는 것이 가능해진다.

상기 Mn의 산화물은, 소결을 촉진하는 효과와, IR을 높게 하는 효과와, 고온 부하 수명을 향상시키는 효과가 있고, MnO 환산으로 0~0.5몰인 것이 바람직하다. Mn의 산화물의 함유량이 너무 많으면 비유전율이 저하하는 경향이 있다.

상기 V의 산화물은, 고온 부하 수명을 향상시키는 효과가 있고, 주성분 100몰에 대해서, V₂O₅ 환산으로 0~0.5몰인 것이 바람직하다. V의 산화물의 함유량이 너무 많으면, IR이 현저하게 열화하는 경향이 있다.

상기 Y의 산화물은, 주로, 고온 부하 수명을 향상시키는 효과를 나타내고, 주성분 100몰에 대해서, Y₂O₃ 환산으로 0~5몰인 것이 바람직하다. Y의 산화물의 함유량이 너무 많으면 소결성이 악화하는 경향이 있다.

또한, 본 실시 형태에서는, Mn의 산화물에서 있어서, 「MnO 환산으로 0~0.몰」이란, 0몰보다 많고, 0.5몰 이하인 의미로, 이것은 V의 산화물 및 Y의 산화물에 관해서도 동일하다.

상기 Si의 산화물은, 소결조제로서 작용하여, 주성분 100몰에 대해서, SiO₂ 환산으로, 2~12몰인 것이 바람직하다. Si의 산화물의 함유량이 너무 적으면 소결성이 나빠질 경향이 있고, 너무 많으면 비유전율이 저하하는 경향이 있다.

또, Si의 산화물을 첨가할 때에는, Ba 및 Ca의 산화물을 동시에 첨가하는 것이 바람직하고, (Ba, Ca)_xSiO_{2+x}로 표시되는 복합 산화물의 형태로 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 그와 같이, 미리 SiO₂와 BaO, CaO를 반응시킨 상태로 첨가함으로써 SiO₂와 BaTiO₃의 반응을 방해하여, BaTiO₃ 입자 표면 근방의 조성 편차를 방지할 수 있다. (Ba, Ca)_xSiO_{2+x}에서의 x는, 바람직하게는 0.8~1.2이고, 보다 바람직하게는 0.9~1.1이다. x가 너무 작으면, 즉 SiO₂가 너무 많으면, 주성분에 포함되는 티탄산 바륨과 반응하여 유전체 특성이 악화할 경향이 있고, x가 너무 크면, 용점이 높아져서 소결성을 악화시킬 경향이 있다.

또한, 본 명세서에서는, 주성분 및 각 부성분을 구성하는 각 산화물을 화학량론 조성으로 나타내고 있지만, 각 산화물의 산화 상태는, 화학량론 조성에서 제외된 것이어도 된다. 단, 각 부성분의 상기 비율은, 각 부성분을 구성하는 산화물에 함유되는 금속량으로부터 상기 화학량론 조성의 산화물로 환산하여 구한다.

유전체층(2)의 두께는, 한층당 2.0 μ m 이하이고, 바람직하게는 1.5 μ m 이하이다. 두께의 하한은, 특별히 한정 되지는 않는다. 본 실시 형태에서는, 유전체층(2)의 두께를, 2.0 μ m 이하, 또한 1.5 μ m 이하로 얇게 한 경우에도, 쇼트 불량율을 낮게 억제하면서, 비유전율을 높게 하는 것이 가능하다.

유전체층(2)에 포함되는 유전체 입자의 평균 입경은, 0.66 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.4 μ m 이하이다. 평균 입경의 하한은, 특별히 한정되지 않는다.

또, 본 실시 형태에서는, 유전체층(2)의 두께를 유전체층(2)을 구성하는 유전체 입자의 평균 입경으로 나눔으로써 구해지는 유전체층(2)의 1층당의 평균 입자수가, 3이상, 6이하이다.

본 발명의 특징점은, 유전체층을 박층화, 예를 들면, 2.0 μ m 이하로 하고, 상기 유전체층의 1층당의 평균 입자수를 3이상, 6 이하로 하는 점에 있다. 이와 같이 함으로써, 유전체층을 박층화한 경우에도, 쇼트 불량율을 낮게 억제하면서, 높은 비유전율을 갖고, B특성 및 X5R 특성을 만족하는 양호한 온도 특성을 가지며, 또한, 양호한 DC 바이어스 특성을 갖는 적층 세라믹 콘덴서를 얻는 것이 가능해진다. 유전체층의 1층당의 평균 입자수가 너무 적으면, 쇼트 불량율이 높아지는 경향이 있고, 너무 많으면, 비유전율이 낮아지는 경향이 있다.

또, 유전체층(2)의 적층수에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 용도 등에 따라서 적당히 결정하면 된다.

내부 전극층(3)

내부 전극층(3)에 함유되는 도전재는 특별히 한정되지 않지만, 저렴한 비금속을 이용할 수 있다. 도전재로서 이용하는 비금속으로서, Ni 또는 Ni 합금이 바람직하다. Ni 합금으로서, Mn, Cr, Co, Cu 및 Al로부터 선택되는 1종 이상의 원소와 Ni의 합금이 바람직하고, 합금 중의 Ni 함유량은 95중량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, Ni 또는 Ni 합금 중에는, P 등의 각종 미량 성분이 0.1중량% 정도 이하 포함되어 있어도 된다. 내부 전극층(3)의 두께는 용도 등에 따라서 적당히 결정하면 되지만, 통상 0.1~3 μ m, 특히 0.2~2.0 μ m 정도인 것이 바람직하다.

외부 전극(4)

외부 전극(4)에 함유되는 도전재는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명에서는 저렴한 Ni, Cu나, 이들의 합금 또는, 용점이 낮은 In-Ga 합금을 이용할 수 있다. 외부 전극(4)의 두께는 용도 등에 따라서 적당히 결정하면 되지만, 통상, 10~50 μ m 정도인 것이 바람직하다.

적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법

본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는, 종래의 적층 세라믹 콘덴서와 동일하게, 페이스트를 이용한 통상의 인쇄법이나 쇼트법에 의해 그린칩을 제작하고, 이것을 소성한 후, 외부 전극을 인쇄 또는 전사하여 소성함으로써 제조된다. 이하, 제조 방법에 대해서 구체적으로 설명한다.

우선, 유전체층용 페이스트에 포함되는 유전체 자기 조성물 분말을 준비하고, 이것을 도료화하여, 유전체층용 페이스트를 조제한다.

유전체층용 페이스트는, 유전체 자기 조성물 분말과 유기 비히클을 혼련한 유기계의 도료여도 되고, 수계(水系)의 도료여도 된다.

유전체 자기 조성물 분말은, 주성분 원료인 티탄산 바륨 분말과, 각 부성분 원료 분말을 함유한다. 티탄산 바륨 분말은, 그 비표면적이 바람직하게는 3m²/g 이상, 10m²/g 이하이다.

주성분 원료인 티탄산 바륨 분말의 비표면적은, 소성 후의 소결체 입자의 평균 입경이나 전기 특성에 크게 영향을 받기 때문에, 비표면적을 상기 범위로 하고, 평균 입경이나 전기 특성을 소정의 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 비표면적이 너무 크면, 평균 입경이 작아지는 경우가 있고, 그 때에는 유전체층의 1층당의 평균 입자수가 커지며, 또, 비유전율이 저하해 버리는 경향이 있다. 또, 너무 작으면, 평균 입경이 커져서, 유전체층의 1층당의 평균 입자수가 작아지는 경향이 있고, 쇼트 불량율이 높아지는 경향이 있다.

유전체 자기 조성물 분말로서는, 상기한 산화물이나 그 혼합물, 복합 산화물을 이용할 수 있지만, 그 외에, 소성에 의해 상기한 산화물이나 복합 산화물이 되는 각종 화합물, 예를 들면, 탄산염, 옥살산염, 질산염, 수산화물, 유기 금속 화합물 등으로부터 적당히 선택하여, 혼합하여 이용할 수도 있다. 유전체 자기 조성물 분말 중의 각 화합물의 함유량은, 소성 후에 상기한 유전체 자기 조성물의 조성이 되도록 결정하면 된다. 도료화하기 전의 상태에서, 유전체 자기 조성물 분말의 입경은, 통상, 평균 입경 0.01~0.5 μ m 정도이다.

유기 비히클이란, 바인더를 유기 용제 중에 용해한 것이다. 유기 비히클에 이용하는 바인더는 특별히 한정되지 않고, 에틸 셀룰로오스, 폴리비닐부티랄 등의 통상의 각종 바인더로부터 적당히 선택하면 된다. 또, 이용하는 유기용제도 특별히 한정되지 않고, 인쇄법이나 시트법 등, 이용하는 방법에 따라서, 테르피네올, 부틸카르비톨, 아세톤, 톨루엔 등의 각종 유기용제로부터 적당히 선택하면 된다.

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, 폴리비닐알콜, 셀룰로오스, 수용성 아크릴 수지 등을 이용하면 된다.

내부 전극용 페이스트는, 상기한 각종 도전성 금속이나 합금으로 이루어지는 도전재, 혹은 소성 후에 상기한 도전재가 되는 각종 산화물, 유기 금속 화합물, 레지네이트 등과, 상기한 유기 비히클을 혼련하여 조제한다.

외부 전극용 페이스트는, 상기한 내부 전극용 페이스트와 동일하게 하여 조제하면 된다.

상기한 각 페이스트 중의 유기 비히클의 함유량에 특별히 제한은 없고, 통상의 함유량, 예를 들면, 바인더 1~5중량% 정도, 용제는 10~50중량% 정도로 하면 된다. 또, 각 페이스트 중에는, 필요에 따라서 각종 분산제, 가소제, 유전체, 절연체 등으로부터 선택되는 첨가물이 함유되어 있어도 된다. 이들의 총 함유량은, 10중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

인쇄법을 이용하는 경우, 유전체층용 페이스트 및 내부 전극용 페이스트를, PET 등의 기판 상에 적층 인쇄하여, 소정 형상으로 절단한 후, 기판으로부터 박리하여 그린칩으로 한다.

또, 시트법을 이용하는 경우, 유전체층용 페이스트를 이용하여 그린시트를 형성하고, 이 위에 내부 전극용 페이스트를 인쇄한 후, 이들을 적층하여 그린칩으로 한다.

소성 전에, 그린칩에 탈바인더 처리를 행한다. 탈바인더 처리는, 유전체용 페이스트 및 내부 전극용 페이스트 중의 바인더의 종류나 양에 따라서 적당히 결정하면 되지만, 예를 들면, 탈바인더 분위기 내의 산소 분압을 $10^{-9} \sim 10^5 \text{Pa}$ 로 하는 것이 바람직하다. 산소 분압이 상기 범위 미만이면, 탈바인더 효과가 저하한다. 또 산소 분압이 상기 범위를 넘으면, 내부 전극층이 산화하는 경향이 있다.

또한, 그 이외의 탈바인더 조건으로서, 승압 속도를 바람직하게는 $5 \sim 300^\circ\text{C}/\text{시간}$, 보다 바람직하게는 $10 \sim 100^\circ\text{C}/\text{시간}$, 유지 온도를 바람직하게는 $180 \sim 400^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $200 \sim 350^\circ\text{C}$, 온도 유지 시간을 바람직하게는 $0.5 \sim 24$ 시간, 보다 바람직하게는 $2 \sim 20$ 시간으로 한다. 또, 소성 분위기는, 공기 또는 환원성 분위기로 하는 것이 바람직하고, 환원성 분위기에서의 분위기 가스로서는, 예를 들면 N_2 와 H_2 의 혼합 가스를 가습하여 이용하는 것이 바람직하다.

그린칩 소성시의 분위기는, 내부 전극용 페이스트 중의 도전재의 종류 등에 따라서 적당히 결정하면 되지만, 도전재로서 Ni이나 Ni 합금 등의 비금속을 이용하는 경우, 소성 분위기 내의 산소 분압은, $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{Pa}$ 로 하는 것이 바람직하다. 산소 분압이 상기 범위 미만이면, 내부 전극층의 도전재가 이상 소결을 일으켜서, 끊어져 버리는 경우가 있다. 또, 산소 분압이 상기 범위를 넘으면, 내부 전극층이 산화하는 경향이 있다.

또, 소성시의 유지 온도는, 바람직하게는 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ 이다. 유지 온도가 상기 범위 미만이면 미세 정밀화가 불충분해지고, 상기 범위를 넘으면, 내부 전극층의 이상 소결에 의한 전극의 끊어짐이나, 내부 전극층 구성 재료의 확산에 의한 용량 온도 특성이나 쇼트율의 악화, 유전체 자기 조성물의 환원이나 이상 입자 성장이 발생하기 쉬워진다.

이 이외의 소성 조건으로서, 승압 속도를 바람직하게는 $50 \sim 500^\circ\text{C}/\text{시간}$, 보다 바람직하게는 $100 \sim 300^\circ\text{C}/\text{시간}$, 온도 유지 시간을 바람직하게는 $0.5 \sim 8$ 시간, 보다 바람직하게는 $1 \sim 3$ 시간, 냉각 속도를 바람직하게는 $50 \sim 500^\circ\text{C}/\text{시간}$, 보다 바람직하게는 $100 \sim 300^\circ\text{C}/\text{시간}$ 으로 한다. 또, 소성 분위기는 환원성 분위기로 하는 것이 바람직하고, 분위기 가스로서는 예를 들면 N_2 와 H_2 의 혼합 가스를 가습하여 이용하는 것이 바람직하다.

환원성 분위기 내에서 소성한 경우, 콘덴서 소자 본체에는 어닐링을 행하는 것이 바람직하다. 어닐링은 유전체층을 재산화하기 위한 처리이고, 이것에 의해 전기 특성, 특히 고온 부하 수명을 현저하게 길게 할 수 있기 때문에, 신뢰성이 향상한다.

어닐링 분위기 내의 산소 분압은, 10^{-3}Pa 이상, 특히 $10^{-2} \sim 10 \text{Pa}$ 로 하는 것이 바람직하다. 산소 분압이 상기 범위 미만이면 유전체층의 재산화가 곤란하고, 상기 범위를 넘으면 내부 전극층이 산화하는 경향이 있다.

어닐링시의 유지 온도는, 1100°C 이하, 특히 $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ 로 하는 것이 바람직하다. 유지 온도가 상기 범위 미만이면 유전체층의 산화가 불충분해지기 때문에, IR이 낮고, 또, 전기 특성, 특히 고온 부하 수명이 짧아지기 쉽다. 한편, 유지 온도가 상기 범위를 넘으면, 내부 전극이 산화하여 용량이 저하할 뿐만 아니라, 내부 전극이 유전체와 반응해 버려서, 용량 온도 특성의 악화, IR의 저하, 고온 부하 수명의 저하가 발생하기 쉬워진다. 또한, 어닐링은 승온 과정 및 강온 과정만으로 구성해도 된다. 즉, 온도 유지 시간을 0으로 해도 된다. 이 경우, 유지 온도는 최고 온도와 동일하다.

이 이외의 어닐링 조건으로서, 온도 유지 시간을 바람직하게는 0~20시간, 보다 바람직하게는 2~10시간, 냉각 속도를 바람직하게는 50~500℃/시간, 보다 바람직하게는 100~300℃/시간으로 한다. 또, 어닐링의 분위기 가스로서는, 예를 들면, 가습한 N₂ 가스 등을 이용하는 것이 바람직하다.

상기한 탈바인더 처리, 소성 및 어닐링에서, N₂ 가스나 혼합 가스 등을 가습하기 위해서는, 예를 들면, 웨터 등을 사용하면 된다. 이 경우, 수온은 5~75℃ 정도가 바람직하다.

탈바인더 처리, 소성 및 어닐링은, 연속하여 행해도, 독립으로 행해도 된다.

상기한 바와 같이 하여 얻어진 적층 세라믹 소결체 본체에, 예를 들면 배럴 연마나 샌드블라스트 등에 의해 단면 연마를 행하여, 외부 전극용 페이스트를 도포, 인쇄 또는 전사하고, 그 후, 필요에 따라서 소성을 행하여 외부 전극(4)을 형성한다. 도전재로서 Ni, Cu 또는, 이들의 합금을 함유하는 외부 전극용 페이스트를 사용하는 경우에 있어서의 소성 조건으로서, 예를 들면, 가습한 N₂와 H₂의 혼합 가스 내에서 300~800℃에서 10분간~2시간 정도로 하는 것이 바람직하다. 또한, 도전재로서 In-Ga 합금을 함유하는 외부 전극용 페이스트를 사용한 경우에는, 외부 전극을 형성할 때에, 소성을 행할 필요는 없다. 그리고, 필요에 따라서, 외부 전극(4) 표면에 도금 등에 의해 피복층을 형성한다.

이와 같이 하여 제조된 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서는, 납땜 등에 의해 프린트 기관 상 등에 실장되어, 각종 전자 기기 등에 사용된다.

본 발명에 의하면, 유전체층의 1층당의 평균 입자수를 3이상, 6이하로 함으로써, 유전체층을 박층화, 예를 들면 2.0μm 이하로 한 경우에 있어서도, 쇼트 불량율을 낮게 억제하면서, 높은 비유전율을 갖고, 양호한 온도 특성 및 DC 바이어스 특성을 나타내는 적층 세라믹 콘덴서를 얻는 것이 가능해진다.

이상, 본 발명의 실시 형태에 대해서 설명해 왔지만, 본 발명은, 상술한 실시 형태에 조금도 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 요지를 일탈하지 않은 범위 내에서 다양하게 개변할 수 있다.

예를 들면, 상술한 실시 형태에서는, 본 발명에 관한 전자 부품으로서 적층 세라믹 콘덴서를 예시하였지만, 본 발명에 관한 전자 부품으로서, 적층 세라믹 콘덴서에 한정되지 않고, 상기 조성의 유전체 자기 조성물로 구성되어 있는 유전체층을 갖는 것이면 무엇이든지 좋다.

또, 상술한 실시 형태와는 달리, 유전체 자기 조성물을 구성하는 부성분으로서, Mn의 산화물, V의 산화물 및 Y의 산화물을 함유하지 않는 구성으로 해도 좋다.

실시에

이하, 본 발명을, 더욱 상세한 실시예에 기초하여 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 한정되지 않는다.

주성분으로서, 표 1 및 3에 나타내는 비표면적의 BaTiO₃ 원료를 준비하였다. 또한, BaTiO₃의 비표면적은, 질소 흡착법(BET법)에 의해 측정하였다. 다음에, 주성분에, 부성분으로서, MgO, MnO, V₂O₅, Y₂O₃, (Ba, Ca), SiO₃를 첨가하여, 볼 밀에 의해 16시간 습식 혼합하여, 건조함으로써 유전체 원료를 얻었다. 표 1 및 3에 각 부성분의 첨가량을, 주성분 100몰에 대한 몰수로 나타내었다.

얻어진 유전체 원료에 폴리비닐부티랄 및 에탄올계의 유기 용매를 첨가하여, 재차 볼 밀로 혼합하고, 페이스트화하여 유전체층용 페이스트를 얻었다.

다음에, Ni 입자 44.6 중량부와, 테르피네올 52중량부와, 에틸셀룰로오스 3중량부와, 벤조트리아졸 0.4중량부를 3개 볼에 의해 혼련하여, 슬러리화하여 내부 전극용 페이스트를 얻었다.

이들의 페이스트를 이용하여, 이하와 같이 하여, 도 1에 도시되는 적층형 세라믹 칩 콘덴서(1)를 제조하였다.

얻어진 유전체층용 페이스트를 이용하여 닥터 블레이드법에 의해, PET 필름 상에 그린시트를 형성하였다. 이 위에 내부 전극용 페이스트를 스크린 인쇄법에 의해 인쇄하였다. 그 후, 덩개가 되는 그린시트를 PET 필름으로부터 박리하여, 두께가 약 300 μm 가 되도록 다수장 적층하고, 그 위에 내부 전극용 페이스트를 인쇄한 시트를 PET 필름으로부터 박리하면서 소망의 장수(이 경우에는 5장) 적층하고, 또한 다시 덩개가 되는 그린시트를 적층하고 압착하여, 그린칩을 얻었다.

이어서, 그린칩을 소정 사이즈로 절단하고, 탈바인더 처리, 소성 및 어닐링을 하기 조건으로 행하여, 적층 세라믹 소성체를 얻었다. 탈바인더 처리 조건은, 승온 온도 : 32.5 $^{\circ}\text{C}$ /시간, 유지 온도 : 260 $^{\circ}\text{C}$, 온도 유지 시간 : 8시간, 분위기 : 공기중으로 하였다. 소성 조건은, 승온 속도 : 200 $^{\circ}\text{C}$ /시간, 유지 온도 : 1230 $^{\circ}\text{C}$, 온도 유지 시간 : 2시간, 냉각 속도 : 200 $^{\circ}\text{C}$ /시간, 분위기 가스 : 가습한 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 혼합 가스로 하였다. 어닐링 조건은, 승온 속도 200 $^{\circ}\text{C}$ /시간, 유지 온도 : 1050 $^{\circ}\text{C}$, 온도 유지 시간 : 2시간, 냉각 속도 : 200 $^{\circ}\text{C}$ /시간, 분위기 가스 : 가습한 N_2 가스로 하였다. 또한, 소성 및 어닐링시의 분위기 가스의 가습에는, 수온을 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 한 웨터를 이용하였다.

이어서, 얻어진 적층 세라믹 소성체의 단면을 샌드블라스트로 연마한 후, 외부 전극으로서 In-Ga를 도포하고, 도 1에 도시하는 적층 세라믹 콘덴서의 시료 1~10을 얻었다.

얻어진 콘덴서 시료의 사이즈는, 3.2mm \times 1.6mm \times 0.6mm이고, 내부 전극층에 끼워진 유전체층의 수는 4로 하고, 내부 전극층의 평균 두께는 1.2 μm 이었다. 표 1 및 표 3에, 각 시료의 유전체층의 1층당의 평균 두께(층간 두께)와, 유전체 입자의 평균 입경과, 유전체층의 1층당의 평균 입자수를 나타내었다.

유전체층의 두께의 측정 방법으로서, 우선, 얻어진 콘덴서 시료를 내부 전극에 수직인 면에서 절단하고, 그 절단면을 연마하여, 그 연마면의 다수 개소를 금속 현미경으로 관찰함으로써 소결 후의 유전체층의 평균 두께를 구하였다.

유전체 입자의 평균 입경의 측정 방법으로서, 상기 연마면에 케미컬 에칭을 행하고, 그 후, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 관찰을 행하여, 코드법에 의해 유전체 입자의 형상을 구로 가정하여 산출하였다.

유전체층의 1층당의 평균 입자수는, 상기에서 측정한 유전체층의 두께 및 평균 입경으로부터 구하였다. 즉, 유전체층의 두께를 평균 입경으로 나눔으로써 산출하였다.

얻어진 각 콘덴서 시료에 대해서 하기에 나타내는 방법에 의해, 비유전율, 쇼트 불량율, DC 바이어스 특성 및 용량 온도 특성의 측정을 행하였다.

비유전율(ϵ_r)

콘덴서의 시료에 대해서, 기준 온도 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 디지털 LCR 미터(요코가와 전기(주)제 YHP4284)로 주파수 1kHz, 입력 신호 레벨(측정 전압) 1Vrms/ μm 의 조건 하에서, 정전 용량(C)을 측정하였다. 그리고, 얻어진 정전 용량, 적층 세라믹 콘덴서의 유전체 두께 및 내부 전극끼리의 겹쳐진 면적으로부터, 비유전율(단위 없음)을 산출하였다. 결과를 표 2 및 4에 나타낸다.

쇼트 불량율

쇼트 불량율은, 80개의 콘덴서 시료를 이용하여, 테스터로 도통 체크를 행하였다. 그리고, 얻어진 저항값이 10 Ω 이하의 것을 쇼트 불량으로 하고, 그 불량 개수를 구하여, 전체 개수에 대한 퍼센티지(%)를 산출하였다. 결과를 표 2 및 4에 나타낸다.

DC 바이어스 특성

콘덴서의 시료에 대해서, 일정 온도(20 $^{\circ}\text{C}$)에서, 서서히 직류 전압을 가하고 있었을 때의 정전 용량의 변화(단위는 %)를 산출하였다. 2V/ μm 에서의 결과를 표 2 및 4에 나타낸다.

정전 용량의 온도 특성

콘덴서의 시료에 대해서, -55~125 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 정전 용량을 측정하여, +20 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 정전 용량에 대한 -55 $^{\circ}\text{C}$, -25 $^{\circ}\text{C}$, 85 $^{\circ}\text{C}$ 및 125 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 정전 용량의 변화율(ΔC)(단위는 %)을 산출하였다. 결과를 표 2 및 4에 나타낸다.

표 1

시료 번호		BaTiO ₃ 원료의 비표면적 (m ² /g)	MgO (mol)	MnO (mol)	Y ₂ O ₃ (mol)	V ₂ O ₅ (mol)	(Ba, Ca) SiO ₃ (mol)	유전체 두께 (μm)	평균 입경 (μm)	평균 입자수
1	비교예	11.59	0.5	0.2	2	0.03	3	1.30	0.211	6.17
2	실시예	4.53	0.5	0.2	2	0.03	3	1.46	0.264	5.53
3	실시예	3.72	0.5	0.2	2	0.03	3	1.84	0.344	5.34
4	실시예	3.72	0.5	0.2	2	0.03	3	1.21	0.352	3.44
5	실시예	4.53	0.3	0.2	2	0.03	3	1.36	0.282	4.84
6	실시예	3.72	0.1	0.2	2	0.03	3	1.80	0.386	4.66
7	실시예	3.72	0.1	0.2	2	0.03	3	1.25	0.395	3.17
8	비교예	3.25	0.5	0.2	2	0.03	3	1.15	0.430	2.67

표 2

시료 번호		평균 입자수	비유전율	쇼트 불량율 (%)	DC 바이어스 특성 (%)	정전 용량의 온도 특성			
						-55℃ (%)	-25℃ (%)	85℃ (%)	125℃ (%)
1	비교예	6.17	1776	23	-21.36	-7.032	-2.846	-6.994	-29.138
2	실시예	5.53	2315	5	-12.13	-3.059	-1.122	-8.024	-15.309
3	실시예	5.34	2204	21	-14.13	-6.191	-4.560	-6.514	-16.154
4	실시예	3.44	2308	26	-16.77	-7.138	-4.286	-7.161	-18.310
5	실시예	4.84	2367	28	-13.96	-6.312	-3.509	-6.204	-14.642
6	실시예	4.66	2294	33	-17.02	-10.019	-6.452	2.143	-6.269
7	실시예	3.17	2588	59	-21.61	-9.241	-5.499	0.175	-8.781
8	비교예	2.67	-	100	-	-	-	-	-

표 1에 시료 1~8의 BaTiO₃ 원료의 비표면적, 각 부성분의 첨가량, 유전체층 두께, 유전체 입자의 평균 입경 및 유전체층의 1층당의 평균 입자수를 나타내었다. 또, 표 2에는 시료 1~8의 유전체층의 1층당의 평균 입자수 및 각 전기 특성을 나타내었다.

표 1로부터, 시료 1~8은, 모두 유전체층의 두께가 2.0μm 이하로 되어 있지만, 유전체층의 1층당의 평균 입자수에 대해서는, 실시예의 시료 2~7은, 3이상, 6이하의 범위 내인 것에 반해서, 비교예의 시료 1에서는 6을 넘고, 비교예의 시료 8에서는 3미만이었다.

표 2로부터, 본 발명의 실시예의 시료 2~7은, 모두 비유전율이 높은 결과가 되었다. 또, 쇼트 불량율, DC 바이어스 특성, 정전 용량의 온도 특성에 대해서도 양호한 결과였다. 특히, 정전 용량의 온도 특성은, B특성[-25~85℃에서 용량 변화율 ±10% 이내(기준 온도 20℃)] 및 X5R 특성[-55~85℃에서 용량 변화율 ±15% 이내(기준 온도 20℃)]을 만족하는 결과가 되었다.

한편, 유전체층의 1층당의 평균 입자수가 6.167인 비교예의 시료 1은, 비유전율이 낮아지고, 2000을 하회하는 결과가 되었다. 유전체층의 1층당의 평균 입자수가 2.674인 비교예의 시료 8은, 쇼트 불량율이 100%가 되어, 콘덴서로서 기능하는 시료를 얻을 수 없었다. 그 때문에, 이 시료에 대해서는 쇼트 불량율 이외의 다른 전기 특성에 대해서는, 측정할 수 없었다.

이 결과로부터, 유전체층을 박층화한 경우, 예를 들면, 2.0μm 이하로 한 경우에 있어서도, 쇼트 불량율을 낮게 억제하면서, 비유전율을 향상시키기 위해서는, 유전체층의 1층당의 평균 입자수가 3이상, 6이하인 것이 바람직한 것을 확인할 수 있었다.

또, 표 1 및 2로부터, MgO의 첨가량을 0.1몰로 한 시료 6, 7에 대해서는, MgO의 첨가량을 0.5, 0.3몰로 한 시료 2~5와 비교하여, 125℃에서의 온도 특성이 특히 양호한 결과가 되었다. 이 결과로부터, Mg의 산화물의 함유량은, 주성분 100몰에 대해서, MgO 환산으로 0.1~3몰인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~0.5몰이며, 보다 바람직하게는 1~0.3몰인 것을 확인할 수 있었다.

표 3

시료 번호		BaTiO ₃ 원료의 비표면적 (m ² /g)	MgO (mol)	MnO (mol)	Y ₂ O ₃ (mol)	V ₂ O ₅ (mol)	(Ba,Ca)SiO ₃ (mol)	유전체 두께 (μm)	평균 입경 (μm)	평균 입자수
2	실시예	4.53	0.5	0.2	2	0.03	3	1.46	0.264	5.53
9	비교예	3.72	0.1	0.2	0.5	0.03	2	3.40	0.569	5.98
10	비교예	3.90	0.1	0.2	1	0.03	1	3.40	0.619	5.49

표 4

시료 번호		유전체 두께 (μm)	비유전율	쇼트 불량율 (%)	DC 바이어스 특성 (%)	정전 용량의 온도 특성	
						-25℃ (%)	85℃ (%)
2	실시예	1.46	2315	5	-12.13	-1.122	-8.024
9	비교예	3.40	4119	5	-35.84	-3.304	0.307
10	비교예	3.40	3582	13	-30.86	-4.131	-0.042

표 3에 시료 2, 9, 10의 BaTiO₃ 원료의 비표면적, 각 부성분의 첨가량, 유전체층 두께, 유전체 입자의 평균 입경, 유전체층의 1층당의 평균 입자수를 나타내었다. 또, 표 4에는, 시료 2, 9, 10의 유전체층 두께 및 각 전기 특성을 나타내었다.

표 3으로부터, 비교예의 시료 9, 10은, 유전체층의 1층당의 평균 입자수에 대해서는, 본 발명의 범위 내에 있지만, 유전체층의 두께가 3.4μm로, 본 발명의 범위 외로 되어 있었다. 또한, 비교예의 시료 9의 부성분의 함유량은, 본 발명의 바람직한 범위 내로 되어 있다.

표 4로부터, 유전체층의 두께를 3.4μm로 두껍게 한 비교예의 시료 9, 10은, DC 바이어스 특성이 -30%를 넘어 버려서, 실시예의 시료 2과 비교하여 떨어지는 결과가 되었다. 또, 비교예의 시료 9, 10에서는, 비유전율이 실시예의 시료 2와 비교하여 높은 값으로 되었지만, 유전체층 자체의 두께가 두꺼워지고 있기 때문에, 결과적으로, 적층 세라믹 콘덴서의 정전 용량 자체는 향상하지 않는다. 이 결과로부터, 유전체층의 1층당의 평균 입자수가 3이상, 6이하이고, 유전체층의 두께가 2.0 μm 이하인 것이 바람직하고, 바람직하게는 1.5μm 이하인 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명은, 적층 세라믹 콘덴서에서, 콘덴서를 박층화한 경우에 있어서도, 쇼트 불량율을 낮게 억제하고, 높은 유전율을 가지며, 또한, B특성 및 X5R 특성을 만족하는 양호한 온도 특성을 갖고, 또한, 양호한 DC 바이어스 특성을 갖는 적층 세라믹 콘덴서를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 적층 세라믹 콘덴서의 단면도이다.

도면

도면1

