



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월16일  
(11) 등록번호 10-2363231  
(24) 등록일자 2022년02월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01G 4/12 (2006.01) C04B 35/465 (2006.01)  
H01G 4/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01G 4/1227 (2013.01)  
C04B 35/465 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0077858
- (22) 출원일자 2017년06월20일  
심사청구일자 2020년02월21일
- (65) 공개번호 10-2018-0001463
- (43) 공개일자 2018년01월04일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2016-125825 2016년06월24일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2009084112 A\*  
KR1020020096978 A\*  
US20020177519 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
다이요 유덴 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 주오구 료바시 2초메 7반 19고
- (72) 발명자  
가와무라 지에  
일본 도쿄도 다이또꾸 우에노 6조메 16-20 다이요 유덴 가부시키키가이샤 내  
히로이 가즈미찌  
일본 도쿄도 다이또꾸 우에노 6조메 16-20 다이요 유덴 가부시키키가이샤 내  
하토리 오사무  
일본 도쿄도 다이또꾸 우에노 6조메 16-20 다이요 유덴 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 전한철

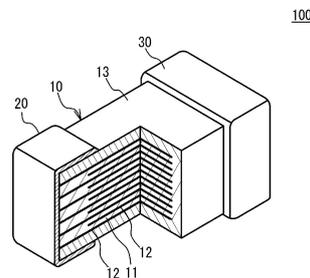
(54) 발명의 명칭 적층 세라믹 콘덴서, 세라믹 분말, 및 그들의 제조 방법

(57) 요약

유전체층의 수명 특성을 향상시키면서 누설 전류를 억제할 수 있는 적층 세라믹 콘덴서, 세라믹 분말, 및 그들의 제조 방법을 제공한다.

적층 세라믹 콘덴서는, 세라믹 유전체층과 내부 전극층이 교대로 적층된 적층체를 구비하는 적층 세라믹 콘덴서이며, 세라믹 유전체층은, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소, 그리고 Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 억셉터 원소를 고용하는 티타늄산바륨을 주성분으로 하고, 티타늄산바륨에 대한 도너 원소의 고용량은, 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이고, 티타늄산바륨에 대한 억셉터 원소의 고용량은, 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 억셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하이다.

대표도



(52) CPC특허분류  
*H01G 4/30* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

Ti보다도 가수(價數)가 큰 도너 원소, 그리고 Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 액셉터 원소를 고용(固溶)하는 티타늄산바륨을 주성분으로 하는 세라믹 분말로서,

상기 티타늄산바륨의 Ti 사이트 중 일부는 상기 도너 원소로 치환되고, 상기 티타늄산바륨의 Ti 사이트 중 다른 일부는 상기 액셉터 원소로 치환되고,

상기 티타늄산바륨에 대한 상기 도너 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이고,

상기 티타늄산바륨에 대한 상기 액셉터 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 액셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하이고,

상기 티타늄산바륨은 상기 도너 원소 및 상기 액셉터 원소가 고용되지 않은 티타늄산바륨에 비해 120℃에서의 정방정과 입방정상 사이의 전이 피크 온도가 1℃ 이상 저온으로 시프트하는 것을 특징으로 하는 세라믹 분말.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 도너 원소는 Mo 및 W 중 적어도 어느 한쪽인 것을 특징으로 하는 세라믹 분말.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 액셉터 원소는 Mn인 것을 특징으로 하는 세라믹 분말.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서,

비표면적을  $x$ 라 하고 축비(軸比)  $c/a$ 를  $y$ 라 한 경우에  $y \geq -0.0003x + 1.0106$ ,  $y \leq -0.0002x + 1.0114$ ,  $4 \leq x \leq 25$ ,  $y \leq 1.0099$ 를 충족시키는 것을 특징으로 하는 세라믹 분말.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

티타늄산바륨에, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소, 그리고 Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 액셉터 원소를 고용시켜 티타늄산바륨 분말을 합성하고, 당해 분말을 사용하여 그린 시트를 제작하는 공정과,

상기 그린 시트와 내부 전극 형성용 도전 페이스트를 교대로 적층함으로써 적층체를 형성하는 공정과,

상기 적층체를 소성하는 공정을 포함하고,

상기 티타늄산바륨 분말에서 상기 티타늄산바륨의 Ti 사이트 중 일부는 상기 도너 원소로 치환되고, 상기 티타늄산바륨의 Ti 사이트 중 다른 일부는 상기 액셉터 원소로 치환되고,

상기 티타늄산바륨에 대한 상기 도너 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 도너 원소

를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이고,

상기 티타늄산바륨에 대한 상기 억셉터 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 억셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하이고,

상기 티타늄산바륨 분말의 상기 티타늄산바륨은 상기 도너 원소 및 상기 억셉터 원소가 고용되지 않은 티타늄산바륨에 비해 120℃에서의 정방정과 입방정상 사이의 전이 피크 온도가 1℃ 이상 저온으로 시프트하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 티타늄산바륨 분말의 비표면적을  $x$ 라 하고 축비  $c/a$ 를  $y$ 라 한 경우에  $y \geq -0.0003x + 1.0106$ ,  $y \leq -0.0002x + 1.0114$ ,  $4 \leq x \leq 25$ ,  $y \leq 1.0099$ 를 충족시키는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법.

#### 청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 도너 원소 및 상기 억셉터 원소를 첨가하고 탄산바륨과 이산화티타늄을 고상(固相) 합성시킴으로써 상기 티타늄산바륨 분말을 합성하는 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법.

#### 청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 도너 원소는 Mo 및 W 중 적어도 어느 한쪽인 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법.

#### 청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 억셉터 원소는 Mn인 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법.

#### 청구항 12

티타늄산바륨에, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소, 그리고 Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 억셉터 원소를 고용시켜 티타늄산바륨 분말을 합성하는 공정을 포함하고,

상기 티타늄산바륨 분말에서 상기 티타늄산바륨의 Ti 사이트 중 일부는 상기 도너 원소로 치환되고 상기 티타늄산바륨의 Ti 사이트 중 다른 일부는 상기 억셉터 원소로 치환되고,

상기 티타늄산바륨에 대한 상기 도너 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이고,

상기 티타늄산바륨에 대한 상기 억셉터 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 억셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하이고,

상기 티타늄산바륨 분말의 상기 티타늄산바륨은 상기 도너 원소 및 상기 억셉터 원소가 고용되지 않은 티타늄산바륨에 비해 120℃에서의 정방정과 입방정상 사이의 전이 피크 온도가 1℃ 이상 저온으로 시프트하는 것을 특징으로 하는 세라믹 분말의 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 티타늄산바륨 분말의 비표면적을  $x$ 라 하고 축비  $c/a$ 를  $y$ 라 한 경우에  $y \geq -0.0003x + 1.0106$ ,  $y \leq -0.0002x + 1.0114$ ,  $4 \leq x \leq 25$ ,  $y \leq 1.0099$ 를 충족시키는 것을 특징으로 하는 세라믹 분말의 제조 방법.

#### 청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 도너 원소 및 상기 억셉터 원소를 첨가하고 탄산바륨과 이산화티타늄을 고상 합성시킴으로써 상기 티타늄 산바륨 분말을 합성하는 것을 특징으로 하는 세라믹 분말의 제조 방법.

**청구항 15**

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 도너 원소는 Mo 및 W 중 적어도 어느 한쪽인 것을 특징으로 하는 세라믹 분말의 제조 방법.

**청구항 16**

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 억셉터 원소는 Mn인 것을 특징으로 하는 세라믹 분말의 제조 방법.

**청구항 17**

세라믹 유전체층과 내부 전극층이 교대로 적층된 적층체를 구비하는 적층 세라믹 콘덴서로서,

상기 세라믹 유전체층은, 제1항에 기재된 세라믹 분말의 소결체인 것을 특징으로 하는 적층 세라믹 콘덴서.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 적층 세라믹 콘덴서, 세라믹 분말, 및 그들의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 들어, 휴대 전화나 태블릿 단말기 등의 디지털 전자 기기에 사용되는 전자 회로의 고밀도화에 수반한 전자 부품의 소형화에 대한 요구가 높으며, 당해 회로를 구성하는 적층 세라믹 콘덴서(MLCC)의 소형화, 대용량화가 급속히 진행되고 있다.

[0003] 적층 세라믹 콘덴서의 용량은, 당해 콘덴서를 구성하는 유전체층의 구성 재료의 유전율이나 유전체층의 적층 수에 비례하고 유전체층 1층당 두께에 반비례한다. 그래서, 소형화의 요구에도 부응하기 위하여, 재료의 유전율을 높이고, 또한 유전체층을 얇게 하여 그 적층 수를 증가시킬 것이 요구된다.

[0004] 그러나 유전체층을 박층화하면, 단위 두께당 걸리는 전압이 증가하여 유전체층의 수명 시간이 짧아져, 적층 세라믹 콘덴서의 신뢰성이 저하되어 버린다. 그래서, 수명의 개선을 위하여 도너 원소인 Mo나 W를 첨가하는 유전체 조성이 제안되어 있다.

[0005] 또한 유전체층을 구성하는 세라믹 입자 중에 있어서의 상기 도너 원소 등의 첨가 원소의 존재 비율의 분포도 MLCC의 성능에 영향을 미친다. 이 점에 대하여, 예를 들어 특허문헌 1에는, 절연 파괴 전압의 향상을 도모할 수 있는 유전체 자기로서, 결정립의 입계로부터 중심까지의 전체 영역에 Mn, V, Cr, Co, Ni, Fe, Nb, Mo, Ta, W 등의 첨가 원소가 거의 균일하게 분포해 있는 유전체 자기가 기재되어 있다. 당해 문헌의 실시예에서는, 탄산바륨, 산화티타늄 및 상기 첨가 원소의 산화물을 혼합하여 1200℃에서 하소하고, 그 외의 첨가 원소 화합물을 첨가하고 산화성 분위기 중에 있어서 1000℃에서 더 하소하여, 얻어진 자기 원료 혼합물을 이용하여 그린 시트를 제조하고 이를 적층하여 환원성 분위기 중에 있어서 1200℃에서 2시간 소성하고, 계속해서 산화성 분위기 중에 있어서 600℃에서 30분 열처리하여 적층 콘덴서를 얻고 있다. 이와 같이 하여 얻어진 적층 콘덴서에 있어서의 유전체 자기에 있어서의 첨가 원소의 분포는 상기와 같이 거의 균일하다고 규정되어 있지만, 실제로는 입계 부분과 중심 부분에서 7배 정도의 차가 있었던 것이 당해 문헌에 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 2에는, 유전체층을 다층화·박층화하더라도 절연 파괴 등에 기인한 수명의 저하가 없는, 소형 대용량화가 가능한 적층 세라믹 콘덴서로서, 세라믹 입자를 결정성의 코어부와 해당 코어부를 둘러싸는 셸부로 구성하고, 해당 코어부에 Mn, V, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu, Co 등의 첨가 원소를 첨가하고, 또한 이들 첨가 원소의 농도가 코어부의 중심으로부터 셸부를 향하여 높아지는 구성으로 한 적층 세라믹 콘덴서가 제안되어 있다. 당해 문헌의 실시예에서는, 탄산바륨, 산화티타늄 및 상기 첨가 원소의 화합물을 혼합하고 200℃에서 2시간 하소하여 첨가 원소를 포함하는 티타늄산바륨을 합성하고, 계속해서 다른 첨가 원소를 추가하고 1000℃에서 2시간 하소하여 세라믹 입자를 얻고, 이를 이용하여 세라믹 그린 시트를 제조하고 이를 적층하여 환원성 분위기에 있어서 1130

℃에서 3시간 소결하고, 계속해서 산화성 분위기 하에서 600℃에서 30분 가열하여 적층 세라믹 콘덴서를 얻고 있다. 그리고 얻어진 적층 세라믹 콘덴서에 있어서, 유전체층을 형성하는 세라믹 입자의 코어부의 첨가 원소의 농도가 290ppm 정도이고 셸부의 첨가 원소의 농도가 410ppm 정도였던 것이 나타나 있다.

[0007] 또한 특허문헌 3에는, 용량 온도 특성이 양호하고 또한 수명 특성이 우수한 적층 세라믹 콘덴서를 부여하는 유전체 세라믹으로서, 코어부 및 셸부를 구비하고, 부성분으로서 희토류 원소 R 및 M(M은 Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Al, Mo, W 및 V로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)을 포함하고, R 및 M의 합계 농도가 입계로부터 코어부를 향하여 구배를 갖고, 또한 극소로 되는 부분과 극대로 되는 부분을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 티타늄산바륨계 세라믹 입자가 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평10-330160호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-230150호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2011-256091호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 그러나 세라믹 입자 중에 있어서 첨가 원소의 분포의 고저가 있으면, 농도가 낮은 부분에서 산소 결합이 많아져 수명 특성이 저하될 우려가 있다. 그래서 Mo, Ta, Nb 및 W로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 고용시켜, 농도 변동이 작은 티타늄산바륨을 유전체층으로서 사용하는 것이 생각된다. 그러나 이들 원소는 도너 원소로서 기능하기 때문에 누설 전류가 높아질 우려가 있다.

[0010] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 유전체층의 수명 특성을 향상시키면서 누설 전류를 억제할 수 있는 적층 세라믹 콘덴서, 세라믹 분말, 및 그들의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명에 따른 적층 세라믹 콘덴서는, 세라믹 유전체층과 내부 전극층이 교대로 적층된 적층체를 구비하는 적층 세라믹 콘덴서이며, 상기 세라믹 유전체층은, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소, 그리고 Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 억셉터 원소를 고용하는 티타늄산바륨을 주성분으로 하고, 상기 티타늄산바륨에 대한 상기 도너 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이고, 상기 티타늄산바륨에 대한 상기 억셉터 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 억셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 적층 세라믹 콘덴서에 있어서, 상기 도너 원소를 Mo 및 W 중 적어도 어느 한쪽으로 해도 된다.

[0013] 상기 적층 세라믹 콘덴서에 있어서, 상기 억셉터 원소를 Mn으로 해도 된다.

[0014] 본 발명에 따른 세라믹 분말은, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소, 그리고 Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 억셉터 원소를 고용하는 티타늄산바륨을 주성분으로 하는 세라믹 분말이며, 상기 티타늄산바륨에 대한 상기 도너 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이고, 상기 티타늄산바륨에 대한 상기 억셉터 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 억셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하이고, 비표면적을  $x$ 라 하고 측비  $c/a$ 를  $y$ 라 한 경우에  $y \geq -0.0003x + 1.0106$ ,  $y \leq -0.0002x + 1.0114$ ,  $4 \leq x \leq 25$ ,  $y \leq 1.0099$ 를 충족시키는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 세라믹 분말에 있어서, 상기 도너 원소를 Mo 및 W 중 적어도 어느 한쪽으로 해도 된다.

[0016] 상기 세라믹 분말에 있어서, 상기 억셉터 원소를 Mn으로 해도 된다.

- [0017] 본 발명에 따른 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법은, 티타늄산바륨에, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소, 그리고 Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 액셉터 원소를 고용시켜 티타늄산바륨 분말을 합성하고, 당해 분말을 사용하여 그린 시트를 제작하는 공정과, 상기 그린 시트와 내부 전극 형성용 도전 페이스트를 교대로 적층함으로써 적층체를 형성하는 공정과, 상기 적층체를 소성하는 공정을 포함하고, 상기 티타늄산바륨에 대한 상기 도너 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이고, 상기 티타늄산바륨에 대한 상기 액셉터 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 액셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법에 있어서, 상기 티타늄산바륨 분말의 비표면적을  $x$ 라 하고 측비  $c/a$ 를  $y$ 라 한 경우에  $y \geq -0.0003x + 1.0106$ ,  $y \leq -0.0002x + 1.0114$ ,  $4 \leq x \leq 25$ ,  $y \leq 1.0099$ 를 충족해도 된다.
- [0019] 상기 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법에 있어서, 상기 도너 원소 및 상기 액셉터 원소를 첨가하고 탄산바륨과 이산화티타늄을 고상 합성시킴으로써 상기 티타늄산바륨 분말을 합성해도 된다.
- [0020] 상기 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법에 있어서, 상기 도너 원소를 Mo 및 W 중 적어도 어느 한쪽으로 해도 된다.
- [0021] 상기 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법에 있어서, 상기 액셉터 원소를 Mn으로 해도 된다.
- [0022] 본 발명에 따른 세라믹 분말의 제조 방법은, 티타늄산바륨에, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소, 그리고 Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 액셉터 원소를 고용시켜 티타늄산바륨 분말을 합성하는 공정을 포함하고, 상기 티타늄산바륨에 대한 상기 도너 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이고, 상기 티타늄산바륨에 대한 상기 액셉터 원소의 고용량은, 상기 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 상기 액셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하이고, 상기 티타늄산바륨 분말의 비표면적을  $x$ 라 하고 측비  $c/a$ 를  $y$ 라 한 경우에  $y \geq -0.0003x + 1.0106$ ,  $y \leq -0.0002x + 1.0114$ ,  $4 \leq x \leq 25$ ,  $y \leq 1.0099$ 를 충족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 세라믹 분말의 제조 방법에 있어서, 상기 도너 원소 및 상기 액셉터 원소를 첨가하고 탄산바륨과 이산화티타늄을 고상 합성시킴으로써 상기 티타늄산바륨 분말을 합성해도 된다.
- [0024] 상기 세라믹 분말의 제조 방법에 있어서, 상기 도너 원소를 Mo 및 W 중 적어도 어느 한쪽으로 해도 된다.
- [0025] 상기 세라믹 분말의 제조 방법에 있어서, 상기 액셉터 원소를 Mn으로 해도 된다.

**발명의 효과**

- [0026] 본 발명에 의하면, 유전체층의 수명 특성을 향상시키면서 누설 전류를 억제할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0027] 도 1은 적층 세라믹 콘덴서의 부분 단면 사시도이다.
- 도 2는 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법의 흐름을 예시하는 도면이다.
- 도 3은 비표면적과  $c/a$ 값 사이의 관계의 범위를 예시하는 도면이다.
- 도 4는 측정 결과의 일람을 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0028] 이하, 도면을 참조하면서 실시 형태에 대하여 설명한다.
- [0029] (실시 형태)
- [0030] 먼저, 적층 세라믹 콘덴서에 대하여 설명한다. 도 1은 적층 세라믹 콘덴서(100)의 부분 단면 사시도이다. 도 1에서 예시한 바와 같이 적층 세라믹 콘덴서(100)는, 직육면체 형상을 갖는 적층 칩(10)과, 적층 칩(10) 중 어느 것의 대향하는 양 단부면에 설치된 외부 전극(20, 30)을 구비한다.
- [0031] 적층 칩(10)은, 유전체로서 기능하는 세라믹 재료를 포함하는 유전체층(11)과, 비금속 재료를 포함하는 내부 전극층(12)이, 교대로 적층된 구성을 갖는다. 각 내부 전극층(12)의 단부 테두리는, 적층 칩(10)의 외부 전극

(20)이 설치된 단부면과, 외부 전극(30)이 설치된 단부면에, 교대로 노출되어 있다. 그것에 의하여, 각 내부 전극층(12)은 외부 전극(20)과 외부 전극(30)에 교대로 도통해 있다. 그것에 의하여, 적층 세라믹 콘덴서(10)는, 복수의 유전체층(11)이 내부 전극층(12)을 개재하여 적층된 구성을 갖는다. 또한 적층 칩(10)에 있어서, 유전체층(11)과 내부 전극층(12)의 적층 방향(이하, 적층 방향이라 칭함)의 양 단부면은 커버층(13)에 의하여 덮여 있다. 예를 들어 커버층(13)의 재료는 유전체층(11)과 동일하다.

[0032] 적층 세라믹 콘덴서(100)의 사이즈는, 예를 들어 길이 0.2mm, 폭 0.1mm, 높이 0.3mm이거나, 또는 길이 0.6mm, 폭 0.3mm, 높이 0.3mm이거나, 또는 길이 1.0mm, 폭 0.5mm, 높이 0.5mm이거나, 또는 길이 3.2mm, 폭 1.6mm, 높이 1.6mm이거나, 또는 길이 4.5mm, 폭 3.2mm, 높이 2.5mm이지만, 이들 사이즈에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 외부 전극(20, 30) 및 내부 전극층(12)은 Ni(니켈), Cu(구리), Sn(주석) 등의 비금속을 주성분으로 한다. 외부 전극(20, 30) 및 내부 전극층(12)으로서 Pt(백금), Pd(팔라듐), Ag(은), Au(금) 등의 귀금속이나 이들을 포함하는 합금을 사용해도 된다. 유전체층(11)은 일반식  $ABO_3$ 으로 표시되는 페로브스카이트 구조를 갖는 티타늄산바륨( $BaTiO_3$ )을 주성분으로 한다. 또한 당해 페로브스카이트 구조는 화학양론 조성에서 빠진  $ABO_{3-a}$ 를 포함한다.

[0034] 유전체층(11)은, 예를 들어 티타늄산바륨을 주성분으로 하는 원재료 분말을 소성함으로써 얻어진다. 소성 시에 원재료 분말이 환원 분위기에 노출되기 때문에 티타늄산바륨에 산소 결함이 발생한다. 그래서 본 실시 형태에 있어서는, 유전체층(11)의 티타늄산바륨은 Ti보다도 가수가 큰 도너 원소를 고용한다. 그것에 의하여 티타늄산바륨의 산소 결함의 생성이 억제된다. 그 결과, 유전체층(11)의 수명 특성이 향상되어 신뢰성이 향상되고, 높은 유전율이 얻어져 양호한 바이어스 특성이 얻어진다. Ti보다도 가수가 큰 도너 원소로서 Mo(몰리브덴) 및 W(텅스텐) 중 적어도 어느 한쪽을 고용하는 것이 바람직하다. 티타늄산바륨 중의 Ti의 가수(4가)보다도 큰 가수를 갖는 Mo 및 W(예를 들어  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ )는, 티타늄산바륨에 있어서 Ti 사이트로 치환되어 도너 원소로서 기능한다.

[0035] 도너 원소의 합계 고용량이 적으면 산소 결함을 충분히 억제할 수 없을 우려가 있다. 그래서 본 실시 형태에 있어서는, 도너 원소의 합계 고용량에 하한을 설정한다. 한편, 도너 원소의 합계 고용량이 많으면 누설 전류가 과대해질 우려가 있다. 그래서 본 실시 형태에 있어서는, 도너 원소의 합계 고용량에 상한을 설정한다. 구체적으로는 본 실시 형태에 있어서는, 티타늄산바륨에 대한 도너 원소의 합계 고용량은, 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하로 하며, 0.1mol 이상 0.25mol 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.1mol 이상 0.2mol 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0036] 한편, 유전체층(11)의 티타늄산바륨에 도너 원소가 고용되어 있으면 누설 전류가 높아질 우려가 있다. 그래서 티타늄산바륨은, Ti(4가)보다도 가수가 작고 Ti 및 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 억셉터 원소를 고용한다. 억셉터 원소는 Ti 사이트로 치환된다. 그것에 의하여, 티타늄산바륨의 전기적 중성이 유지되기 때문에 누설 전류를 억제할 수 있다. 이 억셉터 원소로서 Mn(망간), Ni, Cu, Fe(철), Cr(크롬), Co(코발트), Zn(아연), 희토류 원소(Y(이트륨), Dy(디스프로슘), Ho(홀름), Er(에르븀)) 중 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하고, Mn(예를 들어  $Mn^{2+}$ )을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한 Mo, W의 이온 반경은 Ti의 이온 반경보다도 작고, 억셉터 원소의 이온 반경은 Ti의 이온 반경보다도 크다. Mo, W 중 적어도 어느 한쪽과 동시에 억셉터 원소를 고용함으로써 격자 변형이 해소되어 티타늄산바륨의 c/a값(축비)이 높아져, 티타늄산바륨의 c/a값의 이론값인 1.0099에 가까운 값이 얻어진다. 그 결과, 티타늄산바륨의 결정성이 향상되어 유전체층(11)의 유전율이 향상된다.

[0037] 또한 이온 반경은 이하와 같다. 6배위 Ti(+4가): 0.605Å, Mn(+2가): 0.67Å, Mo(+6가): 0.59Å, W(+6가): 0.6Å, Ni(+2가): 0.69Å, Cu(+2가): 0.73Å, Fe(+2가): 0.61Å, Cr(+3가): 0.615Å, Co(+2가): 0.65Å, Zn(+2가): 0.74Å, Y(+3가): 0.9Å, Dy(+3가): 0.912Å, Ho(+3가): 0.901Å, Er(+3가): 0.89Å. 이들은 문헌 「R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976)」에 기초한 값이다.

[0038] 억셉터 원소의 합계 고용량이 적으면 티타늄산바륨의 전기적 중성을 충분히 유지할 수 없을 우려가 있다. 그래서 본 실시 형태에 있어서는, 억셉터 원소의 합계 고용량에 하한을 설정한다. 한편, 억셉터 원소의 합계 고용량이 많으면 티타늄산바륨의 유전율이 낮아질 우려가 있다. 그래서 본 실시 형태에 있어서는, 억셉터 원소의 합계 고용량에 상한을 설정한다. 구체적으로는 본 실시 형태에 있어서는, 티타늄산바륨에 대한 억셉터 원소의 합계 고용량은, 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 억셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하로 하며, 0.03mol 이상 0.15mol 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.04mol 이상 0.15mol 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

다.

- [0039] 도너 원소 및 억셉터 원소를 고용하는 티타늄산바륨의 c/a값이 낮으면, 결정성이 저하되어 높은 유전율이 얻어지지 않을 우려가 있다. 그래서 본 실시 형태에 있어서는, 티타늄산바륨의 c/a값에 하한을 설정하는 것이 바람직하다. 예를 들어 본 실시 형태에 있어서는, 티타늄산바륨의 c/a값을 1.003 이상 1.0099 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0040] 계속해서, 적층 세라믹 콘덴서(100)의 제조 공정에 대하여 설명한다. 먼저, 유전체층(11)을 형성하기 위한 원료 분말을 준비한다. 유전체층(11)은 Ba 및 Ti를 포함하고 있다. 이들은 통상, 티타늄산바륨의 입자의 소결체의 형태로 유전체층(11)에 포함된다.
- [0041] 티타늄산바륨은 페로브스카이트 구조를 갖는 정방정 화합물이며, 높은 유전율을 나타낸다. 이 티타늄산바륨은, 일반적으로 이산화티타늄 등의 티타늄 원료와 탄산바륨 등의 바륨 원료를 반응시켜 티타늄산바륨을 합성함으로써 얻어진다. 티타늄산바륨의 합성 방법으로는 종래의 다양한 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어 고상법, 졸겔법, 수열법 등을 사용할 수 있다.
- [0042] 본 실시 형태에 있어서는, 유전체층(11)의 티타늄산바륨에 있어서, 도너 원소 및 억셉터 원소를 균일하게 분산시키기 위한 일 방법으로서, 티타늄 원료와 바륨 원료에, 첨가 원소를 포함하는 화합물(예를 들어 산화물)을 혼합하고 티타늄산바륨의 합성 반응을 실시하여, 미리 도너 원소 및 억셉터 원소가 대략 균일하게 고용된 티타늄산바륨 입자로 한다. 또는 충분히 미세한 입자 직경(높은 비표면적)을 갖는 티타늄산바륨을 고상법이나 졸겔법, 수열법 등에 의하여 미리 합성해 두고, 도너 원소 및 억셉터 원소를 혼합하고 원하는 입자 직경까지 입성장시키는(비표면적을 저하시키는) 것에 의해서도, 미리 도너 원소 및 억셉터 원소가 대략 균일하게 고용된 티타늄산바륨 입자가 된다.
- [0043] 도 2는 적층 세라믹 콘덴서(100)의 제조 방법 흐름을 예시하는 도면이다. 이하, 구체적인 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0044] (혼합·분산 처리)
- [0045] 혼합·분산 처리에 있어서는, 도너 원소의 화합물과, 억셉터 원소의 화합물과, Ba 화합물과, Ti 화합물을 수용액 중에서 혼합하고 분산시킨다. 도너 원소로서 Mo를 사용하는 경우에는, 예를 들어 몰리브덴산암모늄  $\{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O\}$ , 산화몰리브덴( $MoO_3$ ) 등을 사용할 수 있다. 도너 원소로서 W를 사용하는 경우에는 산화텅스텐( $WO_3$ ) 등을 사용할 수 있다. 억셉터 원소로서 Mn을 사용하는 경우에는 탄산망간( $MnCO_3$ ), 산화망간( $Mn_3O_4$ )이나 시트르산망간( $C_{12}H_{10}Mn_3O_{14}$ ) 등을 사용할 수 있다. Ba 화합물로서 탄산바륨( $BaCO_3$ ) 등을 사용할 수 있다. Ti 화합물로서 이산화티타늄( $TiO_2$ ) 등을 사용할 수 있다.
- [0046] 예를 들어 몰리브덴산암모늄 및 산화텅스텐을 물에 분산시키고, 분산제로서 카르복실산암모늄염을 첨가한 수용액에, Ba/Ti 몰비 1.001 내지 1.010의 범위에서 탄산바륨(비표면적  $15m^2/g$  이상), 이산화티타늄(비표면적  $20m^2/g$  이상), 탄산망간을 첨가하여 슬러리로 하고 혼합·분산 처리를 행한다.
- [0047] 티타늄산바륨에 대한 도너 원소의 합계의 첨가량은, 티타늄산바륨=100mol%로 한 경우에 도너 원소의 산화물로 환산하여 0.05mol 내지 0.3mol이다. 티타늄산바륨에 대한 억셉터 원소의 합계의 첨가량은, 티타늄산바륨=100mol%로 한 경우에 억셉터 원소의 산화물로 환산하여 0.02mol 내지 0.2mol로 한다. 슬러리는 혼합·분산 처리한다. 이 혼합·분산 공정에서는 볼 밀, 유성 볼 밀, 비즈 밀, 습식 제트 밀 등을 사용할 수 있다. 어느 혼합 방법에 있어서도, 원료 혼합 분말의 열분석 측정으로 소정의 온도 이하에서 열분해가 종료될 정도까지 행하는 것이 바람직하다. 원료 혼합 분말의 열분해 종료 온도가 낮을수록 이산화티타늄과 탄산바륨이 보다 균일하게 혼합되어 있다고 판단할 수 있으며, 원하는 범위의 비표면적과 c/a의 티타늄산바륨을 합성할 수 있다.
- [0048] (하소 처리)
- [0049] 혼합·분산 처리를 종료한 슬러리를  $100^\circ C$  내지  $300^\circ C$ 에서 건조시켜 물을 제거한다. 건조 분말을  $800^\circ C$  내지  $1000^\circ C$ 에서 0.5 내지 5시간 하소한다. 하소 분위기는 특별히 한정되지 않지만, 질소 유통 하, 노점을  $-65^\circ C$  이하로 제어한 AIR 가스나  $N_2$ , He 등 불활성 가스 유통 하, 또는 10 내지 1000Pa의 저압 분위기에서 행하면, 고상 반응에 의하여 발생하는 탄산 가스를 효율적으로 제거할 수 있어 반응이 균일화되기 때문에 바람직하다. 하소에 의하여 티타늄산바륨 중에 도너 원소 및 억셉터 원소가 고용된다. 또한 유전율 제어의 관점에서, 분말 X선 회절 측정으로부터 구한 c/a값(축비)은 1.003 이상이 바람직하다.

- [0050] 티타늄산바륨 중에 도너 원소 및 억셉터 원소가 고용되어 있는지의 여부는 분체의 DSC 측정(차 주사 열량 측정)에 의하여 판단할 수 있다. 도너 원소 및 억셉터 원소가 고용되어 있지 않은 것에 비하여 120℃ 부근의 정방정과 입방정상 사이의 전이 피크 온도가 1℃ 이상 저온으로 시프트해 있으면, 티타늄산바륨 중에 도너 원소 및 억셉터 원소가 고용되어 있다고 판단할 수 있다.
- [0051] 얻어진 티타늄산바륨 분말에, 목적에 따라 소정의 첨가 화합물을 첨가해도 된다. 첨가 화합물로서는 MgO, MnCO<sub>3</sub>, 희토류 원소(Y, Dy, Tm(톨륨), Sm(사마륨), Eu(유로퓸), Gd(가돌리늄), Tb(테르븀), Ho 및 Er)의 산화물, 그리고 Cr, V(바나듐), Co, Ni, Li(리튬), B, Na(나트륨), K(칼륨) 및 Si(규소)의 산화물을 들 수 있다.
- [0052] 상기와 같이 하여 얻어진 티타늄산바륨 분말에 대하여, 필요에 따라 분쇄 처리하여 입경을 조절하거나 또는 분급 처리와 조합함으로써 입경을 조절해도 된다.
- [0053] 티타늄산바륨 분말의 비표면적이 작으면, 입자가 거칠어져 그린 시트의 조도가 악화될 우려가 있다. 그래서 티타늄산바륨 분말의 비표면적에 하한을 설정하는 것이 바람직하다. 한편, 티타늄산바륨 분말의 비표면적이 크면, 소성 거동이 불안정해져 소결 시에 이상 입성장할 우려가 있다. 그래서 티타늄산바륨 분말의 비표면적에 상한을 설정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 본 실시 형태에 있어서는, 티타늄산바륨 분말의 비표면적을 4 m<sup>2</sup>/g 이상 25m<sup>2</sup>/g으로 하는 것이 바람직하다.
- [0054] 또한 티타늄산바륨 분말의 비표면적이 작은 경우에는, c/a값이 높지 않으면 높은 유전율이 얻어지지 않을 우려가 있다. 한편, 비표면적이 큰 경우에는, c/a값이 충분히 높아지지 않아 필요한 유전율이 얻어지지 않을 우려가 있다. 산소 결함을 억제하기 위하여 도너 원소를 첨가하면 c/a가 더 저하되어 버린다. 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 비표면적과 c/a값 사이에 최적 범위가 있음을 규명하였다. 구체적으로는, 티타늄산바륨의 비표면적을 x라 하고 c/a값(축비)을 y라 한 경우에  $y \geq -0.0003x + 1.0106$ ,  $y \leq -0.0002x + 1.0114$ ,  $4 \leq x \leq 25$ ,  $y \leq 1.0099$ 를 충족시키는 결정 구조를 티타늄산바륨 분말에 갖게 한 경우에 높은 유전율이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 상기 비표면적과 c/a값 사이의 관계는, Ti의 이온 반경보다도 큰 이온 반경의 억셉터 원소를 티타늄산바륨 분말에 고용시킴으로써 실현할 수 있다. 또한 상기 범위에 대하여 도 3에서 예시한다.
- [0055] 그리고 얻어진 티타늄산바륨 분말에 폴리비닐부티랄(PVB) 수지 등의 바인더, 에탄올 및 톨루엔 등의 유기 용제, 그리고 프탈산디옥틸(DOP) 등의 가소제를 첨가하고 습식 혼합한다. 얻어진 슬러리를 사용하여, 예를 들어 다이코터법이나 닥터 블레이드법에 의하여 기재 상에 두께 1.2μm 이하의 띠 형상의 유전체 그린 시트를 도공하고 건조시킨다. 그리고 유전체 그린 시트의 표면에, 유기 바인더를 포함하는 금속 도전 페이스트를 스크린 인쇄나 그라비아 인쇄에 의하여 인쇄함으로써, 극성이 상이한 1쌍의 외부 전극에 교대로 인출되는 내부 전극층의 패턴을 배치한다. 상기 금속으로서의 비용의 관점에서 니켈이 널리 채용되어 있다. 또한 상기 금속 도전 페이스트에는 공제로서 평균 입자 직경이 50nm 이하인 티타늄산바륨을 균일하게 분산시켜도 된다.
- [0056] (적층 처리)
- [0057] 그 후, 내부 전극층 패턴이 인쇄된 유전체 그린 시트를 소정의 크기로 편칭하고, 편칭된 상기 유전체 그린 시트를, 기재를 박리한 상태에서 내부 전극층(12)과 유전체층(11)이 번갈아 위치하도록, 또한 내부 전극층(12)이 유전체층(11)의 길이 방향 양 단부면에 단부 테두리가 교대로 노출되어 극성이 상이한 1쌍의 외부 전극(20, 30)에 교대로 인출되도록, 소정 층수(예를 들어 100 내지 500층)만큼 적층한다. 적층한 유전체 그린 시트의 상하에 커버층(13)으로 되는 커버 시트를 압착시키고 소정 칩 치수(예를 들어 1.0mm×0.5mm)로 커트하고, 그 후에 외부 전극(20, 30)으로 되는 Ni 도전 페이스트를, 커트한 적층체의 양 측면에 도포하고 건조시킨다. 이것에 의하여 적층 세라믹 콘덴서(100)의 성형체가 얻어진다.
- [0058] (소성 처리)
- [0059] 이와 같이 하여 얻어진 적층 세라믹 콘덴서의 성형체를 250 내지 500℃의 N<sub>2</sub> 분위기 중에서 탈바인더 처리한 후에 환원 분위기 중에서 1100 내지 1300℃에서 10분 내지 2시간 소성함으로써, 상기 유전체 그린 시트를 구성하는 각 화합물이 소결되어 입성장한다. 이와 같이 하여, 내부에 소결체를 포함하는 유전체층(11)과 내부 전극층(12)이 교대로 적층되어 이루어지는 적층체와, 적층 방향 상하의 최외층으로서 형성되는 커버층(13)을 갖는, 적층 세라믹 콘덴서(100)가 얻어진다.
- [0060] 또한 본 실시 형태에 있어서는, 600 내지 1000℃에서 재산화 처리를 더 실시해도 된다.

- [0061] 또한 적층 세라믹 콘덴서의 제조 방법에 관한 다른 실시 형태로서는, 외부 전극(20, 30)과 유전체층(11)을 다른 공정에서 소성시켜도 된다. 예를 들어 유전체층(11)을 적층한 적층체를 소성한 후에 그 양단부에 도전 페이스트를 베이킹하여 외부 전극(20, 30)을 형성해도 된다. 또는 스퍼터링법에 의하여 적층체의 양 단부면에 외부 전극을 후막 형성해도 된다.
- [0062] 여기서, 본 실시 형태의 효과에 대하여 정리한다. 본 실시 형태에 있어서는, 유전체층(11)의 티타늄산바륨은 Ti보다도 가수가 큰 도너 원소를 고용하고, 티타늄산바륨에 대한 도너 원소의 합계 고용량은, 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 도너 원소를 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 0.3mol 이하이다. 이 경우, 티타늄산바륨의 산소 결합의 생성이 억제된다. 그것에 의하여, 유전체층(11)의 수명 특성이 향상되어 신뢰성이 향상되고, 높은 유전율이 얻어져 양호한 바이어스 특성이 얻어진다. 또한 유전체층(11)의 티타늄산바륨은, Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 억셉터 원소를 고용하고, 티타늄산바륨에 대한 억셉터 원소의 합계 고용량은, 티타늄산바륨을 100mol로 한 경우에 억셉터 원소를 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 0.2mol 이하이다. 이 경우, 티타늄산바륨의 전기적 중성이 유지되기 때문에 누설 전류를 억제할 수 있다.
- [0063] 또한 상기 도너 원소 및 상기 억셉터 원소를 미리 고용하는 티타늄산바륨 분말을 포함하는 그린 시트를 소성함으로써, 얻어지는 유전체층(11)에 있어서의 티타늄산바륨에 있어서의 당해 첨가 원소의 변동이 억제된다. 그것에 의하여 상기 효과를 충분히 얻을 수 있다. 티타늄산바륨 분말의 비표면적을  $x$ 라 하고  $c/a$ 값(축비)을  $y$ 라 한 경우에  $y \geq -0.0003x + 1.0106$ ,  $y \leq -0.0002x + 1.0114$ ,  $4 \leq x \leq 25$ ,  $y \leq 1.0099$ 를 충족시키는 결정 구조를 티타늄산바륨 분말에 갖게 하는 것이 바람직하다.
- [0064] 실시예
- [0065] 이하, 실시 형태에 따른 적층 세라믹 콘덴서를 제작하고 특성에 대하여 조사하였다.
- [0066] (실시예 1)
- [0067] 7몰리브덴산6암모늄 4수화물 $\{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O\}$ 을 이온 교환수에 용해시키고 분산제를 첨가한 수용액에, 탄산바륨(30 $m^2/g$ ) 및 이산화티타늄(50 $m^2/g$ )을 Ba/Ti 몰비=1로 되도록 첨가하여 슬러리로 하고, 탄산망간을 첨가하고 비즈 밀을 사용하여 혼합·분산하였다. 또한 당해 슬러리에 있어서, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, Mo 첨가량은 MoO<sub>3</sub> 환산으로 0.05mol, Mn 첨가량은 MnO<sub>2</sub> 환산으로 0.02mol로 하였다. 얻어진 슬러리를 건조시켜 물을 제거하고, 900℃에서 하소를 행하고 해쇄 처리를 실시하여, 비표면적이 10 $m^2/g$ 인 MoMn 고용 티타늄산바륨을 제작하였다.
- [0068] 또한 BET 비표면적은, 분체를, 200℃에서 질소 가스를 유통시키고 20분 이상 건조한 후 맥소브(HM-model 1210)로 측정을 행한바, 10 $m^2/g$ 이었다.
- [0069] MoMn 고용 티타늄산바륨의 분말 XRD 측정을, 리가쿠 TTR III을 사용하여 행하고, RIETAN 2000을 사용하여 리트벨트 해석을 행하고 프로파일 피팅을 행하여,  $c$ 축과  $a$ 축의 길이의 비로부터  $c/a$ 값을 구하였다.  $c/a$ 값=1.0094였다. 분체 30mg을 알루미늄 팬 내에 밀폐하고, DSC(시차 주사 열량계, 리가쿠 제조의 thermo plus DSC8230)로 100℃에서 150℃까지 10℃/min으로 승강온하여 측정하고 강온 시의 피크 위치를 산출한바, 121℃였다. 후술하는 비교예 1에서 제작한, Mo와 Mn이 고용되어 있지 않은 티타늄산바륨이 123.5℃였으므로, 1℃ 이상 피크 온도는 저온화되어 있었다. 즉, 티타늄산바륨 분말에 Mo 및 Mn이 고용되어 있음이 확인되었다.
- [0070] XRD 측정 조건에 대해서는 표 1에 나타낸다.

표 1

XRD측정 조건	
스캐닝 모드	2세타/세타
스캐닝 타입	FT
X-레이	50kV/300mA
발산 슬릿	1/3°
발산 세로 제한 슬릿	10mm
산란 슬릿	1/3°
수광 슬릿	0.15mm
모노크롬 수광 슬릿	0.8mm
측정 범위	20~85°
스텝	0.01

[0071]

[0072]

다음으로, MoMn 고용 티타늄산바륨 100mol에 대하여,  $\text{H}_2\text{O}_3=0.5\text{mol}$ ,  $\text{MnCO}_3$ 은 미리 포함되어 있는 Mn양과 합하여  $=0.2\text{mol}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5=0.1\text{mol}$ ,  $\text{SiO}_2=1.0\text{mol}$ 의 비율로 첨가재를 첨가하고, 또한 탄산바륨을 첨가하여 Ba/Ti 몰비(MoMn 고용 티타늄산바륨 및 첨가되는 탄산바륨이나 이산화티타늄 합계에 있어서의 Ba와 Ti의 몰비)가 1.000으로 되도록 하고, 용제를 첨가하여 슬러리로 하였다. 그 슬러리에 PVB 바인더를 첨가하고, PET 필름 상에 1.2 $\mu\text{m}$ 의 두께로 그린 시트를 도공하였다.

[0073]

계속해서, 내부 전극으로서 Ni 도전 페이스트를 그린 시트 상에 인쇄하고, 이를 사용하여 길이 1.0mm, 폭 0.5mm, 높이 0.5mm의 400층의 적층 세라믹 콘덴서를 제작하였다. 탈바인더 처리를 행한 후, 소성에 대해서는 1200°C 환원 분위기에서 소성,  $\text{N}_2$  분위기 800°C에서 재산화 처리를 행하였다. 소성 후의 유전체의 층 두께는 0.8 $\mu\text{m}$ , 내부 전극의 두께는 0.9 $\mu\text{m}$ 였다.

[0074]

유전체층에 포함되는 Mo 및 Mn의 양은 ICP로 측정하였다. 티타늄산바륨 100mol로 했을 때,  $\text{MoO}_3$  환산으로 0.05mol,  $\text{MnO}_2$  환산으로 0.02mol임을 확인하였다.

[0075]

(실시예 2, 7, 8)

[0076]

실시예 2, 7, 8은, 티타늄산바륨 분말에 미리 고용시키는 Mo, Mn양을 변화시켰다. 실시예 7에서는, 티타늄산바륨 분말에 Mn을 후첨가하였다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 하였다. 실시예 2, 7, 8에서 제작한, Mo, Mn을 미리 고용한 티타늄산바륨 분말의 DSC 피크 온도는, 비교예 1의 티타늄산바륨에 비하여 1°C 이상 낮은 시프트해 있음을 확인하였다.

[0077]

(실시예 3 내지 5)

[0078]

실시예 3 내지 5는, 티타늄산바륨 분말에 미리 고용시키는 Mo, Mn양을, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때,  $\text{MoO}_3$  환산으로 0.2mol,  $\text{MnO}_2$  환산으로 0.04mol로 하였다. 실시예 3에 있어서는, 합성 온도를 950°C로 하였다. 실시예 4에 있어서는, 합성 온도를 1000°C로 하고 분쇄를 강화하여 BET값을 4로 하였다. 실시예 5에 있어서는,  $\text{TiO}_2$  비 표면적이 300 $\text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 사용하고, 합성 온도를 800°C로 하였다. 실시예 3 내지 5에 있어서는, 티타늄산바륨 분말에 Mn을 후첨가하였다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 하였다. 실시예 3 내지 5에서 제작한, Mo, Mn을 미리 고용한 티타늄산바륨 분말의 DSC 피크 온도는, 비교예 1의 티타늄산바륨에 비하여 1°C 이상 낮은 시프트해 있음을 확인하였다.

[0079]

(실시예 6)

[0080]

실시예 6에 있어서는, Mo 원료 대신  $\text{WO}_3$  분말을 사용하고, 미리 고용시키는 W와 Mn양을, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때,  $\text{WO}_3$  환산으로 0.2mol,  $\text{MnO}_2$  환산으로 0.04mol로 하였다. 또한 티타늄산바륨 분말에 Mn을 후첨가하였다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건으로 하였다.

- [0081] (실시예 9 내지 11)
- [0082] 실시예 9 내지 11은, 미리 고용시키는 Mo와 Mn양을, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, MoO<sub>3</sub> 환산으로 0.2mol, MnO<sub>2</sub> 환산으로 0.04mol로 하였다. 실시예 9에 있어서는, 합성 온도를 1020℃로 하였다. 실시예 10에 있어서는, TiO<sub>2</sub>의 비표면적이 7m<sup>2</sup>/g인 원재료를 사용하여 합성하고, 합성 온도를 920℃로 하였다. 실시예 11에 있어서는, BaCO<sub>3</sub>과 TiO<sub>2</sub>가 아니라 수열 합성으로 제작한 50m<sup>2</sup>/g의 티타늄산바륨을 원재료로서 사용하여 800℃에서 열처리하여, Mo와 Mn이 고용된 20m<sup>2</sup>/g의 티타늄산바륨을 제작하였다. 실시예 9 내지 11에 있어서, 티타늄산바륨 분말에 Mn을 후첨가하였다. 그 외에는 실시예 1과 마찬가지로 조건으로 하였다.
- [0083] (분석)
- [0084] 도 4는, 측정 결과의 일람(티타늄산바륨에 미리 고용시킨 Mo, W, Mn양, 나중에 첨가한 Mo, Mn양, 비표면적, c/a값, 비유전율 ε, 고온 가속 수명 시험 수명값, 누설 전류값)을 나타내는 도면이다. 비유전율 ε은, 제작한 적층 세라믹 콘덴서의 25℃, 1kHz, 0.55Vrms/μm일 때의 용량을 구함으로써 산출하였다. 수명에 대해서는, 고온 가속 수명(125℃, 10V/μm 직류 전계 하에서 절연 저항율(ρ)이 1×10<sup>10</sup>Ωcm로 되기까지의 시간)을 측정하였다. 누설 전류에 대해서는, 고온 가속 수명의 측정 개시로부터 5초 후의 누설 전류값을 측정하였다.
- [0085] 도 4에 나타난 바와 같이, 어느 실시예에 있어서도 높은 비유전율 ε이 얻어지고 수명이 길어졌다. 이는, 유전체층(11)의 티타늄산바륨이, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, 상기 도너 원소의 산화물로 환산하여 0.05mol 이상 고용되고, 상기 억셉터 원소의 산화물로 환산하여 0.2mol 이하 고용되었기 때문이라고 생각된다. 또한 어느 실시예에 있어서도 누설 전류가 억제되었다. 이는, 유전체층(11)의 티타늄산바륨이, Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 억셉터 원소를, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, 상기 억셉터 원소의 산화물로 환산하여 0.02mol 이상 고용하고, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소를, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, 상기 도너 원소의 산화물로 환산하여 0.3mol 이하 고용했기 때문이라고 생각된다.
- [0086] 또한 티타늄산바륨 분말의 비표면적이 동일한 실시예 1과 실시예 2를 비교한 경우, Mn의 합계의 첨가량은 동일한 0.2mol이지만 실시예 2 쪽이 보다 누설 전류가 억제되었다. 또한 티타늄산바륨 분말의 비표면적이 동일한 실시예 7과 실시예 8을 비교한 경우에 있어서도, Mn의 합계의 첨가량은 동일한 0.2mol이지만 실시예 8 쪽이 보다 누설 전류가 억제되었다. 이는, 티타늄산바륨 중에 첨가 원소를 미리 고용시킴으로써, 티타늄산바륨 중의 첨가 원소가 균일하게 확산되었기 때문이라고 생각된다.
- [0087] 실시예 9와 비교하여, 다른 실시예에서는 수명이 2만 분 이상으로 더욱 길어졌다. 이는, 티타늄산바륨 분말의 비표면적을 4m<sup>2</sup>/g 이상으로 한 것에 의하여 그런 시트의 조도 악화가 억제되었기 때문이라고 생각된다.
- [0088] 실시예 10, 11과 비교하여, 실시예 9 이외의 다른 실시예에서는 수명이 더욱 길어지고, 비유전율이 2500 내지 5000의 보다 바람직한 범위에 들어갔다. 이는, c/a값과 비표면적의 관계가 도 3의 범위에 들어가 높은 결정성이 얻어졌기 때문이라고 생각된다.
- [0089] (비교예 1, 2)
- [0090] 비교예 1, 2에 있어서는, Ti보다도 가수가 큰 도너 원소와, Ti보다도 가수가 작고 Ti 및 상기 도너 원소보다도 이온 반경이 큰 억셉터 원소를 고용하지 않는 티타늄산바륨 분말을 사용하였다. 비교예 1에 있어서는, Mo와 Mn을 나중에 첨가하였다. 비교예 2에 있어서는, Mn만 나중에 첨가하였다. 그 외의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하였다. 비교예 1, 2에 있어서는, 충분한 수명이 얻어지지 않았다. 이는, Mo를 나중에 첨가하더라도 티타늄산바륨 중에 Mo가 충분히 고용되지 않았기 때문이라고 생각된다.
- [0091] (비교예 3)
- [0092] 비교예 3에 있어서는, Mo만 포함하는 티타늄산바륨을 제작하고 Mn을 나중에 첨가하였다. 그 외의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하였다. 비교예 3에서는 누설 전류를 충분히 억제할 수 없었다. 이는, 티타늄산바륨 중에 Mo가 고용되는 한편, Mn을 나중에 첨가하더라도 티타늄산바륨 중에 Mn이 충분히 고용되지 않았기 때문이라고 생각된다.
- [0093] (비교예 4)
- [0094] 비교예 4에 있어서는, 미리 고용시키는 Mo와 Mn양을, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, MoO<sub>3</sub> 환산으로 0.3mol,

MnO<sub>2</sub> 환산으로 0.25mol로 하였다. 그 외의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하였다. 비교예 4에 있어서는, 높은 비유전율  $\epsilon$  이 얻어지지 않았다. 이는, 티타늄산바륨 중의 Mn의 고용량이 많았기 때문이라고 생각된다.

[0095] (비교예 5)

[0096] 비교예 5에 있어서는, 미리 고용시키는 Mo와 Mn양을, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, MoO<sub>3</sub> 환산으로 0.05mol, MnO<sub>2</sub> 환산으로 0.01mol로 하였다. 그 외의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하였다. 비교예 5에 있어서는, 누설 전류를 충분히 억제할 수 없었다. 이는, 티타늄산바륨 중의 Mn의 고용량이 적었기 때문이라고 생각된다.

[0097] (비교예 6)

[0098] 비교예 6에 있어서는, 미리 고용시키는 Mo와 Mn양을, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, MoO<sub>3</sub> 환산으로 0.04mol, MnO<sub>2</sub> 환산으로 0.04mol로 하고, Mn을 나중에 더 첨가하였다. 그 외의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하였다. 비교예 6에 있어서는, 긴 수명이 얻어지지 않았다. 이는, Mn을 나중에 첨가하더라도 티타늄산바륨 중에 Mn이 충분히 고용되지 않았기 때문이라고 생각된다.

[0099] (비교예 7)

[0100] 비교예 7에 있어서는, 미리 고용시키는 Mo와 Mn양을, 티타늄산바륨 100mol로 했을 때, MoO<sub>3</sub> 환산으로 0.35mol, MnO<sub>2</sub> 환산으로 0.04mol로 하고, Mn을 나중에 더 첨가하였다. 그 외의 조건은 실시예 1과 마찬가지로 하였다. 비교예 7에 있어서는, 누설 전류를 충분히 억제할 수 없었다. 이는, 티타늄산바륨 중의 Mo의 고용량이 많았기 때문이라고 생각된다.

[0101] 이상, 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명했지만, 본 발명은 이러한 특정한 실시예에 한정되는 것은 아니며, 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 요지의 범위 내에 있어서 다양한 변형·변경이 가능하다.

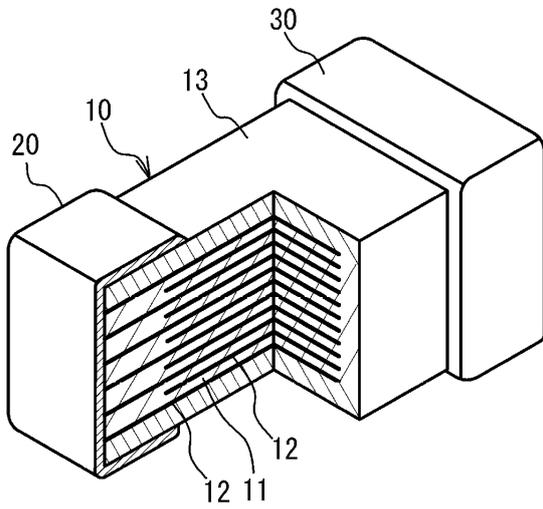
### 부호의 설명

- [0102]
- 10: 적층 칩
  - 11: 유전체층
  - 12: 내부 전극층
  - 20, 30: 외부 전극
  - 100: 적층 세라믹 콘덴서

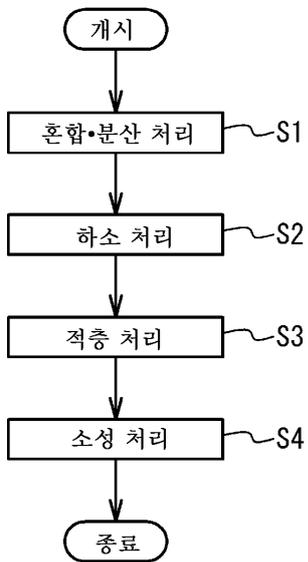
도면

도면1

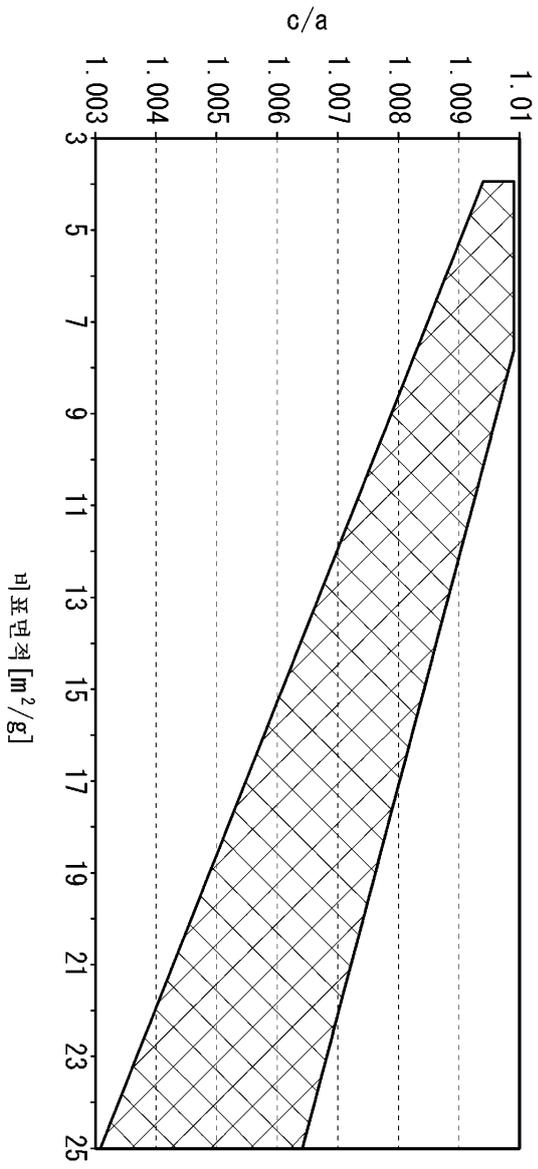
100



도면2



도면3



도면4

기 준 범 위	미 리 고 용 시 킨 첨 가 물 (mol)		후 첨 가 (mol)		BET (m <sup>2</sup> /g)	c/a 값	ε	수 명 (분)	누 설 전 류 (μA)
	Mo 또는 W	Mn	Mo 또는 W	Mn					
실 시 예 1	Mo 0.05	Mn 0.02	없음	0.18	10	1.0094	3800	35500	20
실 시 예 2	Mo 0.05	Mn 0.2	없음	없음	10	1.0085	3800	34000	0.01
실 시 예 3	Mo 0.2	Mn 0.04	없음	0.16	7	1.0099	4100	67000	1
실 시 예 4	Mo 0.2	Mn 0.04	없음	0.16	4	1.0094	4000	49100	2
실 시 예 5	Mo 0.2	Mn 0.04	없음	0.16	25	1.003	2800	71000	0.8
실 시 예 6	W 0.2	Mn 0.04	없음	0.16	10	1.008	3500	64800	10
실 시 예 7	Mo 0.3	Mn 0.02	없음	0.18	10	1.008	2900	73000	39
실 시 예 8	Mo 0.3	Mn 0.2	없음	없음	10	1.0076	2700	71200	3
실 시 예 9	Mo 0.2	Mn 0.04	없음	0.16	3.5	1.0099	4500	12000	2
실 시 예 10	Mo 0.2	Mn 0.04	없음	0.16	4	1.0092	11000	18000	0.9
실 시 예 11	Mo 0.2	Mn 0.04	없음	0.16	20	1.0028	9000	19000	0.7
비 교 예 1	없음	없음	Mo 0.2	0.20	10	1.0088	3880	10000	6
비 교 예 2	없음	없음	없음	0.20	10	1.0088	3900	8100	0.07
비 교 예 3	Mo 0.2	없음	없음	0.20	10	1.0087	3830	69000	480
비 교 예 4	Mo 0.3	Mn 0.25	없음	없음	10	1.0077	2400	72400	0.5
비 교 예 5	Mo 0.05	Mn 0.01	없음	없음	10	1.0092	3900	37000	110
비 교 예 6	Mo 0.04	Mn 0.04	없음	0.16	10	1.0091	4100	9000	14
비 교 예 7	Mo 0.35	Mn 0.04	없음	0.16	10	1.0085	2900	70500	910
기 준 범 위	0.05~0.3	0.02~0.2	-	-	-	-	2500 이상	12000 이상	100 이하