

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ H01G 4/12	(11) 공개번호 특2001-0050132	(43) 공개일자 2001년06월 15일
(21) 출원번호	10-2000-0048046	
(22) 출원일자	2000년08월 19일	
(30) 우선권주장	11-232393 1999년08월 19일 일본(JP)	
(71) 출원인	가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 무라타 야스타카 일본국 교토후 나가오카교시 덴진 2초메 26방 10고 히라마츠다카시 일본국 교토후 나가오카교시 덴진 2초메 26방 10고 가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 이케다준 일본국 교토후 나가오카교시 덴진 2초메 26방 10고 가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 와다히로유키 일본국 교토후 나가오카교시 덴진 2초메 26방 10고 가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼 하마지유키오 일본국 교토후 나가오카교시 덴진 2초메 26방 10고 가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼	
(72) 발명자	윤동열, 이선희	
(74) 대리인	윤동열, 이선희	

심사청구 : 있음

(54) 유전체 세라믹 재료 및 모놀리식 세라믹 전자 부품

요약

주성분으로 BaTiO₃ 및 첨가물로 희토류 원소를 함유하는 유전체 세라믹 재료에서, 결정 입자 사이에서 희토류 금속의 밀도를 균일하도록 재료가 $0.7 \leq M/N$ 의 관계식을 만족하고, 결정 입자내에 있는 희토류 금속의 밀도가 균일하도록 $0.8 \leq L/M$ 의 관계식을 만족한다. 이들 관계식에서, M은 $0.5 \leq D_i/D$ 의 관계식을 만족하는 결정 입자의 수 ; N은 세라믹 재료를 구성하는 결정 입자의 수 ; 그리고 L은 $0.5 \leq D_i/D$ 및 $S_i/D_i \leq 0.3$ 을 만족하는 결정 입자의 수를 나타내며, 여기서 D_i는 임의의 결정 입자 i 내에 있는 희토류 원소의 평균 밀도, D는 전체 세라믹 재료 내에 있는 희토류 원소의 평균 밀도, 및 S_i는 결정 입자 i 내에 있는 희토류 원소의 밀도 표준 편차를 나타낸다.

대표도

도 1

색인어

유전체 세라믹 재료, 희토류 원소, 결정 입자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 대한 모놀리식 세라믹 커패시터 1의 단면도 ; 및
도 2는 도 1에 도시된 모놀리식 세라믹 커패시터 1의 구성요소인 적층체 2의 전개 사시도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- 1...모놀리식 세라믹 커패시터
- 2...적층체
- 3, 4...유전체 세라믹층
- 5, 6...내부 전극
- 7, 8...외부 전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 니켈 또는 구리등의 비금속으로 형성된 내부 전극을 포함하는 모놀리식 세라믹 캐패시터등의 모놀리식 세라믹 전자 부품에 유용하게 사용되고 있는 유전체 세라믹 재료와 ; 유전체 세라믹 재료로 형성된 모놀리식 세라믹 전자 부품에 관한 것이다.

모놀리식 전자 부품의 소형화와 비용 감축이 진행 중에 있다. 예를 들어, 세라믹 전자 부품에 있어, 세라믹층은 점점 얇아져 왔고 비금속이 내부 전극으로 사용되어왔다. 모놀리식 세라믹 전자 부품의 전형적인 실시예인 모놀리식 세라믹 커패시터에서, 유전체 세라믹층은 대략 3 μ m 정도로 얇게 형성되어왔고 니켈 또는 구리등의 비금속이 내부 전극을 생성하기 위한 재료로써 사용되어왔다.

그러나, 유전체 세라믹층이 얇아질 때, 세라믹층이 강한 외부 전기장에 의해 영향을 받아, 단위 온도 변화에 대한 유전율이 큰 변화를 보인다. 그러므로, 강한 전기장에서 신뢰도가 높은 유전체 세라믹층을 구성하는 유전체 세라믹 재료가 요구되어왔다.

상술한 유전체 세라믹층은 AB₃ 페로브스카이트(perovskite) 유전체 세라믹 재료로 형성될 수 있다. 대개, 세라믹 재료는 코어셸(core-shell) 구조의 결정 입자를 포함한다. 코어셸 구조의 결정 입자는 코어 부분 및 결정 구조와 조성이 다른 외부면 셸 부분을 포함한다.

상술한 코어셸 구조는 셸 부분이 코어로 작용하는 결정 입자의 표면으로부터 추가적인 성분-대개 희토류 원소-의 확산을 통해서 형성되는 방법으로 세라믹 재료가 소결되는 동안 생성된다. 종래의 유전체 세라믹 박층에서, 셸 부분 내에 있는 희토류 원소의 확산이 셸 부분의 신뢰도를 높인다. 결국, 전체 세라믹층의 신뢰도가 보장된다.

그러나, 많은 경우에, 생성된 코어셸 구조의 입자는 희토류 원소의 불규칙한 확산 또는 분산으로 인해 지나치게 얇은 셸을 갖게 된다. 그러므로, 코어셸 구조의 결정 입자를 포함하는 세라믹 재료가 모놀리식 세라믹 전자 부품을 구성하는 유전체 세라믹층을 형성하도록 사용되는 경우, 세라믹층이 3 μ m 이하로 얇아질 때, 세라믹층의 일부는 신뢰도가 낮게 될 것이다. 결국, 모놀리식 세라믹 전자 부품의 신뢰도가 낮아질 수 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

앞에 기술한 견지에서, 본 발명의 목적은 앞에 언급된 문제를 해결할 수 있는 유전체 세라믹 재료 ; 그리고 모놀리식 세라믹 커패시터등의 유전체 세라믹 부품으로 형성된 모놀리식 세라믹 전자 부품을 제공하는 것이다.

본 발명의 보다 구체적인 목적은 온도에 따른 유전율의 변화가 작은 비코어셸 구조를 갖는 유전체 세라믹 재료; 그리고 크기가 작고, 커패시턴스가 높고, 신뢰도가 높으며, 생산비가 낮은 3 μ m 이하의 두께를 갖는 유전체 세라믹 박층을 포함하는 모놀리식 세라믹 전자 부품을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 AB₃식으로 표현되는 주성분과 첨가물로 작용하는 희토류 원소를 포함하는 유전체 세라믹 재료를 제공한다. 여기서 상기 식에서 A는 Ba 및 선택적으로 Ca 및/또는 Sr를 표현하고, 상기 식에서 B는 Ti 및 선택적으로 Zr 및/또는 Hf를 표현하며 상기 식에서 O는 산소를 표현한다.

D_i는 세라믹 재료를 구성하는 결정 입자 중 임의의 결정 입자 i 내에 있는 희토류 원소의 평균 밀도, D는 전체 세라믹 재료에 있는 희토류 원소의 평균 밀도, S_i는 결정 입자 i 내에 있는 희토류 원소의 밀도 표준 편차, M은 관계식 $0.5 \leq D_i/D$ 를 만족하는 결정 입자의 개수, N은 세라믹 재료를 구성하는 결정 입자의 개수, 및 L은 관계식 $0.5 \leq D_i/D$ 와 $S_i/D \leq 0.3$ 를 만족하는 결정 입자의 개수를 나타낼 때, 세라믹 재료는 다음 관계식을 만족한다.

$0.7 \leq M/N$ (즉, 희토류 원소의 밀도가 결정 입자 사이에서 일정하다) 및 ;

$0.8 \leq L/N$ (즉, 희토류 원소의 밀도가 결정 입자 내에서 일정하다).

앞에 언급된 결정 입자 i는 유전체 세라믹 재료에 있는 특정 결정 입자가 아니라 임의의 결정 입자임을 주목해야 한다. 즉, 재료 내에 존재하는 결정 입자의 개수가 N일 때, i는 1-N을 포함하는 정수가 될 수 있다. 따라서, 유전체 세라믹(입자의 개수 : N)을 구성하는 결정 입자들 중 각각의 하나에 대해, 결정 입자 내에 있는 희토류 원소(D_i)의 평균 밀도와 결정 입자 내에 있는 희토류 원소의 밀도 표준 편차가 산정될 수 있다.

본 발명의 유전체 세라믹에서, 결정 입자의 평균 크기가 0.05-0.70 μ m이고, 결정 입자의 크기에 대한 표준 편차는 평균 입자 크기의 30% 이하인 것이 바람직하다.

또한 본 발명은 앞에 언급된 유전체 세라믹 재료로 형성되는 모놀리식 세라믹 전자 부품을 제공한다. 보다 구체적으로, 본 발명은 복수의 적층 유전체 세라믹층과 서로 인접한 두 유전체 세라믹층 사이의 특정 계면을 따라 형성된 내부 전극을 포함하는 적층체를 포함하는 모놀리식 세라믹 전자 부품을 제공하고,

여기서 유전체 세라믹층은 유전체 재료로 형성된다.

본 발명의 모놀리식 세라믹 전자 부품에서, 내부 전극은 니켈이나 구리, 또는 그것의 합금을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명은 특히 모놀리식 세라믹 커패시터에 유용하게 사용될 수 있다. 그런 경우에는, 본 발명의 모놀리식 세라믹 전자 부품은 적층체의 외면에 형성된 제 1 및 제 2 외부 전극을 더 포함하며, 내부 전극들이 적층체의 수직 방향(적층 방향)으로 서로 오버랩(overlap)되도록 복수의 내부 전극이 형성되고, 제 1 외부 전극에 전기적으로 접속되는 내부 전극들과 제 2 외부 전극에 전기적으로 접속되는 내부 전극들이 적층 방향으로 교대로 제공된다.

앞에 기술된 것처럼, 본 발명의 유전체 세라믹 재료에서, 결정 입자-신뢰도가 높아진 효과를 보이는 희토류 원소가 거의 균일하게 분산된다-는 전체 유전체 세라믹 재료에 걸쳐서 존재하고, 따라서, 국부 분리는 발생하지 않는다. 그러므로, 세라믹 재료가 높은 신뢰도를 보이며, 제품 전체에 걸쳐 신뢰도가 보장될 수 있다.

유전체 세라믹 재료에서, 결정 입자의 평균 크기가 0.05~0.70 μ m이고 결정 입자의 크기에 대한 표준 편차는 평균 입자 크기의 30%이하이며, 따라서 전기장에 있는 재료의 유전율 의존도가 억제된다. 게다가, 세라믹 재료가 모놀리식 전자 부품에 사용되는 경우, 유전체 세라믹층의 두께가 3 μ m이하이더라도, 전자 부품에 대한 유전율의 온도 의존도가 억제될 수 있다.

본 발명에 대한 다양한 다른 목적, 형상, 및 많은 부수적인 이점들은 첨부 도면과 관련하여, 바람직한 실시예의 다음 상세한 기술을 참조로 쉽게 이해될 것이다.

상기 기술된 것처럼, 본 발명의 유전체 세라믹 재료는 ABO_3 식에 의해 표현되는 주성분과 밀도가 $0.7 \leq M/N$ 의 관계를 만족하도록 결정입자들 사이에서 균일하며, 밀도가 $0.8 \leq L/N$ 의 관계를 만족하도록 결정입자내에서 균일한 특성을 갖는 첨가물로 작용하는 희토류 원소를 포함한다.

희토류 원소의 밀도에 대하여 앞의 기술된 관계를 만족하는 미세구조 (microstructure)가 형성될 수 있는 한, 유전체 세라믹 재료의 원료 분말은 임의의 공정을 거쳐서 생산될 수 있다.

예를 들어, 유전체 세라믹 재료의 원료 분말은 $BaCO_3$ 및 TiO_2 를 첨가물의 일부와 혼합하는 단계, $BaCO_3$ 및 TiO_2 가 첨가물과 반응하도록 혼합물을 열처리하는 단계, 및 그 후 얻어진 혼합물을 첨가물의 남아있는 일부와 혼합하는 단계를 포함하는 공정을 통하여 제조할 수 있다.

본 발명자는 $BaCO_3$ 및 TiO_2 대신에 $BaTiO_3$ 을 사용하더라도 미세구조가 상술한 것처럼 형성될 수 있음을 확인하였다.

유전체 세라믹 재료의 원료 분말 제조에서는, 주성분이 첨가물의 일부와 미리 혼합할 필요가 없다. 상술한 미세구조를 형성하도록 적절한 양의 첨가물이 주성분에 첨가될 수 있고, 얻어진 혼합물에 대한 소성 조건은 소결되는 동안 조절될 수 있다.

상술한 미세구조가 열수 합성 방법, 가수분해 방법, 또는 졸-겔(sol-gel) 방법등의 습식 합성 방법에 따라 형성될 수 있다.

상술한 것처럼 원료 분말의 소성을 통해 유전체 세라믹 재료가 제조될 수 있다. 유전체 세라믹 재료가 도 1에 도시된 모놀리식 세라믹 커패시터 1 등의 모놀리식 세라믹 전자 부품에 유용하게 사용된다.

도 1은 본 발명의 실시예에 대한 모놀리식 세라믹 커패시터 1의 단면도이고, 도 2는 도 1에 도시된 모놀리식 세라믹 커패시터 1의 구성요소인 적층체 2의 전개 사시도이다.

모놀리식 세라믹 커패시터 1은 복수의 적층 유전체 세라믹층 3과 4, 및 전극 5와 6이 적층체 2의 적층 방향으로 서로 오버랩되도록 적층 방향 중간부에 있는 유전체 세라믹층 4 사이의 특정 계면을 따라 형성된 복수의 내부 전극 5와 6을 포함하는 직방형(rectangular parallelepiped) 적층체 2를 포함한다.

제 1 외부 전극 7 및 제 2 외부 전극 8이 적층체 2의 각 측면에 형성된다. 외부 전극 7 및 8은 특정 내부 전극 5 및 6에 각각 전기적으로 접속된다. 제 1 외부 전극 7에 전기적으로 접속된 내부 전극 5 및 제 2 외부 전극 8에 전기적으로 접속된 내부 전극 6이 교대로 배치된다.

예를 들어, 니켈 도금 또는 구리 도금을 포함하는 제 1 도금층 9가 외부 전극 7과 8 위에 형성될 수 있다. 예를 들어, 납땜층 또는 주석을 포함하는 제 2 도금층 10이 제 1 도금층 9 위에 형성될 수 있다.

적층 세라믹 커패시터 1의 제조 공정을 제조 단계 순서대로 다음에 기술할 것이다.

우선, 상술한 유전체 세라믹 재료의 원료 분말이 제공되고, 슬러리가 분말로부터 형성된다. 얻어진 슬러리는 시트로 형성되어 유전체 세라믹층 3과 4에 사용되는 세라믹 그린 시트를 얻는다.

이어서, 도전성 성분으로 니켈, 니켈 합금, 구리, 또는 구리 합금등의 비금속을 포함하는 내부 전극 5와 6이 적층체 중간부에 제공된 유전체 세라믹층 4로 작용하는 세라믹 그린 시트의 각각의 주면 위에 형성된다. 내부 전극 5와 6은 스크린 인쇄, 증착법, 또는 도금등의 방법을 통해 형성할 수 있다.

이어서, 내부 전극 5와 6을 포함하는 유전체 세라믹층 4로 작용하는 세라믹 그린 시트가 원하는 것처럼 적층되고, 얻어진 적층체는 내부 전극이 없으며 또한 최외곽부에 제공된 유전체 세라믹층 3(도 2에 도시됨)으로 작용하는 2개의 세라믹 그린 시트 사이에 끼워진다. 그 후 상기 생성물을 압축하여 그린 적층체를 얻는다.

그린 적층체는 비산화성 대기 중에서 소정의 온도로 소성되어, 적층체 2를 얻는다.

이어서, 외부 전극 7과 8이 적층체 2의 각 측면 위에 형성되어 특정 내부 전극 5와 6에 전기적으로 접속된다. 외부 전극 7과 8은 내부 전극 5와 6의 재료와 동일한 재료로 형성될 수 있다. 니켈, 니켈 합금, 금, 구리, 구리 합금, 은, 팔라듐, 은-팔라듐 합금, 및 $B_2O_3-SiO_3-BaO$ 유리 또는 Li_2O-SiO_2-BaO 유리로 형성된 유리 프리트(frit)에 첨가되는 이들 금속들의 분말들이 사용될 수 있는 재료의 예들에 포함된다. 재료는 모놀리식 세라믹 커패시터 1의 용도나 사용장소를 고려하여 적절하게 선택된다.

외부 전극 7과 8은 일반적으로 전극 재료로써 금속 분말 페이스트를 소성과 베이킹(baking)을 통하여 얻어진 적층체 2에 도포함으로써 형성된다. 또는, 페이스트를 비소성 적층체 3에 도포함과 동시에 적층체 3을 연소 및 소성함으로써 형성될 수 있다.

다음에, 외부 전극 7과 8은 니켈 또는 구리로 도금되어 제 1 도금층 9를 형성한다. 마지막으로, 납땀 또는 주석으로 형성된 제 2 도금층 10이 제 1 도금층 9 위에 형성되어 모놀리식 세라믹 커패시터 1을 제조한다.

이렇게 제조된 모놀리식 세라믹 커패시터 1은 상술한 유전체 세라믹 재료로 형성된 유전체 세라믹층 3과 4를 포함한다.

유전체 세라믹 재료에서, 결정입자에 분산된 첨가물로 작용하는 희토류 원소의 양은 특정하게 제한되지 않으며, 세라믹 재료의 원하는 특성을 달성하도록 그 양이 조절될 수 있다.

유전체 세라믹 재료의 유전체 특성은 극소량으로 재료에 첨가되는 첨가물의 종류와 양을 바꿈으로써 정교하게 조절될 수 있다. 예를 들어, Mn 성분, Mg 성분, Ba 성분, 또는 Si를 주성분으로 함유하는 소결 촉진제가 재료에 추가될 수 있다.

(실시예)

본 발명의 유전체 세라믹 재료 및 모놀리식 세라믹 커패시터를 실시예의 방법으로 더욱 상세히 기술할 것이다.

주성분으로 작용하고 순도가 99.0% 이상인 탄산 바륨($BaCO_3$), 탄산 칼슘 ($CaCO_3$), 탄산 스트론튬($SrCO_3$), 이산화 티탄(TiO_2), 이산화 지르코늄(ZrO_2), 이산화 하프늄(HfO_2), 및 티탄산 바륨($BaTiO_3$), 그리고 첨가물로 작용하는 산화 디스프로슘 (Dy_2O_3), 산화 네오디뮴(Nd_2O_3), 산화 가돌리뮴(Gd_2O_3), 산화 에르븀(Er_2O_3), 및 산화 이테브르뮴(Yb_2O_3)들이 제공되었다. 이들 혼합물은 표 1에 보이는 물분율을 달성하도록 침량되었고, 물을 침량된 혼합물에 첨가하였으며, 그 결과 얻어진 혼합물을 표 1의 "혼합 시간" 열에 보이는 시간동안 불밀을 사용하여 습식 혼합하였다. 다음으로, 얻어진 혼합물을 증발하여 건조하여 표 1에 도시된 분말 혼합물 A~W를 얻었다.

분말 혼합물을 표 1에 도시된 유지(retention) 시간동안 하소 온도로 자연 대기에서 열처리하여 희토류 원소를 고체 용매의 형태로 함유하는 변형된 $BaTiO_3$ (이하 "변형 BT"로 언급됨)의 다른 종류를 얻었다.

[표 1]

변형 BT의 밀도	희토류 원소의 종류	희토류 원소 추가량 (몰분율)	BaCO ₃ (몰분율)	TiO ₂ (몰분율)	BaTiO ₃ (몰분율)	BaCO ₃ TiO ₂ BaTiO ₃ 이외	혼합 시간 (hour)	소결 온도 (°C)	유지 시간 (hour)
A	Dy	0.1	100	100	무	무	50	1050	5
B	Dy	0.25	100	100	무	무	50	1100	5
C	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1125	5
D	Dy	0.75	100	100	무	무	50	1150	5
E	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1050	5
F	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1150	5
G	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1200	5
H	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1225	5
I	Dy	0.5	무	무	100	무	50	1100	5
J	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1100	5
K	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1100	0.5
L	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1150	0.5
M	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1000	5
N	Dy	0.5	100	100	무	무	50	1250	5
O	Dy	무	무	무	100	무	무	무	무
P	Nd	0.5	100	100	무	무	50	1175	5
Q	Gd	0.5	100	100	무	무	50	1150	5
R	Er	0.5	100	100	무	무	50	1125	5
S	Yb	0.5	100	100	무	무	50	1100	5
T	Dy	0.5	95	100	무	CaCO ₃ 5몰분율	50	1150	5
U	Dy	0.5	99	100	무	SrCO ₃ 1몰분율	50	1150	5
V	Dy	0.5	100	99	무	ZrO ₂ 1몰분율	50	1150	5
W	Dy	0.5	100	99	무	HfO ₂ 1몰분율	50	1150	5

다음으로, Dy₂O₃, MnCO₃, MgCO₃, 또는 SiO₃(표 2에 그 양이 도시됨)을 표 1에 보이는 변형된 BT들 각각에 추가하였다. 얻어진 혼합물에, 폴리 비닐 뷰트랄 유기 바인더 및 톨루엔 또는 에틸 알콜등의 유기 용매를 추가하여, 슬러리를 제공하였다. 소성 후 닥터 블레이드 방법을 통하여 슬러리를 박층 세라믹 그린 시트로 유기막 위에 형성하여 시트의 두께가 3μm가 되게 하였다 .

그 후, 니켈을 주성분으로 포함하는 도전성 페이스트를 프린팅에 의한 방법으로 특정 세라믹 그린 시트의 표면에 도포하여 내부 전극을 구성하기 위한 도전성 페이스트층을 형성하였다.

그런 후, 도전성 페이스트층을 포함하는 세라믹 그린 시트를 적층하여 세라믹 그린 시트 위에 도전성 페이스트층의 안내단(leading end)을 교대로 배치하였다. 얻어진 적층체는 도전성 페이스트층을 갖지 않는 세라믹 그린 시트에 의해 끼워져, 그 후 압축되어 그린 적층체가 얻어졌다.

다음으로, 바인더를 제거하기 위하여 그린 적층체를 질소대기에서 350℃로 가열하였고, 10⁻⁹~10⁻¹² MPa의 분압에서 산소를 함유하는 H₂-N₂-H₂O의 환원성 대기에서 2 시간동안 표 2에 보이는 온도로 소성하여 소결 적층체를 얻었다.

그런 후, B₂O₃-Li₂O-SiO₂-BaO의 유리 프리트 및 은 분말을 함유하는 도전성 페이스트를 소결 적층체의 각 측

면에 도포하였고, 적층체를 외부 전극이 내부 전극에 전기적으로 접속되도록 질소 대기에서 600℃로 소성하여 그로 인해 관심있는 모놀리식 세라믹 커패시터를 제조하였다.

[표 2]

시료 번호	변형 BT의 밀도 및 혼합비	추가물의 양(몰분율)				소결 온도 (°C)	평균 입자 크기 (μm)	입자 크기의 표준 편차 (μm)
		Dy ₂ O ₃	MnCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂			
1*	J 100몰분율	무	0.5	1.0	2.0	1275	0.30	0.07
2*	O 100몰분율	0.5	0.5	1.0	2.0	1200	0.30	0.06
3*	C 70몰분율+ O 30몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.06
4*	C 50몰분율+ A 50몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1225	0.30	0.06
5△	K 100몰분율	무	0.5	무	2.0	1200	0.30	0.18
6△	L 100몰분율	무	1.0	무	2.0	1275	0.50	0.25
7△	M 100몰분율	무	0.5	2.0	2.0	1150	0.04	0.01
8△	N 100몰분율	무	0.5	무	3.0	1325	1.00	0.25
9	A 100몰분율	무	0.5	1.0	2.0	1250	0.30	0.06
10	B 100몰분율	무	0.5	1.0	2.0	1250	0.30	0.05
11	C 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.07
12	D 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.05
13	E 100몰분율	무	0.5	2.0	2.0	1150	0.07	0.01
14	F 100몰분율	무	0.5	1.0	2.0	1200	0.15	0.03
15	G 100몰분율	무	1.0	무	2.0	1250	0.50	0.12
16	H 100몰분율	무	1.0	무	2.0	1275	0.65	0.17
17	I 100몰분율	무	0.5	1.0	2.0	1225	0.30	0.07
18	O 100몰분율	0.5	0.5	1.0	2.0	1300	0.30	0.06
19	C 95몰분율+ O 5몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1225	0.30	0.06
20	P 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.07
21	Q 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.07
22	R 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.07
23	S 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.07
24	T 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.07
25	U 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.06
26	V 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.07
27	W 100몰분율	무	1.0	1.0	2.0	1250	0.30	0.06

아래에 나타난 표 2 및 표 3과 4에 있는 *로 표시된 시료들은 본 발명의 범위에서 벗어난 것들이다. 표 2 내지 4에서, △로 표시된 시료들은 본 발명의 범위에는 있으나 발명의 바람직한 범위는 벗어난 것들이다. 즉, 시료 번호 1~4는 본 발명의 범위에서 벗어나며, 비교예로 사용된다. 한편, 시료 5 내지 27은 본 발명의 범위에 들며 본 발명의 실시예이다. 이들 중에서, 시료 번호 9 내지 27은 본 발명의 바람직한 범위 내에 있다.

상기 기술된 것처럼 제조된 모놀리식 세라믹 커패시터에서는, 유전체 세라믹층이 얇아지도록 연마하였고, 투과 전자 현미경(TEM)으로 층을 관찰하였다. 시료 번호 5 내지 27(본 발명의 실시예)의 관찰에서는, 결정 입자 내에서 종래 세라믹 미세구조에서 관찰되던 구조인 코어-셸 구조가 나타나지 않음이 확인되었다.

각 시료 번호의 모놀리식 세라믹 커패시터로부터 20개의 결정 입자를 무작위로 선택하였고, 선택된 결정 입자의 각각으로부터 무작위로 10개의 부분(portion)을 선택하였다. 상기 부분들은 에너지 분산형 X 레이 분광법(EDX)에 의해 단위 체적($d_{i,j}$) ($i=1\sim 20, j=1\sim 10$)당 희토류 원소의 양이 측정되었다. 20개 결정 입자 각각에 있는 희토류 원소의 평균 밀도(D_i), 20개의 결정 입자 각각에 있는 희토류 원소의 밀도의 표준 편차(S_i), 및 전체 유전체 세라믹 재료 내에 있는 희토류 원소의 평균 밀도(D)를 다음 공식을 사용하

여 산정하였다.

$$D_i = \frac{1}{10} \left(\sum_{j=1}^{10} d_{ij} \right)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{9} \left(\sum_{j=1}^{10} (d_{ij} - D_i)^2 \right)}$$

$$D = \frac{1}{200} \left(\sum_{i=1}^{20} \sum_{j=1}^{10} d_{ij} \right)$$

다음으로, 위에 산정된 D_i , S_i , 및 D 를 토대로, 위에 측정된 20개의 결정 입자들 사이에서, $0.5 \leq D_i/D$ 관계를 만족하는 결정 입자의 개수와 $0.5 \leq D_i/D$ 및 $S_i/D_i \leq 0.3$ 의 관계를 만족하는 결정 입자의 개수를 얻었다. 20 개의 결정 입자에 대한 $0.5 \leq D_i/D$ 관계를 만족하는 결정 입자의 개수의 비율(M/N) ; 20 개의 결정 입자들 사이에서 $0.5 \leq D_i/D$ 의 관계를 만족하는 결정 입자의 개수에 대한 $0.5 \leq D_i/D$ 및 $S_i/D_i \leq 0.3$ 의 관계를 만족하는 결정 입자의 개수의 비율(L/M)을 또한 얻었다. 그 결과가 표 3에 보여진다.

[표 3]

시료 번호	20개의 결정 입자들 중 $0.5 \leq D_i/D$ 관계를 만족하는 결정 입자의 개수 (괄호 안의 퍼센트는 비율(M/N)임)	20개의 결정 입자들 중 $0.5 \leq D_i/D$ 및 $S_i/D_i \leq 0.3$ 관계를 만족하는 결정 입자의 개수	$0.5 \leq D_i/D$ 및 $S_i/D_i \leq 0.3$ 관계를 만족하는 결정 입자의 개수와 $0.5 \leq D_i/D$ 관계를 만족하는 결정 입자의 개수의 비율 (L/M)
1*	17(85%)	10	59%
2*	19(95%)	14	74%
3*	13(65%)	11	85%
4*	12(60%)	11	92%
5△	18(90%)	15	83%
6△	19(95%)	16	84%
7△	18(90%)	15	83%
8△	18(90%)	16	89%
9	19(95%)	18	95%
10	18(90%)	16	89%
11	19(95%)	16	84%
12	18(90%)	17	94%
13	17(85%)	14	82%
14	19(95%)	16	84%
15	18(90%)	17	94%
16	19(95%)	16	84%
17	19(95%)	18	95%
18	18(90%)	15	83%
19	18(90%)	15	83%
20	18(90%)	16	89%
21	19(95%)	16	84%
22	18(90%)	15	83%
23	19(95%)	17	89%
24	18(90%)	15	83%
25	18(90%)	17	94%
26	19(95%)	16	84%
27	18(90%)	16	89%

각 시료 번호의 모놀리식 세라믹 커패시터는 유전체 세라믹층을 노출시킨 후 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰되었다. 관찰을 통하여, 무작위로 선택된 300개의 결정 입자의 각각을 입자 크기 r_i ($i = 1 \sim 300$)로 측정하였다. 평균 입자 크기와 입자 크기의 표준 편차를 다음식을 사용하여 산정하였다.

$$\bar{r} = \frac{1}{300} \left(\sum_{i=1}^{300} r_i \right)$$

$$\text{입자 크기의 표준 편차} = \sqrt{\frac{1}{299} \sum_{i=1}^{300} (r_i - \bar{r})^2}$$

\bar{r} 은 평균 입자 직경을 나타낸다.

각 시료 번호에 대한 결정 입자의 평균 입자 크기와 표준 편차가 표 2에 보인다.

표 4에 보이는 것처럼, 각 시료 번호의 모놀리식 세라믹 커패시터에 대한 유전율(ϵ_r), 유전 손실($\tan \delta$), 용량 온도 변화율, 비저항 ρ ($\log \rho$), 및 평균 수명을 평가하였다.

구체적으로, 유전율, 유전 손실, 및 용량 온도 변화율을 얻기 위하여, 자동 브릿지 측정기를 사용하여 "JIS5102" 에 따라 정전 용량을 측정하였다. 이때 측정된 정전용량은 유전율, 유전 손실, 및 용량 온도 변화율을 산정하는 토대가 된다.

각 시료 번호의 20개의 커패시터에 대한 유전율과 유전 손실이 얻어졌다. 유전율과 유전 손실의 평균값이 표 4에 보인다. 각 시료 번호의 4개의 커패시터에 대한 용량 온도 변화율이 얻어졌다. 그것의 평균값이 표 4에 보인다.

유전율과 유전 손실을 실온에서 측정된 정전 용량을 토대로 얻었다. 20°C에서의 정전 용량을 토대로 -25°C~85°C 온도 범위 내에서 측정된 정전 용량을 사용하여 용량 온도 변화율을 얻었다.

비저항 ρ 가 다음처럼 얻어졌다. 10V의 DC 전압이 1 μ m의 유전체 세라믹층에 사용되도록 DC전압을 20°C에서 커패시터에 인가하였고, 전압을 가하고 120초 후에 커패시터의 절연 저항을 측정하였으며, 이때 측정된 절연 저항을 사용하여 비저항 ρ ($\log \rho$)를 산출하였다. 이런 진행 절차를 각 시료 번호의 20개의 커패시터에 대하여 실시하였다. 비저항의 평균값이 표 4에 보인다.

10V의 DC 전압이 1 μ m의 유전체 세라믹층에 사용되도록 150°C에서 DC전압을 사용하여 커패시터의 평균 수명을 측정하였다. 진행 절차를 각 시료 번호의 36개의 커패시터에 대하여 실시하였다. 전압을 사용하기 시작한 후 단락 회로가 발생할 때 까지의 시간을 수명으로 간주하였다. 평균 수명은 36개의 커패시터의 수명을 토대로 얻어졌다.

[표 4]

시료 번호	유전율 ϵr	유전 손실 $\tan \delta$ (%)	용량 온도 변화율 $ \Delta C_{max}/C_{20\text{ }^\circ\text{C}} $ (%)	비저항 ρ $\log \rho$ ($\rho : \Omega \cdot \text{cm}$)	평균 수명 시간 150 °C, 10V/ μm (hour)
1*	2980	1.9	6.9	12.1	7
2*	2750	1.2	7.5	12.1	4
3*	2500	1.1	12.1	11.0	1
4*	2720	1.3	11.1	11.3	8
5△	3120	1.4	14.5	11.9	42
6△	3450	1.7	15.3	11.4	71
7△	1210	0.4	12.5	13.8	130
8△	4330	3.5	20.5	11.5	50
9	2570	1.2	6.5	13.1	51
10	3010	1.5	6.3	13.3	62
11	3230	1.6	6.1	13.5	73
12	3130	1.1	6.4	13.2	69
13	2020	0.5	4.5	13.9	101
14	2530	0.9	5.7	13.7	89
15	3430	1.9	7.1	13.1	52
16	3510	2.1	7.9	12.7	41
17	3170	1.4	7.2	13.0	69
18	3090	1.5	7.3	13.1	59
19	3120	1.4	6.8	13.2	52
20	3410	1.9	7.8	13.1	65
21	3230	1.2	7.1	13.3	81
22	3830	1.8	7.2	13.7	71
23	3750	1.6	6.5	13.5	93
24	3650	1.7	5.8	13.1	88
25	3420	1.5	6.1	13.5	75
26	3830	1.6	7.1	13.3	93
27	3570	1.7	6.9	13.2	85

표 4에 보이는 것처럼, 본 발명의 범위 내에 있는 시료 번호 5 내지 27은 커패시터의 유전체 세라믹층의 두께가 3 μm 정도로 얇더라도, 평균 수명이 40 시간이상으로 비교적 길다.

한편, 본 발명의 범위에서 벗어나는, 시료 번호 1과 2는 표 4에 보이듯이 비교적 평균 수명이 짧았다. 그 이유는 이들 시료들이 $0.7 \leq M/N$ 의 관계를 만족하더라도, L/M이 이들 시료(표 3에 보이는 것처럼) 내에서는 0.8 이하이기 때문이다.

또한, 표 4에 보이듯이, 본 발명의 범위에서 벗어나는 시료 번호 3과 4는 비교적 평균 수명이 짧았다. 그 이유는 이들 시료들이 $0.8 \leq L/M$ 의 관계를 만족하더라도, M/N이 이들 시료(표 3에 보이는 것처럼)에서는 0.7 이하이기 때문이다.

시료 번호 5 내지 8은 본 발명의 범위에 있으나, 본 발명의 바람직한 범위에서는 벗어난다.

구체적으로, 표 2로부터 명백하듯이, 시료 번호 5와 6에서는, 입자 크기의 표준 편차가 평균 입자 크기 보다 30%이상 크다. 그러므로, 표 4에 보이듯이, 용량 온도 변화율이 비교적 높다.

시료 번호 7에서는, 표 2에 보이듯이, 평균 입자 크기가 0.05 μm 보다 작다. 그러므로, 표 4에 보이듯이,

평균 수명이 모든 시료들 중에서 가장 길더라도 유전율이 비교적 낮고 용량 온도 변화율이 비교적 높다.

시료 번호 8에서는, 표 2에 보이듯이, 평균 입자 크기가 $0.70\mu\text{m}$ 보다 크다. 그러므로, 표 4에 보이듯이, 유전율이 높더라도, 용량 온도 변화율이 비교적 높다.

한편, 시료 번호 9 내지 27은 JIS규격에 의해 규정된 B 특성을 만족하고, 이 시료들은 높은 유전율을 갖는다.

상기 실시예에서는, 단지 모놀리식 세라믹 커패시터의 특성만을 기술하였다. 그러나, 본 발명가는 본 발명에서 다른 모놀리식 세라믹 전자 부품이 세라믹 커패시터와 유사한 특성을 보인다는 것을 확인하였다.

상술한 것처럼, 본 발명의 유전체 세라믹 재료에서는, 재료를 구성하는 결정 입자가 코어-셸 구조와는 다른 미세구조를 갖는다. 게다가, 상술한 것처럼, 희토류원소의 밀도가 $0.7 \leq M/N$ 관계에 의해 특정지어진 것처럼 결정 입자 사이에서 균일하고, 희토류 원소의 밀도가 $0.8 \leq L/M$ 관계에 의해 특정지어진 것처럼 결정 입자 내에서 균일하며, 따라서 강한 전기장에 있는 재료의 신뢰도가 높아질 수 있다.

구체적으로, 본 발명의 유전체 세라믹 재료에서, 결정 입자의 평균 크기가 $0.05\sim 0.70\mu\text{m}$ 의 영역 내에 있으며, 입자 크기의 표준 편차가 평균 입자 크기의 30% 이하일 때, 앞에 언급된 신뢰도 및 유전율의 온도 특성이 높아질 수 있다.

발명의 효과

그러므로, 본 발명의 유전체 세라믹 재료를 모놀리식 세라믹 커패시터 등의 모놀리식 전자 부품에 사용할 때, 전자 부품내에 있는 유전체 세라믹층이 아무 문제 없이 종래의 유전 세라믹층과 비교해서 얇아질 수 있고, 따라서, 전자 부품이 얇아지고 생산가가 낮아질 수 있다. 또한, 유전체 세라믹 재료를 모놀리식 세라믹 커패시터에 사용할 때, 커패시터의 정전 용량이 증가될 수 있다.

한편, 비금속을 모놀리식 세라믹 전자 부품의 내부 전극에 사용하면, 전자 부품을 보다 저렴하게 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식 ABO_3 로 표현되고, 상기 일반식에서 A는 Ba 및 선택적으로 Ca 및/또는 Sr, B는 Ti 및 선택적으로 Zr 및/또는 Hf, 및 O는 산소를 나타내는 주성분과 첨가물로 작용하는 희토류 원소를 포함하는 유전체 세라믹 재료에서,

세라믹 재료를 구성하는 결정 입자 중 임의의 결정 입자 i 내에 있는 희토류 원소의 평균 밀도를 D_i 로 표현하고, 전체 세라믹 재료 내에 있는 희토류 원소의 평균 밀도를 D 로 표현하며, 결정 입자 i 내에 있는 희토류 원소의 밀도의 표준 편차를 S_i 로 표현할 때, $0.5 \leq D_i/D$ 의 관계를 만족하는 결정 입자의 개수가 M 으로 표현되고, $0.5 \leq D_i/D$ 및 $S_i/D \leq 0.3$ 의 관계를 만족하는 결정 입자의 개수가 L 로 표현될 때, 세라믹 재료가

$0.7 \leq M/N$ 및 ;

$0.8 \leq L/N$

의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹 재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 결정 입자의 평균 크기가 $0.05\sim 0.70\mu\text{m}$ 이고 결정 입자 크기의 표준 편차가 평균 입자 크기의 30이하인 것을 특징으로 하는 유전체 세라믹 재료.

청구항 3

복수의 적층 유전체 세라믹층 및 서로 인접한 두 유전체 세라믹층 사이에 있는 특정 계면을 따라 형성된 내부 전극을 포함하는 적층체를 포함하는 모놀리식 세라믹 전자 부품에서, 상기 유전체 세라믹층이 청구항 1 또는 2에 기재된 유전체 재료로 형성되는 것을 특징으로 하는 모놀리식 세라믹 전자 부품.

청구항 4

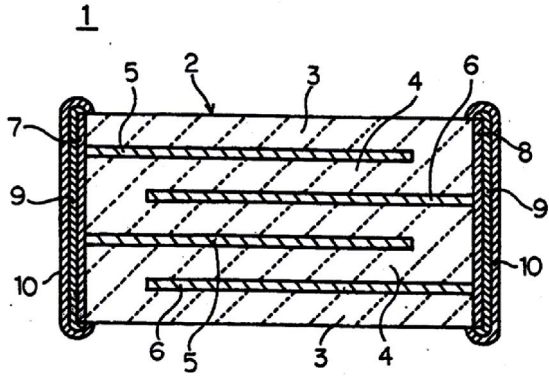
제 3 항에 있어서, 상기 내부 전극이 비금속을 함유하는 것을 특징으로 하는 모놀리식 세라믹 전자 부품.

청구항 5

제 3 또는 4 항에 있어서, 상기 적층체의 외부면 위에 형성된 제 1 및 제 2 외부 전극을 더 포함하는 모놀리식 세라믹 전자 부품에서, 내부 전극들이 적층체의 적층 방향에 대하여 서로 오버랩되도록 복수의 내부 전극들이 형성되고, 상기 제 1 외부 전극에 전기적으로 접속된 내부 전극들 및 상기 제 2 외부 전극에 전기적으로 접속된 내부 전극들이 적층 방향으로 교대로 제공되어 모놀리식 세라믹 커패시터를 구성하는 것을 특징으로 하는 모놀리식 세라믹 전자 부품.

도면

도면1



도면2

