



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0077355
(43) 공개일자 2017년07월06일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01B 3/12</i> (2006.01) <i>C01G 23/00</i> (2006.01)
 <i>H01B 3/08</i> (2006.01) <i>H01B 3/10</i> (2006.01)
 <i>H01G 4/008</i> (2006.01) <i>H01G 4/10</i> (2006.01)
 <i>H01G 4/30</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01B 3/12</i> (2013.01)
 <i>C01G 23/005</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0187166
 (22) 출원일자 2015년12월28일
 심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
 삼성전기주식회사
 경기도 수원시 영통구 매영로 150 (매탄동)</p> <p>(72) 발명자
 박재성
 경기도 수원시 영통구 매영로 150 (매탄동)
 김진성
 경기도 수원시 영통구 매영로 150 (매탄동)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인씨엔에스</p> |
|--|--|

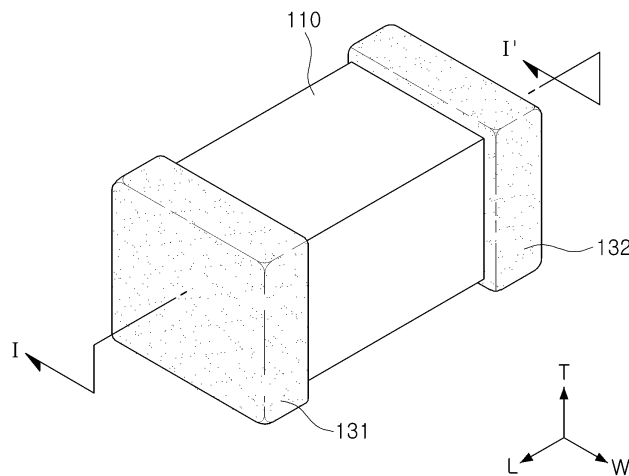
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 유전체 조성물 및 이를 포함하는 적층 세라믹 커패시터

(57) 요약

본 발명의 일 실시형태에 따르면, Ba, Ca 및 Ti의 산화물을 주성분으로 하며, 상기 주성분은 Ba의 일부가 Na 또는 Ca로 치환되어 이루어진 조성식 $(Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)TiO_3$ 로 표시되며, 여기서, x 는 $0.005 \leq x \leq 0.035$ 이고, $0.994 < (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti < 1.003$ 인 조건을 만족하는 유전체 조성물 및 이를 포함하는 적층 세라믹 커패시터를 구현할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01G 23/006 (2013.01)

H01B 3/08 (2013.01)

H01B 3/10 (2013.01)

H01G 4/008 (2013.01)

H01G 4/10 (2013.01)

H01G 4/30 (2013.01)

(72) 발명자

김두영

경기도 수원시 영통구 매영로 150 (매탄동)

김창훈

경기도 수원시 영통구 매영로 150 (매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

Ba, Ca 및 Ti의 산화물을 주성분으로 하며,
 상기 주성분은 Ba의 일부가 Na 또는 Ca로 치환되어 이루어진 조성식 $(Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)TiO_3$ 로 표시되며,
 여기서, x 는 $0.005 \leq x \leq 0.035$ 이고,
 $0.994 < (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti < 1.003$ 인 조건을 만족하는 유전체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
 Mn, V, Cr, Fe, Ni, Co, Cu 및 Zn 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염인 제1 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 유전체 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,
 Mg 및 Al 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염인 제2 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 유전체 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,
 Ce, Nb, La 및 Sb 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염인 제3 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 유전체 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,
 Si, Ba, Ca 및 Al 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염인 제4 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 유전체 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서,
 Si를 포함하는 글라스 화합물인 제4 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 유전체 조성물.

청구항 7

유전체층과 내부전극이 교대로 적층된 세라믹 바디를 포함하며,
 상기 유전체층은,
 Ba, Ca 및 Ti의 산화물을 주성분으로 하며,
 상기 주성분은 Ba의 일부가 Na 또는 Ca로 치환되어 이루어진 조성식 $(Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)TiO_3$ 로 표시되며,
 여기서, x는 $0.005 \leq x \leq 0.035$ 이고,
 $0.994 < (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti < 1.003$ 인 조건을 만족하는 유전체 조성물을 포함하는 적층 세라믹 커패시터.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 내부 전극은 Ni 성분을 포함하는 적층 세라믹 커패시터.

청구항 9

제7항에 있어서,
 Mn, V, Cr, Fe, Ni, Co, Cu 및 Zn 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염인 제1 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 적층 세라믹 커패시터.

청구항 10

제9항에 있어서,
 Mg 및 Al 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염인 제2 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 적층 세라믹 커패시터.

청구항 11

제10항에 있어서,
 Ce, Nb, La 및 Sb 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염인 제3 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 적층 세라믹 커패시터.

청구항 12

제11항에 있어서,
 Si, Ba, Ca 및 Al 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염인 제4 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 적층 세라믹 커패시터.

청구항 13

제11항에 있어서,
 Si를 포함하는 글라스 화합물인 제4 부성분을 상기 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 더 포함하는 적층 세라믹 커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 X5R, X7R 및 X8R 온도 특성을 만족하여 및 신뢰성이 향상될 수 있는 신규 유전체 조성물 및 이를 포함하는 적층 세라믹 커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 영상 기기의 대형화, 컴퓨터의 CPU 속도 상승 등으로 인해 전자 기기의 발열이 심각해지고 있어, IC(Integrated Circuit; 집적회로)의 안정한 동작을 위해서 높은 온도에서 안정된 용량과 신뢰성을 확보할 수 있는 X5R(-55℃~85℃까지 동작온도) 또는 X7R(-25℃~125℃까지 동작온도), 나아가서는 X8R(-55℃~150℃) 급 기종에 대한 시장의 요구가 커지고 있다.

[0003] 이와 더불어, 일반적인 전자 제품 시장의 추세인 소형경량화, 다기능화에 부합하기 위해, 적층 세라믹 커패시터(MLCC) 칩 제품의 소형화, 고용량화, 승압화가 계속적으로 요구되고 있다. 따라서, 유전체 층의 박층화와 더불어 우수한 내전압 및 DC 특성이 X5R, X7R 또는 X8R급 기종 개발에서 중요하게 고려되고 있다.

[0004] 박층화, 승압화는 유전체 층에 걸리는 전계 세기를 높여 DC 특성과 내전압 특성을 악화시킨다. 특히, 박층화에 따른 미세 구조상의 결함이 BDV(Breakdown Voltage), 고온 IR 등의 내전압 특성에 미치는 영향을 더욱 심각하게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 X5R, X7R 및 X8R 온도 특성 및 신뢰성이 향상될 수 있는 신규한 유전체 조성물 및 이를 포함하는 적층 세라믹 커패시터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시 형태는 Ba, Ca 및 Ti의 산화물을 주성분으로 하며, 상기 주성분은 Ba의 일부가 Na 또는 Ca로 치환되어 이루어진 조성식 $(Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)TiO_3$ 로 표시되며, 여기서, x는 $0.005 \leq x \leq 0.035$ 이고, $0.994 < (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti < 1.003$ 인 조건을 만족하는 유전체 조성물을 제공한다.

[0007] 나아가, 이러한 유전체 조성물을 이용하여 적층 세라믹 커패시터를 구현함으로써 유전 특성, 내전압 특성 등을 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 일 실시형태에 의하면, 유전율이 높고 내전압 특성이 우수한 유전체 조성물 및 이를 포함하는 적층 세라믹 커패시터를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 BaTiO₃에서 Ba를 Ca, Na가 치환하는 경우의 격자 구조가 변화하는 양상을 모식적으로 나타낸 것이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 적층 세라믹 커패시터를 나타내는 개략적인 사시도이다.
 도 3은 도 2의 I-I'를 따라 취한 적층 세라믹 커패시터를 나타내는 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 구체적인 실시형태 및 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 통상의 기술자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.

[0011] 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하고, 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 동일한 사상의 범위 내의 기능이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 사용하여 설명한다. 나아가, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0012] 본 발명은 유전체 조성물에 관한 것으로, 유전체 조성물을 포함하는 전자부품은 커패시터, 인덕터, 압전체 소자, 바리스터, 또는 서미스터 등이 있으며, 이하에서는 유전체 조성물 및 전자부품의 일례로서 적층 세라믹 커패시터에 관하여 설명한다.

[0013] 유전체 조성물

[0014] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유전체 조성물은 Ba, Ca 및 Ti의 산화물을 주성분으로 하며, 상기 주성분은 Ba의 일부가 Na 또는 Ca로 치환되어 이루어진 조성식 (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)TiO₃로 표시되며, 여기서, x는 0.005 ≤ x ≤ 0.035이고, 0.994 < (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti < 1.003인 조건을 만족한다.

[0015] 이러한 조건을 만족하는 유전체 조성물은 EIA(Electronic Industries Association) 규격에서 명시한 X5R(-55℃ ~85℃), X7R(-55℃~125℃), 그리고 X8R(-55℃~150℃) 특성을 만족할 수 있다.

[0016] 더 상세하게, 본 발명의 일 실시형태에 따르면 니켈(Ni)을 내부전극으로 사용하고 1300℃ 이하에서 상기 니켈(Ni)이 산화되지 않는 환원 분위기에서 소성이 가능한 유전체 조성물을 제공한다. 또한 이를 이용한 적층 세라믹 커패시터를 제공하여 상기 온도 특성을 만족함과 동시에 우수한 신뢰성을 구현할 수 있다.

[0017] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 따른 유전체 조성물의 각 성분을 보다 구체적으로 설명하도록 한다.

[0018] a) 주성분

[0019] 본 발명의 일 실시형태에 따른 유전체 조성물의 경우, 주성분은 Ba, Ca 및 Ti의 산화물로서, 구체적으로, Ba의 일부가 Na 또는 Ca로 치환되어 이루어진 조성식 (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)TiO₃로 표시되며, 여기서, x는 0.005 ≤ x ≤ 0.035이고, 0.994 < (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti < 1.003인 조건을 만족한다.

- [0020] MLCC의 대표적인 열화모델 중 하나인 환원모델에 의하면, BaTiO₃의 기본 구조에서 높은 이동도를 갖는 산소 공공(void)이 생성되고 이러한 산소 공공의 이동에 의하여 열화가 발생하는 것으로 알려져 있다. 즉, 산소 공공이 발생한 상태에서 전기장이 인가되면 산소 공공은 캐소드 쪽으로 이동하여 캐소드에는 산소 공공 농도 구배가 형성되며, 애노드는 산소가 방출되면서 환원되어 전자 농도가 증가하게 된다.
- [0021] 이와 같이, 산소 공공의 이동에 의하여 누설전류가 증가될 수 있기 때문에 본 발명의 발명자들은 산소 공공의 농도를 제어하고 이동도를 낮출 수 있는 효과적인 방법을 도출하고자 하였다. 종래에는 전자의 농도를 낮추거나 전자의 이동을 억제하기 위하여 억셉터 도펀트의 첨가량을 조절하는 방법을 사용하였지만, 이는 화학양론비를 만족시키지 못하여 결함이 발생하는 등의 문제가 있다.
- [0022] 이와 달리, 본 실시 형태에 따른 유전체 조성물의 경우, Ba 이온 대비 사이즈가 작으면서 동일한 원자가를 갖거나(Ca) 또는 낮은 원자가를 갖는 원소(Na)를 Ba 자리에 치환함으로써 이러한 문제를 해결하였다. 도 1을 참조하여 구체적으로 설명하면, 도 1은 BaTiO₃에서 Ba를 Ca, Na가 치환하는 경우의 격자 구조가 변화하는 양상을 모식적으로 나타낸 것이다.
- [0023] 도 1에서 볼 수 있듯이, Ba보다 이온 사이즈가 작은 Ca나 Na가 Ba를 치환하는 경우, 격자가 수축되면서 격자 뒤틀림(lattice distortion)이 발생하며, 이에 따라 산소 공공(V)의 이동이 최소화될 수 있다. 이 경우, 산소 공공(V)의 이동도가 낮아짐에 따라 누설 전류가 줄어들어 우수한 특성을 갖는 유전체 조성물을 얻을 수 있다. 또한, Ba를 크기가 작은 원소로 치환하면서도 화학양론을 만족하거나(Ca의 경우) 또는 전자의 농도 증가를 최소화할 수 있으므로(Na의 경우), 유전특성의 저하를 최소화할 수 있다. 물론 Dy 또는 Y와 같은 원소들 역시 Ba 자리에 치환이 가능한 이온 사이즈를 갖고 있으나, 원자가가 Ba 이온 대비 크기 때문에 이와 같은 도너 타입 도펀트들은 Ba 사이트 치환 시 전자의 발생을 유발할 수 있기 때문에 격자 뒤틀림을 통한 신뢰성 향상 방법으로는 적합하지 않다.
- [0024] 다만, 본 발명자의 연구에 의하면, Na, Ca 모두 일정량 이상 첨가 시 유전율과 절연특성이 오히려 저하될 수 있는데, 이는 과량의 치환에 의한 극성(polarization) 크기의 감소나 유전특성 저하, 또는 결합화학적으로 생성되는 산소공공과 같은 결함의 농도가 증가하기 때문으로 이해된다.
- [0025] 따라서 Ba의 치환 원소를 선정함에 있어서는 그 함량비를 최적으로 선정할 필요가 있으며, 또한, (Ba, Na)/Ti 혹은 (Ba, Ca)/Ti 비율 역시 유전 특성에 미치는 영향이 크기 때문에 적정 비율을 결정할 필요가 있다. 이는 페로브스카이트(perovskite) 형 ABO₃ 구조에서 A/B ratio에 따라 A 사이트에 치환되는 첨가원소의 고용한계가 달라지기 때문에 소결 거동 및 유전특성과 신뢰성에 영향을 줄 수 있기 때문이다. 이와 관련하여, 본 발명자의 연구에 의하면, (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti가 1에 가까울 때 c/a가 크고 극성의 크기 역시 증가하기 때문에 높은 비유전특성을 얻을 수 있었다. 또한, Ba 사이트를 치환하는 원소의 고용한계가 가장 효율적이기 때문에 높은 유전특성 및 신뢰성을 갖기 위해서는 (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti을 1에 근접하게 설계할 필요가 있다.
- [0026] 상술한 사항들을 종합적으로 고려한 결과 본 실시 형태의 유전체 조성물에서는 x는 0.005 ≤ x ≤ 0.035이고, 0.994 < (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti < 1.003인 조건을 만족하도록 하였으며, 이에 대해서는 후술할 실험 결과에서 상세히 설명한다.
- [0027] 본 실시 형태에서 제안하는 상기와 같은 유전체 조성물을 사용함으로써, X5R, X7R 및 X8R 특성을 만족하며, 나

아가, 유전 특성과 고온 내전압 특성이 향상될 수 있다.

[0028] b) 제1 부성분

[0029] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 조성물은 제1 부성분으로서, Mn, V, Cr, Fe, Ni, Co, Cu 및 Zn 중 적어도 하나 이상을 포함하는 산화물 혹은 탄산염을 더 포함할 수 있다. 제1 부성분은 원자가 가변 억셉터(variable valence acceptor)로서, 유전체 조성물이 적용된 적층 세라믹 커패시터의 소성 온도 저하 및 고온 내전압 특성을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 이 경우, 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만 제1 부성분은 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 포함될 수 있다. 제1 부성분의 함량 및 후술하는 다른 부성분들의 함량은 주성분 100몰%에 대한 양으로서, 각 부성분이 포함하는 금속 이온의 몰%로 정의될 수 있다. 제1 부성분이 주성분 대비 0.1몰% 미만일 경우 내환원성 및 신뢰성이 저하될 수 있으며, 1.0몰% 이상일 경우 소성온도 증가 및 용량 저하 등이 발생할 수 있다.

[0030] c) 제2 부성분

[0031] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 조성물은 제2 부성분으로서, Mg 및 Al 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염을 더 포함할 수 있다. 상기 제2 부성분은 원자가 고정 억셉터(fixed valence acceptor)로서, 유전체 조성물이 적용된 적층 세라믹 커패시터의 소성 온도 저하 및 고온 내전압 특성을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 이 경우, 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만 제2 부성분은 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 포함될 수 있다. 제2 부성분이 주성분 대비 0.1몰% 미만일 경우 내환원성 및 신뢰성이 저하될 수 있으며, 1.0몰% 이상일 경우 소성온도 증가 및 용량 저하 등이 발생할 수 있다.

[0032] c) 제3 부성분

[0033] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 조성물은 제3 부성분으로서, Ce, Nb, La 및 Sb 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만 제3 부성분은 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 포함될 수 있다.

[0034] c) 제4 부성분

[0035] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 유전체 조성물은 제4 부성분으로서, Si, Ba, Ca 및 Al 중 적어도 하나의 산화물 또는 탄산염을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만 제4 부성분은 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 포함될 수 있다.

[0036] 또한, 제4 부성분의 다른 예로서, 상기 유전체 조성물은 Si를 포함하는 글라스 화합물을 포함할 수 있으며, 마찬가지로, 주성분 100몰%에 대비 0.1 내지 1.0몰% 포함될 수 있다.

[0037] 적층 세라믹 커패시터

[0038] 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 적층 세라믹 커패시터를 나타내는 개략적인 사시도이고, 도 3은 도 2의 I-I'를 따라 취한 적층 세라믹 커패시터를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[0039] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 다른 실시 예에 따른 적층 세라믹 커패시터는 유전체층(111)과 제1 및 제2 내부 전극(121, 122)이 교대로 적층된 세라믹 바디(110)를 가진다. 세라믹 바디(110)의 양 단부에는 세라믹 바디(110)의 내부에 교대로 배치된 제1 및 제2 내부 전극(121, 122)과 각각 도통하는 제1 및 제2 외부 전극(131, 132)이 형성되어 있다.

- [0040] 세라믹 바디(110)의 형상에 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 육면체 형상일 수 있다. 또한, 그 치수도 특별히 제한은 없고, 용도에 따라 적절한 치수로 할 수 있고, 예를 들면 $(0.6\sim 5.6\text{mm})\times(0.3\sim 5.0\text{mm})\times(0.3\sim 1.9\text{mm})$ 일 수 있다.
- [0041] 유전체층(111)의 두께는 커패시터의 용량 설계에 맞추어 임의로 변경할 수 있는데, 본 발명의 일 실시예에서 소성 후 유전체층의 두께는 1층당 바람직하게는 $0.2\mu\text{m}$ 이상일 수 있다. 너무 얇은 두께의 유전체층은 한층 내에 존재하는 결정립 수가 작아 신뢰성에 나쁜 영향을 미치기 때문에 유전체층의 두께는 $0.2\mu\text{m}$ 이상일 수 있다.
- [0042] 제1 및 제2 내부 전극(121, 122)은 각 단면이 세라믹 바디(110)의 대향하는 양 단부의 표면에 교대로 노출되도록 적층되어 있다. 제1 및 제2 외부 전극(131, 132)은 세라믹 바디(110)의 양 단부에 형성되고, 교대로 배치된 제1 및 제2 내부 전극(121, 122)의 노출 단면에 전기적으로 연결되어 커패시터 회로를 구성한다.
- [0043] 제1 및 제2 내부 전극(121, 122)에 함유되는 도전성 재료는 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 일 실시형태에 따른 유전체 조성물을 사용하여 세라믹 바디(110)를 형성하는 경우, 약 1300°C 이하의 환원분위기에서 소성이 가능함과 더불어 Ni 성분을 포함하는 물질로 내부전극(121, 122)을 형성할 수 있다.
- [0044] 제1 및 제2 내부 전극(121, 122)의 두께는 용도 등에 따라 적절히 결정할 수 있으며 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 또는 $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0045] 제1 및 제2 외부 전극(131, 132)에 함유되는 도전성 재료는 특별히 한정되지 않지만, 니켈(Ni), 구리(Cu), 또는 이들 합금을 이용할 수 있다. 제1 및 제2 외부 전극(131, 132)의 두께는 용도 등에 따라 적절히 결정할 수 있으며 특별히 제한되는 것은 아니나, 예를 들면 10 내지 $50\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0046]
- [0047] 세라믹 바디(110)를 구성하는 유전체층(111)은 본 발명의 일 실시형태에 따른 상술한 조성의 유전체 조성물을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 유전체 조성물에 대한 구체적인 설명은 상술한 본 발명의 일 실시형태에 따른 유전체 조성물의 특징과 동일하므로 여기서는 생략하도록 한다.
- [0049] 실험 예
- [0050] 이하, 본 발명의 발명자가 수행한 실험 예들을 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이는 발명의 구체적인 이해를 돕기 위한 것으로 본 발명의 범위가 실험 예에 의해서만 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 모재 주성분은 100nm 급의 BaTiO_3 분말을 사용하였고, 이 때 주성분 및 부성분의 구체적인 조성은 아래 표 1(Na 치환의 경우) 및 표 2(Ca 치환의 경우)과 같다. 구체적으로, 부성분의 함량을 하기 비율로 고정하고, Na 및 Ca의 함량과 $(\text{Ba}_{1-x}(\text{Na}, \text{Ca})_x)/\text{Ti}$ 값을 변화시킨 조성물 샘플들을 제작하였다.

표 1

[0052]

실험 예	주성분			부성분(%)						
	(Ba, Na)TiO ₃	X (%)	(Ba _{1-x} Na _x)/Ti	Dy ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂	Mn ₃ O ₄	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	(Ba _{1-x} Na _x)	0.0	0.994	1.0	0.7	0.5	0.2	0.05	0.1	1.25
2		0.5								
3		1.0								
4		1.5								
5		2.0								
6		2.5								
7		3.0								
8		3.5								
9		4.0								
10	(Ba _{1-x} Na _x)	0.0	0.997	1.0	0.7	0.5	0.2	0.05	0.1	1.25
11		0.5								
12		1.0								
13		1.5								
14		2.0								
15		2.5								
16		3.0								
17		3.5								
18		4.0								
19	(Ba _{1-x} Na _x)	0.0	1.000	1.0	0.7	0.5	0.2	0.05	0.1	1.25
20		0.5								
21		1.0								
22		1.5								
23		2.0								
24		2.5								
25		3.0								
26		3.5								
27		4.0								
28	(Ba _{1-x} Na _x)	0.0	1.003	1.0	0.7	0.5	0.2	0.05	0.1	1.25
29		0.5								
30		1.0								
31		1.5								
32		2.0								
33		2.5								
34		3.0								
35		3.5								
36		4.0								

표 2

[0053]

실험 예	주성분			부성분(%)						
	(Ba, Ca)TiO ₃	X (%)	(Ba _{1-x} Ca _x)/Ti	Dy ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂	Mn ₃ O ₄	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂

1	(Ba _{1-x} Ca _x)	0.5	0.994	1.0	0.7	0.5	0.2	0.05	0.1	1.25
2		1.0								
3		1.5								
4		2.0								
5		2.5								
6		3.0								
7		3.5								
8		4.0								
9	(Ba _{1-x} Ca _x)	0.5	0.997							
10		1.0								
11		1.5								
12		2.0								
13		2.5								
14		3.0								
15		3.5								
16		4.0								
17	(Ba _{1-x} Ca _x)	0.5	1.000							
18		1.0								
19		1.5								
20		2.0								
21		2.5								
22		3.0								
23		3.5								
24		4.0								
25	(Ba _{1-x} Ca _x)	0.5	1.003							
26		1.0								
27		1.5								
28		2.0								
29		2.5								
30		3.0								
31		3.5								
32		4.0								

[0054]

샘플 제작 과정을 보다 구체적으로 설명하면, 슬러리 제작 시에는 모재 주성분 및 부성분 파우더를 지르코니아 볼을 이용하여 혼합/분산하였고, 에탄올/톨루엔과 분산제를 혼합 후 기계적 밀링을 실시하였다. 이후 유전체층이 적절한 수준의 강도를 갖도록 바인더 혼합 공정을 추가하였다. 제조된 슬러리는 K2 벌크 시편 제작을 위해 소형 닥터 블레이드 방식의 성형 도포기(coater)를 이용하여 10~15 μ m의 두께로 성형 시트를 제조하였고, 압착 후 그린(green) 시편의 두께가 0.8mm 가량 되도록 적층 후 1.0cm (가로) x 1.0cm (세로) 크기의 K2 벌크 시편으로 절단 하였다.

[0055]

제작이 완료된 K2 벌크 시편은 400 $^{\circ}$ C, 에어(air) 가소 한 뒤에 소성온도 1300 $^{\circ}$ C 이하, 수소농도 0.5% H₂ 이하 조건에서 소성 후 전기적 특성 및 절연저항, 온도에 따른 용량 변화율(TCC) 등을 측정하였다. 벌크 타입 K2로 구현된 MLCC의 상온 정전용량 및 유전손실은 LCR 미터를 이용하여 1kHz, AC 1V에서 측정하였고, 10개씩 샘플을 취하여 상온 절연저항을 DC 전압을 인가한 상태에서 60초 경과 후 측정하였다. 온도에 따른 용량 변화율(TCC)은 -55 ~ 125 $^{\circ}$ C 온도 범위에서 1kHz, AC 1V 전압 인가 조건에서 실시하였다. 표 1 및 표 2에서 제작한 샘플들에 대하여 유전율, 고유 저항 및 고온 내전압 테스트를 실행한 결과는 아래 표 3(Na 치환의 경우) 및 표 4(Ca 치환의 경우)와 같다. 여기서, 각 특성 값과 함께 평가 결과를 함께 나타내었고, ◎는 우수, ○는 양호, △는 보통, X는 불량으로 처리된 것이다.

표 3

실험예	특성 (Na계)					
	유전율		고유 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		고온내전압 ($\text{V}/\mu\text{m}$)	
1	2805	○	1.77E+08	X	42	X
2	2798	○	2.58E+09	△	55	△
3	2698	△	7.05E+09	△	62	○
4	2688	△	1.12E+10	○	70	○
5	2625	△	2.24E+10	○	74	○
6	2657	△	9.01E+10	○	80	○
7	2595	△	6.38E+10	○	78	○
8	2257	X	3.98E+10	○	74	○
9	2158	X	8.12E+10	△	76	○
10	3152	◎	4.64E+08	X	61	△
11	3268	◎	6.38E+09	△	75	○
12	2977	○	8.92E+10	○	76	○
13	2987	○	1.08E+11	○	83	○
14	2980	○	4.88E+12	◎	91	◎
15	2974	○	8.69E+12	◎	95	◎
16	2789	○	1.25E+13	◎	92	◎
17	2672	△	9.89E+11	○	82	○
18	2454	△	9.89E+10	△	86	○
19	3325	◎	4.61E+09	△	65	△
20	3389	◎	6.10E+10	○	74	○
21	3152	○	8.82E+10	○	80	○
22	3185	○	2.08E+11	◎	92	◎
23	3088	○	5.65E+12	◎	105	◎
24	2986	○	9.69E+12	◎	98	◎
25	2812	○	3.25E+13	◎	96	◎
26	2906	○	1.89E+12	○	85	○
27	2675	△	8.94E+09	△	86	○
28	2812	○	3.77E+08	X	46	X
29	2832	○	2.73E+09	△	56	△
30	2741	△	8.15E+09	△	64	○
31	2680	△	1.95E+10	○	72	○
32	2639	△	2.65E+10	○	79	○
33	2663	△	8.65E+10	○	86	○
34	2545	△	7.69E+10	○	86	○
35	2321	X	6.98E+10	○	82	○
36	2215	X	8.12E+09	△	78	○

표 4

실험예	특성 (Ca계)					
	유전율		고유 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		고온내전압 ($\text{V}/\mu\text{m}$)	
1	2795	○	1.72E+09	△	58	△
2	2802	○	5.58E+09	△	64	○
3	2620	△	7.05E+09	△	72	○
4	2598	△	1.12E+10	○	75	○
5	2432	△	2.28E+10	○	82	○
6	2409	△	9.01E+10	○	80	○
7	2366	△	2.38E+11	○	88	○
8	2093	X	5.98E+11	○	92	○
9	3006	◎	8.82E+09	△	56	△
10	3120	◎	4.64E+10	○	74	○

11	3100	◎	6.38E+12	◎	90	◎
12	2988	◎	8.12E+12	◎	120	◎
13	2784	○	1.08E+13	◎	112	◎
14	2720	○	2.12E+13	◎	115	◎
15	2501	△	7.69E+12	○	80	○
16	2126	X	5.25E+11	○	82	○
17	2210	◎	9.89E+09	△	50	△
18	3358	◎	9.82E+09	△	75	○
19	3265	◎	8.62E+11	○	88	○
20	3206	◎	8.82E+13	◎	90	◎
21	2987	○	1.23E+13	◎	94	◎
22	2996	○	6.82E+11	○	82	○
23	2663	△	4.27E+11	○	75	○
24	2610	△	6.82E+09	△	72	○
25	2990	○	1.66E+09	△	52	△
26	2846	○	5.28E+09	△	68	○
27	2668	△	8.05E+09	△	72	○
28	2564	△	1.60E+10	○	75	○
29	2458	△	4.08E+10	○	82	○
30	2219	△	8.89E+10	○	80	○
31	2360	△	2.38E+11	○	75	○
32	1962	X	5.98E+10	○	78	○

[0058] 표 3 및 표 4의 실험 결과를 살펴보면, 우선, Na 또는 Ca이 전혀 첨가되지 않은 경우와 비교하여 0.5~3.5% 첨가된 경우, 즉, 조성식 $(Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)TiO_3$ 로 표시된 조성물에서, $0.005 \leq x \leq 0.035$ 인 경우에 유전특성의 큰 변화 없이 저항 특성과 내전압 특성이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, Ba의 일부가 이보다 이온 사이즈가 작은 Ca 또는 Na으로 치환됨으로써 격자 수축을 야기하여 산소 공공 등의 격자 내 이동을 억제해주기 때문으로 해석 가능하다.

[0059] 또한, $Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti$ 가 1에 가까운 값(0.994 ~ 1.003)으로 설정된 상기 실험 결과로부터 가장 효과가 좋은 범위를 도출하였으며, $Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti$ 가 0.994(표 3에서 실험 예 1-9, 표 4에서 실험 예 1-8)에 해당하는 조성물의 경우, 유전 특성이나 저항 특성이 저하되는 것을 확인하였다. 마찬가지로, $Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti$ 가 1.003(표 3에서 실험 예 29-36, 표 4에서 실험 예 25-32)에 해당하는 조성물의 경우, 유전 특성과 저항 특성(특히, 유전 특성)에 문제가 있음을 확인하였다.

[0060] 이러한 결과로부터 앞서 언급한 $0.994 < (Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti < 1.003$ 인 조건을 도출하였다. 이는 상술한 바와 같이, $(Ba_{1-x}(Na, Ca)_x)/Ti$ 값이 1에 가까울 때 c/a가 크고 극성의 크기 역시 증가하기 때문에 높은 비유전특성을 얻을 수 있으며, 나아가, Ba 사이트를 치환하는 원소의 고용한계가 가장 효율적이기 때문에 높은 유전특성 및 신뢰성을 가질 수 있기 때문으로 설명될 수 있을 것이다.

[0061] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

[0062] 110: 세라믹 바디

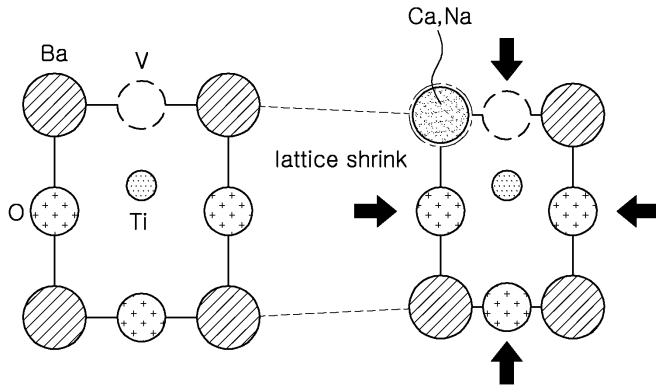
111: 유전체층

121, 122: 제1 및 제2 내부전극

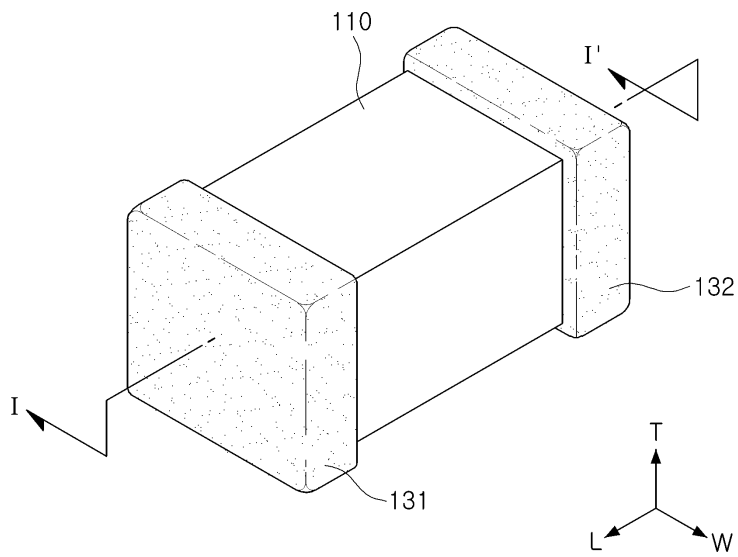
131, 132: 제1 및 제2 외부전극

도면

도면1



도면2



도면3

