

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
H01G 4/12

(45) 공고일자 1993년04월06일
(11) 공고번호 특1993-0002628

(21) 출원번호	특1990-0002472	(65) 공개번호	특1990-0013550
(22) 출원일자	1990년02월27일	(43) 공개일자	1990년09월06일
(30) 우선권 주장	48868 1989년02월28일 일본(JP)		
(71) 출원인	다이요유덴 가부시끼가이샤 가와다 미쓰구		
	일본국 도오쿄도 다이도오꾸 우에노 6쵸메 16고 20방		
(72) 발명자	키시 히로시		
	일본국 도오쿄도 다이도오꾸 우에노 6쵸메 16고 20방 다이요유덴 가부시끼가이샤(내)		
	차소노 히로가즈		
	일본국 도오쿄도 다이도오꾸 우에노 6쵸메 16고 20방 다이요유덴 가부시끼가이샤(내)		
	오오시오 미노루		
	일본국 도오쿄도 다이도오꾸 우에노 6쵸메 16고 20방 다이요유덴 가부시끼가이샤(내)		
	사이토우 히로시		
	일본국 도오쿄도 다이도오꾸 우에노 6쵸메 16고 20방 다이요유덴 가부시끼가이샤(내)		
	나카무라 토시아		
	일본국 도오쿄도 다이도오꾸 우에노 6쵸메 16고 20방 다이요유덴 가부시끼가이샤(내)		
	시즈노 히사미쓰		
	일본국 도오쿄도 다이도오꾸 우에노 6쵸메 16고 20방 다이요유덴 가부시끼가이샤(내)		
(74) 대리인	남상선		

심사관 : 홍승규 (책자공보 제3206호)

(54) 자기콘덴서 및 그의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

자기콘덴서 및 그의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예에 관한 적층형 자기콘덴서를 보여주는 단면도.

제2도는 첨가성분의 조성범위를 보여주는 3각도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

12 : 자기층 14 : 내부전극

16 : 외부전극

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유전체 자기와 적어도 2개의 전극으로 이루어지는 단층 또는 적층 구조의 자기콘덴서 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

종래, 적층자기콘덴서를 제조할시에는, 유전체 자기원료 분말로 이루어지는 그린시트(미소결 자기시트)에 백금 또는 팔라듐등과 같은 귀금속의 도전성 페이스트를 바람직한 패턴으로 인쇄하고, 이것을 여러개 포개어 압착하고, 1300℃-1600℃의 산화성 분위기중에서 소결시켰다. 이에 의하여 유전체 자기와 내부 전극이 동시에 얻어진다. 이와같이, 귀금속을 사용하면, 산화성 분위기중에서 고온으로 소결시켜도 목적으로하는 내부전극을 얻을 수가 있다. 그러나, 백금, 팔라듐 등의 귀금속은 고가이기 때문에, 필연적으로 적층자기콘덴서의 값이 비싸졌다.

상기 문제를 해결할 수 있는 것으로서, 본건 출원인에 관한 일본특허공고 61-14607호 공보에는, $(Ba_{k-x}M_x)_0kTiO_2$ (단, M는 Mg 및 Zn중의 적어도 1종)으로 이루어지는 기본 성분과, Li_2O 와 SiO_2 로 이루어지는 첨가성분을 포함하는 유전체 자기조성물이 개시되어 있다.

또한 일본특허공고 61-14608호 공보에는, 상기 일본특허공고 61-14607호 공보의 Li_2O 와 SiO_2 대신에, Li_2O 와 SiO_2 와 MO(단, M는 BaO, CaO 및 SrO중의 적어도 1종)으로 이루어지는 첨가성분을 포함하는 유전체 자기조성물이 개시되어 있다.

또한 일본특허공고 61-14609호 공보에는, $(Ba_{k-x}M_xL_y)_0kTiO_2$ (단, M은 Mg 및 Zn의 적어도 1종, L은 Sr 및 Ca중 적어도 1종)으로 이루어지는 기본성분과 Li_2O 와 SiO_2 로 이루어지는 첨가성분과를 포함하는 유전체 자기조성물이 개시되어 있다.

또한 일본특허공고 61-14610호 공보에는, 상기 일본특허공고 61-14609호 공보에 있어서 Li_2O 와 SiO_2 대신에 Li_2O 와 SiO_2 와 MO(단, M는, BaO, CaO 및 SrO중 적어도 1종)로 이루어지는 첨가성분을 포함하는 유전체 자기조성물이 개시되어 있다.

또한, 일본특허공고 61-14611호 공보에는, $(Ba_{k-x}M_x)_0kTiO_2$ (단, M은 Mg, Zn, Sr 및 Ca의 적어도 1종)으로 이루어지는 기본성분과 B_2O_3 와 SiO_2 로 이루어지는 첨가성분을 포함하는 유전체 자기조성물이 개시되어 있다.

또한, 일본특허공보 62-1595호 공보에는, $(Ba_{k-x}M_x)_0kTiO_2$ (단, M은 Mg, Zn, Sr 및 Ca중 적어도 1종)으로 이루어지는 기본성분과, B_2O_3 와 MO (단, M은 BaO, MgO, ZnO, SrO 및 CaO중 적어도 1종)으로 이루어지는 첨가성분을 포함하는 유전체 자기조성물이 개시되어 있다.

또한, 일본특허공고 62-1596호 공보에는, 상기 일본특허공고 62-1595호 공보의 B_2O_3 와 MO대신에, B_2O_3 와 SiO_2 와 MO(M은 BaO, MgO, ZnO, SrO 및 CaO중 적어도 1종)으로 이루어지는 첨가성분을 포함하는 유전체 자기조성물이 개시되어 있다.

이들에 개시되어 있는 유전체 자기조성물은, 환원성 분위기 1200℃이하의 조건의 소성으로 얻을 수 있으며, 비유전율이 2000 이상, 정전용량의 온도변화율이 -25℃+85℃로 ±10%의 범위로 할 수가 있는 것이다.

그러나, 근년의 전자화로의 고밀도화에 수반하여, 적층콘덴서의 소형화의 요구가 대단히 강하고, 이에 대응하기 위하여, 온도변화율을 악화시키는 일 없이 유전체의 비유전율을 상기 각 공보에 개시되어 있는 유전체 자기조성물의 비유전율 보다도 가일층 증대시키는 것이 바람직하도록 되어 있다.

따라서, 본 발명의 목적은, 비 산화성 분위기, 1200℃이하의 온도에서의 소성으로 얻을 수 있는 것임에도 불구하고, 높은 유전율을 가지며, 또한 넓은 온도 범위에 걸쳐서 유전율의 온도변화율이 작은 유전체 자기를 구비하고 있는 자기콘덴서 및 그의 제조방법을 제공하려는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 유전체 자기와, 자기에 접촉하고 있는 적어도 2개의 전극으로 이루어지는 자기 콘덴서에 있어서, 자기가 100.0중량부의 기본성분과, 0.2-5.0중량부의 첨가성분으로 이루어지며, 기본성분이, $(1-\alpha) \{ (Ba_{k-x}M_x)_0kTiO_2 + \alpha CaZrO_3 \}$ (단, M은 Mg, Zr중 적어도 1종의 금속, α 는 0.005-0.04, k는 1.00-1.05, x는 0.01-0.10를 만족시키는 수치)이며, 첨가성분이 B_2O_3 와 SiO_2 와 MO(단, MO는 BaO, SrO, CaO, MgO 및 ZnO중 적어도 1종의 금속 산화물)로 이루어지며, 또한 B_2O_3 와 SiO_2 와 MO와의 조성범위가 이들의 조성을 몰%로 표시하는 3각도에 있어서의 B_2O_3 가 1몰%, SiO_2 가 80몰%, MO가 19몰%의 점(A)과, B_2O_3 가 1몰%, SiO_2 가 39몰%, MO가 60몰%인 점(B)와, B_2O_3 가 30몰%, SiO_2 가 0몰%, MO가 70몰%의 점(C)와, B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 0몰%, MO가 10몰%의 점(D)와, B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 10몰%, MO가 0몰%의 점(E)와, B_2O_3 가 20몰%, SiO_2 가 80몰%, MO가 0몰%의 점(F)를 순차로 연결하는 6개의 직선으로 둘러싸여진 영역내의 것인 콘덴서에 관한 것이다.

더우기, 기본 성분을 보여주는 조성식에 있어서, k-x, x, k는 물론 각각의 원소의 원자수를 표시하고, $(1-\alpha)$ 와 α 는 조성식의 제1항의 $(Ba_{k-x}M_x)_0kTiO_2$ 와 제2항의 $CaZrO_3$ 와의 비율을 몰로 표시하는 것이며, Ba는 바륨, O는 산소, Ti는 티탄, Ca는 칼슘, Zr은 지르코늄, Mg은 마그네슘, Zn은 아연이다. 첨가성분에 있어서의 B_2O_3 는 산화붕소, SiO_2 는 산화규소, BaO는 산화바륨, SrO는 산화스트론튬, CaO는 산화칼슘, MgO는 산화마그네슘, ZnO는 산화아연이다.

제조방법에 관한 발명은, 상기의 기본성분과 첨가성분과의 혼합물을 준비하는 공정과, 적어도 2개의 전극부분을 갖는 혼합물의 성형물을 작성하는 공정과, 전극 부분을 갖는 성형물을 비산화성 분위기로 소성하는 공정과, 소성으로 얻어진 성형물을 산화성 분위기로 열처리하는 공정을 포함하는 자기 콘덴서의 제조방법에 관한 것이다.

상기 발명의 자기콘덴서에 있어서의 유전체 자기를 비산화성 분위기가, 1200℃ 이하의 소성으로 얻을 수 있다. 따라서, 니켈등의 비금속의 도전성 페이스트를 그린시트에 도포하고, 그린시트와 도전성

페이스트를 동시에 소성하는 방법에 의하여 자기콘덴서를 제조할 수 있게 된다. 유전체 자기의 조성을 본 발명으로 특정된 범위내에서 이루어지게 행함으로써, 비유전율이 3000이상, 유전체 손실 $\tan \delta$ 가 2.5%이하, 저항률 ρ 가 $1 \times 10^6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상이며, 또한 비유전율의 온도 변화율의 $-55^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ 에서 $-15\% \sim +15\%$ (25°C 를 기준), $-25^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 에서 $-10\% \sim +10\%$ (20°C 를 기준)의 범위로 수축하는 유전체 자기를 구비한 콘덴서를 제공할 수 있다.

[실시예]

다음에, 본 발명에 따르는 실시예 및 비교예에 대하여 설명한다.

먼저, 본 발명에 따르는 기본성분의 조성식

$(1-\alpha)\{\text{Ba}_{k-x}\text{M}_x\}\text{O}_k\text{TiO}_2 + \alpha \text{CaZrO}_3$ 에 있어서 제 1항의 $(\text{Ba}_{k-x}\text{M}_x)\text{O}_k\text{TiO}_2$ (이하 제 1기본성분이라 칭함)를 제 1표의 시료 No.1의 k-x, x, k의 값에 제시하는 비율로 얻기 위하여, 환원하면, $(\text{Ba}_{0.96}\text{Mg}_{0.06})\text{O}_{1.2}\text{TiO}_2$, 더욱 상세히는, $(\text{M}_{0.06}=\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.01})$ 이므로, $(\text{Ba}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.01})\text{O}_{1.02}\text{TiO}_2$ 를 얻기 위하여, 순도 99.0% 이상의 BaCO_3 (탄산바륨), MgO (산화마그네슘), ZnO (산화아연), 및 TiO_2 (산화티탄)을 준비하고, 불순물을 중량에 포함시키지 않고

BaCO_3 : 1044.06g(0.96몰부 상당)

MgO : 11.11g(0.05몰부 상당)

ZnO : 4.49g(0.01몰부 상당)

TiO_2 : 440.34g(1몰부 상당)

을 칭량하였다.

다음에, 칭량된 이들 원료를 포트밀에 넣고, 다시 알루미늄아 불과 물 2.5ℓ를 넣어, 15시간 습식 교반한후, 교반물을 스텐레스포트에 넣어서 열풍식 건조기로 150°C , 4시간 건조시켰다. 다음에 이 건조물을 대략분쇄하고, 이러한 분쇄물을 터널로로 대기중에서 1200°C , 2시간 동안 가소성하여, 상기 조성식의 기본성분을 얻었다.

또한, 기본성분의 조성식의 제2항의 CaZrO_3 (이하, 제2기본성분이라고 칭함)를 얻기 위하여, CaCO_3 (탄산칼슘)과 ZrO_2 (산화지르코늄)가 등 몰이 되도록 전자를 448.96g, 후자를 551.04g 각각 칭량하고, 이들을 혼합하고, 건조하여, 분쇄한 후에, 약 1250°C 로 2시간 대기중에서 소성하였다.

다음에, 제1표의 시료 No.1에서와 같이 $1-\alpha$ 가 0.98몰, α 가 0.02몰로 되도록, 98몰부(984.34g)의 제1기본성분($\text{Ba}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.01})\text{O}_{1.02}\text{TiO}_2$ 의 분말과, 2몰부(15.6g)의 제2기본성분(CaZrO_3)의 분말을 혼합하여 1000g의 기본성분을 얻었다.

한편, 제1표의 시료 No.1의 첨가성분을 얻기 위하여, B_2O_3 를 1.03g(1몰부)와, SiO_2 를 70.57g(80몰부)와, BaCO_3 를 11.03g(3.8몰부)와, CaCO_3 를 13.99g(9.5몰부)와, MgO 를 3.38g(5.7몰부)를 각각 칭량하고, 이 혼합물에 알코올을 300cc첨가하고, 폴리에틸렌 포트에서 알루미늄아 불을 사용하여 10시간 교반한 후, 대기중 1000°C 2시간 가소성하고, 이것을 300cc의 물과 함께 알루미늄아 포트에 넣고, 알루미늄아 불로 15시간 분쇄하고, 그 후, 150°C 로 4시간 건조시켜서 B_2O_3 가 1몰%, SiO_2 가 80몰%, MO 가 19몰% (BaO 3.8몰% + CaO 9.5몰% + MgO 5.7몰%)의 조성의 첨가성분의 분말을 얻었다. 더우기, MO 의 내용인 BaO 와 CaO 와 MgO 의 비율은 제1표에서와 같이 20몰%, 50몰%, 30몰%로 된다.

다음에, 100중량부(1000g)의 기본성분에 2중량부(20g)의 첨가성분을 첨가하고, 다시 아크릴산 에스테르폴리머, 글리세린, 축합인산염의 수용액으로 이루어지는 유기결합대를 기본성분과 첨가성분의 합계중량에 대하여 15중량%에 첨가하고, 다시, 50중량%의 물을 첨가하고, 이들을 폴밀에 넣어서 분쇄 및 혼합해서 자기원료의 슬러리를 제작하였다.

다음에, 상기 슬러리를 진공탈포기에 넣어서 탈포하고, 이 슬러리를 리버스 롤코터에 넣어, 이로부터 얻어지는 박막성형물을 길다란 폴리에스테르 필름상에 연속하여 수취하는 동시에, 동 필름상에서 이것을 100°C 로 가열한 후, 건조하고 두께 약 $25 \mu\text{m}$ 의 미소결 자기시트를 얻었다. 이 시트는 길다란 것이지만, 이것을 100cm 각의 정사각형으로 재단하여 사용한다.

한편, 내부전극용의 도전페이스트는, 입경 평균 $1.5 \mu\text{m}$ 의 니켈분말 10g과 에틸셀룰로오스 0.9g을 부틸카비톨(디에틸 그리콜 모노부틸에테르의 상품명) 9.1g로 용해시킨것을 교반기에 넣어, 10시간 교반함으로써 얻었다. 이 도전 페이스트를 길이 14mm, 폭 7mm의 패턴을 50개 갖는 스크린을 거쳐서 상기 미소결 자기시트의 한쪽에 인쇄한 후, 이것을 건조시켰다.

다음에, 인쇄면을 위로하여 미소결 자기시트를 2매 적층하였다. 이때, 인접하는 상하의 시트에서, 그의 인쇄면이 패턴의 길이방향으로 약 절반이 어긋나도록 배치하였다. 다시 이 적층물의 상하 양면에 각각 4매씩 두께 $60 \mu\text{m}$ 의 미소결 자기시트를 적층하였다. 이어서, 이 적층물을 약 50°C 의 온도에서 두께방향으로 약 40톤의 하중을 가하여 압착시켰다. 그후 이 적층물을 격자형상으로 재단하고, 50개의 적층집을 얻었다.

다음에, 이 적층체를 분위기 소성이 가능한 로에 넣고, 대기 분위기중에서 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 속도로 600°C 까지 승온하고, 유기 결합재를 연소시켰다. 그후, 로의 분위기를 대기로부터 H_2 (체적%) + N_2 (98체적%)의 분위기로 바꾸었다. 그리하여 로를 상술한 바와같이 환원성 분위기(비산화성 분위기)로한 상태로 유지하여, 적층체 가열온도를 500°C 에서 소결온도인 1150°C (최고온도)로 3시간 유지한 후, $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 속도로 600°C 까지 강온하고, 분위기를 대기분위기(산화성 분위기)로 바꾸어서, 600°C 를 30분간

유지하여 산화처리를 행하고, 그 후, 실온까지 냉각하여 적층소결체 칩을 제작하였다.

다음에, 제1도에 제시하는 적층자기콘덴서(10)을 얻기 위하여, 3개의 유전체 자기층(12)과 2개의 내부전극(14)로 이루어지는 적층소결체 칩(15)에 한쌍의 외부전극(16)을 형성하였다. 더우기, 외부전극(16)은, 전극이 노출하는 소결체 칩(15)의 측면에 아연과 유리플릿트(glass frit)와 전색제(vehicle)로 이루어지는 도전성 페이스트를 도포하여 건조시키고, 이것을 대기중에서 550℃의 온도로 15분간 달구어 붙이고, 아연전극층(18)을 형성하고, 다시 이 위에 무전해 도금법으로 동층(20)을 형성하고, 다시 이 위에 전기 도금법으로 Pb-Sn납땜층(22)을 설정함으로써 형성된다.

이 콘덴서(10)의 유전체 자기층(12)의 두께는 0.02mm, 한쌍의 내부전극(14)의 대향면적은 $5\text{mm} \times 5\text{mm} = 25\text{mm}^2$ 이다. 더우기 소결후의 자기층(12)의 조성은, 소결전의 기본성분과 첨가성분과의 혼합조성과 실질적으로 같다.

다음에, 콘덴서(10)의 전기특성을 측정하고, 그의 평균치를 얻은바, 제2표와 같이, 비유전율 ϵ_s 가 3720, $\tan \delta$ 가 1.0%, 저항율 ρ 가 $3.9 \times 10^6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25℃의 정전용량을 기준으로한 -55℃ 및 +125℃의 정전용량의 변화율 ΔC_{-55} , ΔC_{125} 가 -10.3%, +4.2%, 20℃의 정전용량을 기준으로한 -25℃, +85℃의 정전용량의 ΔC_{-25} , ΔC_{85} 는 -5.2%, -5.8%이었다.

더우기, 전기적 특성은 다음 요령으로 측정하였다.

(A) 비유전율 ϵ_s 는, 온도 20℃, 주파수 1kHz, 전압(실효치) 1.0V의 조건으로 정전용량을 측정하고, 이 측정치 한쌍의 내부전극(14)의 대향면적 25mm^2 와 한쌍의 내부전극(14)간의 자기층(12)의 두께 0.02mm에서 계산으로 구하였다.

(B) 유전체 손실 $\tan \delta$ (%)는 비유전율과 동일조건으로 측정하였다.

(C) 저항율 ρ ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)는 온도 20℃에서 DC 100V를 1분간 인가한 후에 한쌍의 외부전극(16)간의 저항치를 측정하고, 이 측정치와 칩수에 기인하여 계산으로 구하였다.

(D) 정전용량의 온도특성은, 항온조중에 시료를 넣고, -55℃, -25℃, 0℃, +20℃, 25℃, +40℃, +60℃, +85℃, +105℃, +125℃의 각 온도에 있어서, 주파수 1kHz, 전압(실효치) 1.0V의 조건으로 정전용량을 측정하고, 20V 및 25℃인 때의 정전용량에 대한 각 온도에 있어서의 변화율을 구함으로써 얻었다.

이상, 시료 No.1의 제작방법 및 그의 특성에 대하여 기술하였지만, 시료 No. 2-74에 대해서도, 기본성분 및 첨가성분의 조성, 이들의 비율, 및 환원성 분위기에서의 소성온도를 제1표 및 제2표에서와 같이 변경한 외에는, 시료 No.1과 완전히 동일한 방법으로 적층자기콘덴서를 제작하고, 동일방법으로 전기적특성을 측정하였다.

제1표는, 각각의 시료의 기본성분과 첨가성분과의 조성을 보여주고, 제2표는 각각의 시료의 소성온도, 및 전기적 특성을 보여준다. 더우기, 제1표의 기본성분란의 $1-\alpha$, α 는 제1기본성분과 제2기본성분의 비율을 몰로 표시하고, $k-x$, x , k 는 조성식의 각 원소의 원자수, 즉 Ti의 원자수를 1로한 경우의 각 원소의 원자수의 비율을 보여준다. x란의 Mg, Zn은, 일반식의 M의 내용을 보여주고, 이들의 란에는 이들의 원자수가 제시되고, 합계의 란에는 이들의 합계치(x치)가 제시되어 있다. 첨가성분의 첨가량은 기본성분 100중량부에 대한 중량부로 표시되어 있다. 첨가 성분의 MO의 내용량에는, BaO, MgO, ZnO, SrO, CaO의 비율로 몰%로 표시되어 있다. 제2표에 있어서, 정전용량의 온도특성은, 25℃의 정전용량을 기준으로하는 -55℃ 및 +125℃의 정전용량 변화율을 ΔC_{-55} (%), ΔC_{125} (%), 20℃의 정전용량을 기준으로한 -25℃ 및 +85℃의 정전용량 변화율을 ΔC_{-25} (%), ΔC_{85} (%)로 표시되어 있다.

[제 1표]

시료 번호	기 본 성 분 (100중량부)							첨 가 성 분								
	1-α	α	K-X	X			k	첨가량 (중량부)	조 성 (몰%)			MO의 내용(몰%)				
				Mg	Zn	합계			B ₂ O ₃	SiO ₂	MO	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO
1	0.98	0.02	0.96	0.05	0.01	0.06	1.02	2.0	1	80	19	20	-	50	30	-
2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	39	60	"	-	"	"	-

3	"	"	"	"	"	"	"	"	30	0	70	"	—	"	"	—
4	"	"	"	"	"	"	"	"	90	0	10	"	—	"	"	—
5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	10	—	—	—	—	—	—
6	"	"	"	"	"	"	"	"	20	80	—	—	—	—	—	—
7	"	"	"	"	"	"	"	"	15	30	55	20	—	50	30	—
8	"	"	"	"	"	"	"	"	45	15	40	"	—	"	"	—
9	"	"	"	"	"	"	"	"	20	50	30	"	—	"	"	—
10	"	"	"	"	"	"	"	"	50	30	20	"	—	"	"	—
11	"	"	"	"	"	"	"	"	10	20	70	"	—	"	"	—
12	"	"	"	"	"	"	"	"	95	5	—	—	—	—	—	—
13	"	"	"	"	"	"	"	"	10	85	5	20	—	50	30	—
14	"	"	"	"	"	"	"	"	20	50	30	100	—	—	—	—
15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	100	—	—	—
16	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	—	100	—	—
17	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	100	—
18	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	100
19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	20	20	20	20
20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—
21	"	"	"	"	"	"	"	0.2	15	75	10	—	50	—	50	—
22	"	"	"	"	"	"	"	1.0	"	"	—	—	"	—	"	—
23	"	"	"	"	"	"	"	3.0	"	"	"	—	"	—	"	—
24	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	"	"	—	"	—	"	—
25	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	"	"	—	"	—	"	—
26	0.995	0.005	"	0.06	0.02	0.08	1.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	"	"	"	"	"	"	"	0.2	45	15	40	20	20	20	20	20
28	"	"	"	"	"	"	"	1.0	"	"	"	"	"	"	"	"
29	"	"	"	"	"	"	"	3.0	"	"	"	"	"	"	"	"
30	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	"	"	"	"	"	"	"
31	"	"	"	"	"	"	"	7.0	45	15	40	"	"	"	"	"
32	0.96	0.04	0.99	0.02	0.02	0.04	1.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	"	"	"	"	"	"	"	0.2	60	—	40	—	—	100	—	—
34	"	"	"	"	"	"	"	1.0	"	—	"	—	—	"	—	—
35	"	"	"	"	"	"	"	3.0	"	—	"	—	—	"	—	—
36	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	—	"	—	—	"	—	—
37	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	—	"	—	—	"	—	—
38	1.00	—	0.91	0.05	0.05	0.10	1.01	3.0	50	45	5	—	100	—	—	—
39	0.995	0.005	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	"	—	—	—
40	0.98	0.02	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	"	—	—	—

41	0.96	0.04	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	"	-	-	-
42	0.95	0.05	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	"	-	-	-
43	1.00	-	0.96	0.02	"	0.07	1.03	1.0	5	55	40	20	20	20	20	20	20
44	0.995	0.005	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
45	0.98	0.02	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
46	0.96	0.04	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
47	0.95	0.05	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
48	0.98	0.02	1.00	-	-	-	1.00	0.5	20	50	30	-	-	-	100	-	-
49	"	"	0.99	0.01	-	0.01	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
50	"	"	"	-	0.01	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
51	"	"	0.97	0.02	"	0.03	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
52	"	"	0.95	0.01	0.04	0.05	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
53	"	"	0.92	0.04	"	0.08	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
54	"	"	0.90	0.10	-	0.10	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
55	"	"	"	-	0.10	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
56	"	"	0.88	0.12	-	0.12	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
57	"	"	"	-	0.12	"	"	"	"	"	"	"	-	-	-	"	-
58	0.97	0.03	1.05	-	-	-	1.05	3.0	45	15	40	20	20	20	20	20	20
59	"	"	1.04	0.01	-	0.01	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
60	"	"	"	-	0.01	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
61	"	"	1.00	0.03	0.02	0.05	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
62	"	"	0.97	0.06	"	0.08	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
63	"	"	0.95	"	0.04	0.10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
64	"	"	0.93	"	0.06	0.12	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
65	0.98	0.02	0.94	0.04	-	0.04	0.98	1.0	50	30	20	-	-	100	-	-	-
66	"	"	0.96	"	-	"	1.00	"	"	"	"	-	-	"	-	-	-
67	"	"	0.99	"	-	"	1.03	"	"	"	"	-	-	"	-	-	-
68	"	"	1.01	"	-	"	1.05	"	"	"	"	-	-	"	-	-	-
69	"	"	1.03	"	-	"	1.07	"	"	"	"	-	-	"	-	-	-
70	0.99	0.01	0.90	0.02	0.06	0.08	0.98	2.0	15	30	55	20	20	20	20	20	20
71	"	"	0.92	"	"	"	1.00	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
72	"	"	0.95	"	"	"	1.03	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
73	"	"	0.97	"	"	"	1.05	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
74	"	"	1.00	"	"	"	1.07	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

[제 2표]

시 료 번 호	소성온도 (℃)	재 특 성						
		ϵ_s	$\tan\delta$ (%)	ρ MΩ·cm	ΔC_{-55} (%)	ΔC_{125} (%)	ΔC_{-25} (%)	ΔC_{45} (%)
1	1150	3720	1.0	3.9×10^6	-10.3	+4.2	-5.2	-5.8
2	1160	3700	0.9	4.4×10^6	-8.8	+2.5	-4.0	-6.4
3	1140	3700	1.0	3.8×10^6	-8.3	+4.9	-4.8	-4.5
4	1120	3750	1.0	2.8×10^6	-11.7	+5.3	-8.0	-6.2
5	1120	3710	1.2	2.5×10^6	-11.9	+6.1	-8.1	-6.4
6	1140	3740	1.2	1.7×10^6	-10.3	+4.8	-7.0	-6.1
7	1140	3710	0.9	3.1×10^6	-8.5	+3.1	-5.1	-5.5
8	1120	3720	1.1	2.7×10^6	-9.1	+4.0	-4.8	-6.0
9	1150	3680	1.1	3.1×10^6	-8.7	+2.6	-5.3	-6.4
10	1140	3720	1.0	3.3×10^6	-10.2	+3.1	-7.5	-6.4
11	1250	치밀한 소결체 얻어지지 않음						
12	1250	"						
13	1250	"						
14	1150	3720	1.0	3.4×10^6	-8.4	+2.1	-5.1	-6.2
15	1150	3740	1.0	4.1×10^6	-7.8	+1.6	-4.8	-6.9
16	1150	3720	1.1	3.7×10^6	-8.8	+2.1	-5.6	-6.1
17	1150	3730	1.2	4.6×10^6	-7.5	+1.5	-4.4	-7.3
18	1150	3690	1.0	3.3×10^6	-9.1	+2.2	-5.9	-6.6
19	1150	3740	1.0	3.8×10^6	-8.5	+2.0	-4.7	-6.4
20	1250	"						
21	1190	4320	1.5	1.2×10^6	-10.3	+3.1	-5.8	-4.1
22	1170	4040	1.3	2.3×10^6	-9.8	+5.2	-5.3	-4.0
23	1130	3460	1.1	4.1×10^6	-11.1	+2.1	-5.9	-7.1
24	1100	3220	1.5	2.2×10^6	-12.4	-0.4	-7.2	-9.3
25	1070	2750	1.8	1.0×10^6	-16.9	-3.7	-8.8	-12.6
26	1250	치밀한 소결체 얻어지지 않음						
27	1180	4220	1.1	3.1×10^6	-11.8	+7.3	-7.9	-1.8
28	1160	4060	1.1	4.1×10^6	-11.9	+8.2	-7.6	-0.5
29	1120	3560	1.3	4.4×10^6	-12.4	+4.1	-8.2	-3.9
30	1090	3020	1.8	2.5×10^6	-13.8	+1.6	-9.5	-6.3
31	1050	2810	2.0	1.3×10^6	-18.5	-2.1	-10.3	-7.7
32	1250	치밀한 소결체 얻어지지 않음						
33	1180	4510	1.8	2.5×10^6	-4.2	-8.2	-3.1	-8.4
34	1140	4180	1.3	5.3×10^6	-4.2	-9.0	-3.0	-9.0

35	1100	3760	1.1	5.9×10^6	-5.2	-10.2	-3.6	-9.1
36	1070	3150	1.8	2.2×10^6	-7.4	-11.2	-4.5	-9.5
37	1040	2870	2.0	1.3×10^6	-10.3	-14.5	-7.2	-11.2
38	1120	3470	1.3	2.8×10^6	-21.2	+11.5	-13.2	+5.1
39	1100	3520	1.1	2.9×10^6	-14.2	+6.2	-9.5	-1.6
40	1100	3500	1.0	2.9×10^6	-11.8	+1.8	-7.6	-6.2
41	1100	3580	1.1	2.8×10^6	-4.0	-2.9	-2.5	-9.0
42	1100	3550	1.0	2.8×10^6	+3.1	-8.2	+0.2	-15.3
43	1180	4030	1.2	6.0×10^6	-16.3	+5.9	-10.5	+1.9
44	"	4210	1.1	5.5×10^6	-13.7	+1.2	-8.5	-2.7
45	"	4100	1.2	5.4×10^6	-7.4	+0.1	-1.5	-4.2
46	"	4060	1.3	4.8×10^6	-1.4	-6.8	-2.1	-7.5
47	"	4240	1.1	5.1×10^6	+5.5	-11.9	+1.5	-11.0
48	1160	3660	1.7	1.6×10^6	-18.3	+12.5	-12.2	+5.4
49	1150	3950	1.2	3.3×10^6	-12.4	+4.6	-7.5	+1.3
50	1150	3980	1.4	1.8×10^6	-12.9	+3.3	-8.0	+1.2
51	1160	3750	1.2	3.2×10^6	-12.0	+3.0	-5.5	-2.4
52	1160	3730	1.5	2.5×10^6	-10.8	+1.6	-5.1	-3.7
53	1160	3660	1.1	3.4×10^6	-10.4	+0.6	-5.9	-6.9
54	1180	3620	1.1	3.4×10^6	-10.6	+2.1	-5.8	-8.4
55	1180	3510	1.4	1.8×10^6	-12.7	-2.1	-8.3	-8.6
56	1190	3630	1.0	3.5×10^6	-10.8	-5.1	-5.3	-11.9
57	1170	3470	1.6	1.2×10^6	-13.4	-3.3	-9.5	-12.2
58	1140	3590	1.7	1.4×10^6	-17.5	+11.4	-12.1	+5.8
59	1130	3380	1.2	2.1×10^6	-11.8	+5.8	-9.0	+1.4
60	1130	3580	1.6	1.4×10^6	-12.0	+4.2	-9.0	+1.2
61	1140	3710	1.4	2.4×10^6	-3.8	+0.9	-1.8	-8.0
62	1170	3420	1.1	3.5×10^6	-3.6	+0.2	-1.0	-8.4
63	1160	3350	1.0	4.0×10^6	-3.0	-3.1	-0.2	-9.4
64	1160	3420	1.2	3.6×10^6	-3.4	-6.2	-1.0	-11.5
65	1130	3060	2.4	6.3×10^4	-21.5	-12.8	-15.5	-9.2
66	1160	3530	1.1	3.1×10^6	-12.7	+6.2	-6.5	-5.3
67	1160	3520	0.9	3.5×10^6	-11.0	+5.5	-6.3	-5.5
68	1180	3390	0.9	5.3×10^6	-9.5	+1.2	-4.9	-6.2
69	1250			치밀한 소결체 얻어지지 않음				
70	1140	3070	4.1	2.4×10^4	-22.5	-11.8	-14.1	-10.5
71	1150	3530	1.2	3.1×10^6	-11.0	+2.6	-7.2	-5.3
72	1170	3580	1.2	3.3×10^6	-10.5	+1.0	-6.5	-5.9
73	1190	3510	1.1	3.3×10^6	-10.3	-0.5	-6.5	-6.5
74	1250			치밀한 소결체 얻어지지 않음				

제1표 및 제2표에서 명백한 바와 같이 본 발명에 따르는 시료에서는, 비산화성 분위기, 1200℃ 이하의 조성으로, 비유전율 ϵ_s 가 3000이상, 유전체 손실 $\tan \delta$ 가 2.5% 이하, 저항률 ρ 가 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 정전용량의 온도변화를 ΔC_{-55} 및 ΔC_{125} 가 -15%~+15%, ΔC_{-25} 및 ΔC_{85} 는 -10%~+10%의 범위로 되며, 바람직한 특성의 콘덴서를 얻을 수 있다. 한편, 시료번호 11, -13, 20, 25, 26, 31, 32, 37, 38, 42, 43, 47, 48, 56~58, 64, 65, 69, 70, 74에서는 본 발명의 목적을 달성할 수 없다. 따라서, 이들은 본 발명의 범위 밖의 것이다.

제2표에는 ΔC_{-55} , ΔC_{125} , ΔC_{-25} , ΔC_{85} 만이 표시되어 있으나, 본 발명의 범위에 속하는 시료의 -25

~+85℃의 범위의 각종 정전용량의 변화율 ΔC 는, -10%~+10%의 범위는 수축되고, 또한, -55℃~+125℃의 범위의 각종 정전용량의 변화율 ΔC 는, -15%~+15%의 범위로 수축되고 있다.

다음에, 조성의 한정이유에 대하여 기술한다.

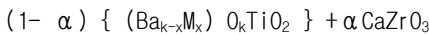
첨가성분의 첨가량이 영인 경우에는, 시료번호 24, 26, 32에서 명백한 바와 같이, 소성온도가 1250℃일지라도 치밀한 소결체가 얻어지지 않지만, 시료번호 21, 27, 33에서와 같이, 첨가량이 100중량부의 기본성분에 대하여 0.2중량부의 경우에는, 1180~1190℃의 소성으로 바람직한 전기적 특성을 갖는 소결체가 얻어진다. 따라서, 첨가성분의 하한은 0.2중량부이다. 한편, 시료번호 29, 31, 37에서와 같이, 첨가량이 7중량부의 경우에는 ϵ_s 가 3000미만으로 되고, 다시 ΔC_{-25} 혹은 ΔC_{85} 가 -10%~+10%의 범위 밖으로 되든가, 또는 ΔC_{-55} 혹은 ΔC_{125} 가 -15%~+15%의 범위 밖으로 되지만, 시료번호 28, 30, 36에서와 같이, 첨가량이 5중량부의 경우에는 바람직한 특성을 얻을 수 있다. 따라서, 첨가량의 상한은 5중량부이다.

x의 값이, 시료번호 48, 58에서와 같이, 영의 경우에는 ΔC_{-25} 가 -10%~+10%의 범위외, ΔC_{-55} 가 -15%~+15%의 범위외로 되지만, 시료번호 49, 50, 59, 60에서와 같이, x의 값이 0.01인 경우에는, 바람직한 전기적 특성을 얻을 수가 있다. 따라서, x의 값의 하한은 0.01이다. 한편, 시료번호 56, 57, 64에서와 같이, x의 값이 0.12의 경우에는, ΔC_{85} 가 -10%~+10%의 범위외로 되지만, 시료번호 54, 55, 63에서와 같이, x의 값이 0.10의 경우에는, 바람직한 전기적 특성을 얻을 수 있다. 따라서, x의 값의 상한은 0.10이다. 더우기, M 성분의 Mg와 Zn은 거의 똑같이 움직이고, 이들로부터 선택된 하나를 사용해도, 또는 복수를 사용해도 같은 결과가 얻어진다. 그리하여, M 성분이 1종 또는 다수종중 어느 경우에 있어도 x의 값을 0.01~0.10의 범위로 하는 것이 바람직하다.

α 의 값이, 시료번호 38, 43에서와 같이, 영의 경우에는, ΔC_{-25} 가 -10%~+10%의 범위외, ΔC_{-55} 가 -15%~+15%의 범위외로 되지만, 시료번호 39, 44에서와 같이, α 의 값이 0.005의 경우에는, 바람직한 전기적 특성을 얻을 수가 있다. 따라서, α 의 값의 하한은 0.005이다. 한편, 시료번호 42, 47에서와 같이, α 의 값이 0.05의 경우에는, ΔC_{85} 가 -10%~+10%의 범위외로 되지만, 시료번호 41, 46에서와 같이, α 의 값이 0.04의 경우에는 바람직한 전기적 특성을 얻을 수 있다. 따라서, α 의 값의 상한은 0.04이다.

k의 값이, 시료번호 65, 70에서와 같이, 0.98의 경우에는, ρ 가 $1 \times 10^6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 미만으로 되고, 대폭적으로 낮아지지만, 시료번호 66, 71에서와 같이, k의 값이 1.00의 경우에는, 바람직한 전기적 특성이 얻어진다. 따라서, k의 값의 하한은 1.00이다. 한편, k의 값이 시료번호 69, 74에서와 같이, 1.07인 경우에는 치밀한 소결체가 얻어지지 않지만, 시료번호 68, 73에서와 같이, k의 값이 1.05의 경우에는 소망스러운 전기적 특성이 얻어진다. 따라서, k의 값의 상한은 1.05이다.

2. 100.0중량부의 기본성분과 0.2~5.0중량부의 첨가성분으로 이루어지며, 기본성분이



고, 제3의 점(C)는, 시료번호 3의 B_2O_3 가 0몰%, SiO_2 가 70몰%, MO가 40몰%의 조성을 보여주고, 제4의 점(D)는, 시료번호 4의 B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 0몰%, MO가 10몰%의 조성을 보여주고, 제5의 점(E)는, 시료번호 5의 B_2O_3 가 20몰%, SiO_2 가 10몰%, MO가 0몰%의 조성을 보여주고, 제6의 점(F)는, 시료번호 6의 B_2O_3 가 20몰%, SiO_2 가 80몰%, MO가 0몰%의 조성을 보여준다.

본 발명의 범위에 속하는 시료의 첨가성분의 조성은 3각도의 제1~6의 점(A)~(F)를 순차로 연결하는 6개의 직선으로 둘러싸인 영역내의 조성으로 되어 있다. 이 영역내의 조성으로 되게 하면, 바람직한 전기적 특성을 얻을 수 있다. 한편, 시료번호 11~13과 같이, 첨가성분의 조성이 본 발명에서 특정한 범위외로 되면, 치밀한 소결체를 얻을 수가 없다. 더우기, MO 성분은 예컨대 시료번호 14~18에서와 같이 BaO , MgO , ZnO , SrO , CaO 중 어느 하나라도 좋고, 또는 다른 시료에 제시하는 바와 같이 적당한 비율로 해도 좋다.

[변형예]

이상, 본 발명의 실시예에 대해서 기술하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니라, 예컨대, 다음 변형예가 가능한 것이다.

(a) 기본성분 중에, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 미량의 MnO_2 (바람직하기는 0.05~0.1 중량%) 등의 광화제를 첨가하고, 소결성을 향상시켜도 좋다. 또한, 그외의 물질을 필요에 따라 첨가해도 좋다.

(b) 출발원료를, 실시예에서 제시한 것 이외의 산화물 또는 수산화물 또는 기타의 화합물로 해도 좋다.

(c) 소성시의 비산화성 분위기에서의 처리후의 산화성 분위기에서의 처리의 온도를 600℃ 이외의 소결온도보다도 낮은 온도(바람직하기는 500℃~1000℃의 범위)로 해도 좋다. 즉, 니켈등의 전극과 자기의 산화화를 고려해서 여러가지로 변경할 수가 있다.

(d) 비산화성 분위기중의 소성온도를, 전극재료를 고려해서 각종 변경할 수 있다. 니켈을 내부전극으로 하는 경우에는, 1050℃~1200℃ 범위에서 니켈입자의 응집이 거의 생기지 않는다.

(e) 소결을 중성 분위기로 행하여도 좋다.

(f) 적층 자기 콘덴서 이외의 일반적인 단층의 자기 콘덴서에도 물론 적용 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

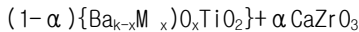
유전체 자기와, 상기 자기에 접촉하고 있는 적어도 2개의 전극으로 이루어지는 자기 콘덴서에 있어서, 자기가 100.0중량부의 기본성분과, 0.2~5.0중량부의 첨가성분으로 이루어지며, 상기 기본성분이,



(단, M은 Mg, Zn 중 적어도 1종의 금속, α 는 0.005-0.04, k는 1.00~1.05, x는 0.01~0.10를 만족하는 수치)이며, 첨가성분이 B_2O_3 와 SiO_2 와 MO(단, MO는 BaO, SrO, CaO, MgO 및 ZnO 중 적어도 1종의 금속산화물)로 이루어지며, 또한 상기 B_2O_3 와 상기 SiO_2 와 상기 MO와의 조성범위가 이들 조성을 몰%로 보여주는 3각도에 있어서, B_2O_3 가 1몰%, SiO_2 가 80몰%, MO가 19몰%의 점(A)와, B_2O_3 가 1몰%, SiO_2 가 39몰%, MO가 60몰%의 점(B)와, B_2O_3 가 30몰%, SiO_2 가 0몰%, MO가 70몰%의 점(C)와, B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 0몰%, MO가 10몰%의 점(D)와, B_2O_3 가 20몰%, SiO_2 가 10몰%, MO가 0몰%의 점(E)와, B_2O_3 가 20몰%, SiO_2 가 80몰%, MO가 0몰%의 점(F)를 순차로 연결하는 6개의 직선으로 둘러싸여진 영역내의 것임을 특징으로 하는 콘덴서.

청구항 2

100.0중량부의 기본성분과 0.2-5.0중량부의 첨가성분으로 이루어지며, 기본성분이



(단, M은 Mg, Zn 중 적어도 1종의 금속, α 는 0.005-0.04, K는 1.00-1.05, X는 0.01-0.10를 만족하는 수치)이며, 첨가성분이 B_2O_3 와 SiO_2 와 MO(단, MO는 BaO, SrO, CaO, MgO 및 ZnO 중 적어도 1종의 금속산화물)로 이루어지며, 또한 B_2O_3 와 SiO_2 와 MO와의 조성범위가 이들 조성을 몰%로 표시하는 3각도에서의 B_2O_3 가 1몰%, SiO_2 가 80몰%, MO가 19몰%의 점(A)와, B_2O_3 가 1몰%, SiO_2 가 39몰%, MO가 60몰%의 점(B)와, B_2O_3 가 30몰%, SiO_2 가 0몰%, MO가 70몰%의 점(C)와, B_2O_3 가 90몰%, SiO_2 가 0몰%, MO가 10몰%의 점(D)와, B_2O_3 가 90몰, SiO_2 가 10몰%, MO가 0몰%의 점(E)와, B_2O_3 가 20몰%, SiO_2 가 80몰%, MO가 0몰%의 점(F)을 순차로 연결하는 6개의 직선으로 둘러싸여진 영역내의 것임을 특징으로 하는 혼합물을 준비하는 공정과, 적어도 2개의 전극부분을 갖는 혼합물의 성형물을 제작하는 공정과, 전극부분을 갖는 성형물을 비산화성 분위기로 소성하는 공정과, 소성으로 얻어진 성형물을 산화성 분위기로 열처리하는 공정을 포함하는 자기 콘덴서의 제조방법.

청구항 3

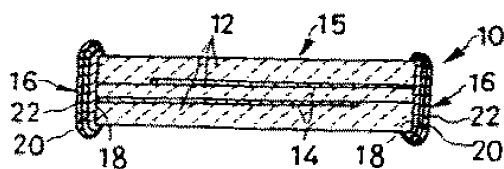
제2항에 있어서, 상기 전극부분을 갖는 성형물을 1050℃~1200℃의 온도범위에서 소성하는 것을 특징으로 하는 자기 콘덴서의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 소성으로 얻어진 성형물을 500℃~1000℃의 온도범위에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 자기 콘덴서의 제조방법.

도면

도면1



도면2

