



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년12월14일  
 (11) 등록번호 10-1929695  
 (24) 등록일자 2018년12월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01B 3/12* (2006.01) *C01G 23/00* (2006.01)  
*C04B 35/475* (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01B 3/12* (2013.01)  
*C01G 23/003* (2018.08)
- (21) 출원번호 10-2017-7009347
- (22) 출원일자(국제) 2015년09월08일  
 심사청구일자 2017년04월06일
- (85) 번역문제출일자 2017년04월06일
- (65) 공개번호 10-2017-0052637
- (43) 공개일자 2017년05월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/070475
- (87) 국제공개번호 WO 2016/038022  
 국제공개일자 2016년03월17일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2014-183269 2014년09월09일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2005022891 A\*  
 KR1020050054591 A  
 US20050186687 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
**에프코스 아게**  
 독일 뮌헨 로젠하이머 슈트라쎬 141이 (우 81671)
- (72) 발명자  
**히로세, 마사카즈**  
 일본 108-0023 도쿄 미나토구 시바우라 티디케이  
 코포레이션 3-9-1 씨/오  
**이무라, 토모야**  
 일본 108-0023 도쿄 미나토구 시바우라 티디케이  
 코포레이션 3-9-1 씨/오  
**타우치, 교우시**  
 일본 108-0023 도쿄 미나토구 시바우라 티디케이  
 코포레이션 3-9-1 씨/오
- (74) 대리인  
**허용특**

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 오주철

(54) 발명의 명칭 **유전체 조성물, 유전체 소자, 전자 부품 및 적층 전자 부품**

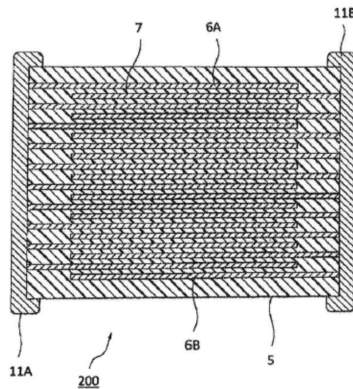
**(57) 요약**

[개요]

본 발명의 목적은 적어도 8V/ $\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 상대적으로 높은 유전 상수가 800 이상이며, 상대적으로 낮은 유전 손실이 4 이하를 갖는 유전체 조성물을 제공함에 있다. 상기 유전체 조성물을 사용한 유전체 소

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도2



자, 전자 부품 및 적층 전자 부품을 제공하는데 있다.

[해결 수단]

$(\text{Bi}_a\text{Na}_b\text{Sr}_c\text{Ba}_d)(\text{a}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 으로 표현되는 주성분을 갖는 유전체 조성물로서, a a는 Zr 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 하나이고, a, b, c, d 및 x는  $0.140 \leq a \leq 0.390$ ,  $0.140 \leq b \leq 0.390$ ,  $0.200 \leq c \leq 0.700$ ,  $0.020 \leq d \leq 0.240$ ,  $0.020 \leq x \leq 0.240$  및  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

**C04B 35/475** (2013.01)

**C04B 35/64** (2013.01)

C04B 2235/3232 (2013.01)

C04B 2235/3244 (2018.01)

C04B 2235/3293 (2013.01)

C04B 2235/3298 (2013.01)

C04B 2235/442 (2013.01)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

유전체 조성물로서,

$(\text{Bi}_a\text{Na}_b\text{Sr}_c\text{Ba}_d)(\text{a}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 으로 표현되는 주성분을 가지며,

a가 Zr 및 Sn에서 선택되는 적어도 하나이고; 및

a, b, c, d 및 x는  $0.140 \leq a \leq 0.390$ ,  $0.140 \leq b \leq 0.390$ ,  $0.200 \leq c \leq 0.700$ ,  $0.020 \leq d \leq 0.240$ ,  $0.020 \leq x \leq 0.240$  및  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$ .를 만족시키며,

상기 a, b, c, d 및 x 각각은 3개의 산소 원자가 존재할 때 Bi, Na, Sr, Ba 및 a의 원자 수의 비를 나타내는, 유전체 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

a, b, c, d 및 x가  $0.200 \leq a \leq 0.390$ ,  $0.200 \leq b \leq 0.390$ ,  $0.300 \leq c \leq 0.700$ ,  $0.020 \leq d \leq 0.200$ ,  $0.020 \leq x \leq 0.200$ ,  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$ 을 만족시키는, 유전체 조성물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 따른 유전체 조성물을 포함하는 유전체 소자.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 기재된 유전체 조성물을 포함하는 유전체 층을 갖는 전자 부품.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 기재된 유전체 조성물을 포함하는 내부 전극 층과 유전체 층을 교대로 적층하여 이루어지는 적층부를 갖는, 적층 전자 부품.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 유전체 조성물 및 그것을 사용하는 유전체 소자, 및 전자 부품 및 적층 전자 부품에 관한 것이며, 보다 구체적으로 본 발명은 상대적으로 높은 정격 전압을 갖는 중전압 및 고전압 용도에 유리하게 사용되는 유전체 조성물, 유전체 소자, 전자 부품 및 적층 전자 부품에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근에, 전자 회로가 점점 고밀도화됨에 따라 유전체 소자의 소형화가 크게 요구되고 있고, 적층 세라믹 커패시터 등의 전자 부품의 소형화와 더불어 용량의 증대가 급속히 진행되고 있고, 그 용도도 확대되고 있다. 이를 위해서는 다양한 특성이 요구된다.

[0003] 예를 들어, 엔진 제어 모듈(ECM), 연료 분사 장치, 전자 제어 스로틀, 인버터, 컨버터, 고휘도 방전(HID) 헤드 램프 장치, 하이브리드 엔진 배터리 제어 유닛 및 디지털 스틸 카메라와 같은 장치에 사용되는 중전압 및 고전압 커패시터는 고전압 부스트를 제공하는 회로에 사용되기 때문에 100V를 초과하는 정격 전압을 갖는 경우가 많다. 즉, 이들과 같은 중전압 및 고전압 커패시터는 높은 DC 바이어스가 인가될 때 높은 유전 상수를 필요로 한다. 유전체 소자의 자기 발열을 제한하기 위해 높은 DC 바이어스가 인가될 때 낮은 유전 손실에 대한 요구가 동시에 존재한다.

- [0004] 그러나, 통상적인 유전체 조성물은 예를 들어, 1V/ $\mu\text{m}$  정도의 낮은 DC 바이어스가 인가될 때 사용된다는 가정하에 설계된다. 이것은, 종래의 유전체 조성물을 포함하는 유전체 층을 갖는 전자 부품을 높은 DC 바이어스를 인가한 경우에 사용하면, 유전 상수가 저하된다는 문제가 있음을 의미한다. 이 문제는 특히 매우 얇은 층을 갖는 적층 세라믹 커패시터에서 DC 바이어스가 높을수록 유전 상수가 감소하는 경향이 있기 때문에 더욱 두드러진다.
- [0005] 전술한 과제를 해결하기 위해, 하기 특허 문헌 1에는, 알칼리 금속 산화물의 함유량이 0.02 중량% 이하인 티탄 산 바륨; 산화 유로퓸, 산화 가돌리늄, 산화 테르븀, 산화 디스프로슘, 산화 홀뮴, 산화 에르븀, 산화 툴륨 및 산화 이테르븀으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 바륨 지르코네이트, 마그네슘 산화물 및 망간 산화물을 포함하는 주성분을 함유하는 유전체 조성물을 기술하며, 상기 주요 성분은 하기 조성 식:  $\{\text{BaO}\}_m\text{TiO}_2 + \alpha\text{R}_2\text{O}_3 + \beta\text{BaZrO}_3 + \gamma\text{MgO} + \text{gMnO}(\text{R}_2\text{O}_3\text{은 Eu}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3 \text{ 및 Yb}_2\text{O}_3\text{에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이고, } \alpha, \beta, \gamma \text{ 및 } g\text{는 몰비를 나타내며, 하기 범위: } 0.001 \leq \alpha \leq 0.06, 0.005 \leq \beta \leq 0.06, 0.001 < \gamma \leq 0.12, 0.001 < g \leq 0.12, \gamma + g \leq 0.13, 1.000 < m \leq 1.035 \text{ 내이며})\text{로 표시되며; 및 상기 유전체 조성물은 주 성분 100몰에 대하여, SiO}_2 \text{ 당량으로서 0.2 내지 5.0몰의 양의 실리콘 산화물을 보조 성분으로서 함유한다.}$
- [0006] 그러나, 특허 문헌 1에 기재된 것과 같은 유전체 조성물은 5V/ $\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 상대적으로 큰 유전 상수를 가지나, 8V/ $\mu\text{m}$ 의 더 높은 DC 바이어스가 인가될 때 유전 상수는 상당히 감소하므로, 이것은 증전압 및 고전압 커패시터의 소형화 및 고용량을 수반하는 더 얇은 층에 대처하는 면에서 부적절하다. 또한, 특허 문헌 1에는 유전 손실이 기재되어 있지만, 이는 DC 바이어스가 인가되지 않은 경우의 값에 관한 것이고, 8V/ $\mu\text{m}$ 의 높은 DC 바이어스를 인가한 경우의 유전 손실에 대해서는 언급되어 있지 않다.
- [0007] 이러한 이유로, 8V/ $\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 높은 유전 상수 및 낮은 유전 손실을 갖는 유전체 조성물이 바람직할 것이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) JP 3334607 B2

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 전술한 상황의 관점에서, 본 발명의 목적은 상대적으로 높은 정격 전압을 갖는 중간 및 고전압 애플리케이션에 유리하게 사용되는 유전체 조성물을 제공하는데 있으며, 이는 상대적으로 높은 유전 상수가 800 이상이며, 적어도 8V/ $\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스를 인가했을 때의 유전 손실이 4 이하로 상대적으로 작은 유전체 조성물, 및 상기 유전체 조성물을 이용한 유전체 소자, 전자 부품 및 적층 전자 부품을 제공하는 것에 있다.
- [0010] 또한, 본 발명에 따르면, 유전체 조성물, 유전체 소자, 전자 부품 및 적층 전자 부품에 인가되는 직류 전계를 DC(직류) 바이어스라고 부른다. 또한, 직류 바이어스의 인가에 의해 변화하는 유전체 조성물 등의 유전 상수 및 용량의 특성을 직류 바이어스 특성이라고 칭한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 의한 유전체 조성물은  $(\text{Bi}_a\text{Na}_b\text{Sr}_c\text{Ba}_d \alpha \text{xTi}_{1-x})\text{O}_3$ 에 의해 표시되는 주성분을 가지며,
- [0012]  $\alpha$ 가 Zr 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 하나이며; 및
- [0013]  $a, b, c, d$  및  $x$ 가  $0.140 \leq a \leq 0.390, 0.140 \leq b \leq 0.390, 0.200 \leq c \leq 0.700, 0.020 \leq d \leq 0.240, 0.020 \leq x \leq 0.240$  및  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$ 를 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0014]  $a, b, c, d$  및  $x$ 가 3개의 산소 원자가 존재할 때 Bi, Na, Sr, Ba 및  $\alpha$  (Zr 및/또는 Sn을 포함)의 원자 수의 비를 나타냄을 유의해야 한다.
- [0015] 본 발명에 따른 유전체 조성물은 상술한 구성을 가지므로, 적어도 8V/ $\mu\text{m}$ 의 직류 바이어스를 인가했을 때,

800 이상의 상대적으로 높은 유전 상수 및 4 이하의 상대적으로 낮은 유전 손실을 달성할 수 있다.

[0016] 바람직하게는,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  및  $x$ 는  $0.200 \leq a \leq 0.390$ ,  $0.200 \leq b \leq 0.390$ ,  $0.300 \leq c \leq 0.700$ ,  $0.020 \leq d \leq 0.200$ ,  $0.020 \leq x \leq 0.200$  및  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$ 이다.

[0017] 본 발명에 따른 유전체 소자는 상술한 유전체 조성물을 포함한다.

[0018] 상술한 유전체 조성물, 전자 부품 및 적층 전자 부품을 포함하는 유전체 소자의 용도는 특별히 제한되지 않지만, 높은 DC 바이어스가 인가될 때 높은 유전 상수가 요구되는 회로 보호용 스너버 캐패시터 또는 평활 캐패시터에 유용하다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 유전체 조성물은 납을 함유하지 않는 우수한 특성을 갖는다. 그 결과, 본 발명의 유전체 조성물, 유전체 소자, 전자 부품 및 적층 전자 부품은 환경 적 측면에서 우수하다.

### 발명의 효과

[0020] 본 발명의 유전체 조성물, 유전체 소자 및 적층 전자 소자는 상대적으로 높은 정격 전압을 갖는 중간 및 고전압 애플리케이션에 유리하게 사용된다. 본 발명은 상대적으로 높은 유전 상수가 800 이상이며, 적어도  $8V/\mu m$ 의 DC 바이어스를 인가했을 때의 유전 손실이 4 이하로 상대적으로 작고, 유전체 조성물을 이용한 유전체 소자, 전자 부품 및 적층 전자 부품을 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명은 상기 유전체 조성물, 유전체 소자 및 적층 전자 부품을 포함하는 유전체 소자의 응용으로 제한되지 않고, 높은 DC(직류) 바이어스가 인가될 때 높은 유전 상수가 요구되는 회로 보호 스너버 캐패시터 또는 평활 캐패시터에 유용하다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 유전체 조성물은 납을 함유하지 않는 우수한 특성을 갖는다. 그 결과, 본 발명의 유전체 조성물, 유전체 소자, 전자 부품 및 적층 전자 부품은 환경 적 측면에서 우수하다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 세라믹 커패시터의 개략도;

도 2는 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 적층 세라믹 커패시터의 단면도; 및

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 직류 바이어스 특성 그래프 및 종래의 BaTiO<sub>3</sub>계 유전체 조성물의 DC 바이어스 특성 그래프를 모두 개략적으로 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 도면들에서, 동일한 참조 부호는 동일하거나 등가인 요소들에 대해 사용되며 중복된 설명은 주어지지 않을 것이다.

[0025] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 단일 층 세라믹 커패시터(100)는 디스크형 유전체(1) 및 한 쌍의 전극(2, 3)을 포함한다. 단일 층 세라믹 커패시터(100)는 유전체(1)의 양면 상에 전극(2, 3)을 형성함으로써 얻어진다. 유전체(1) 및 전극(2, 3)의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 그 치수도 특별히 한정되지 않고, 응용에 따라 적절한 치수가 설정되어야 한다.

[0026] 유전체(1)는, 일반 식:  $(BiaNabSrcBad \alpha xTi1-x)O_3$ 으로 표현되는 주성분을 갖는 유전체 조성물에 의해 형성된다.

[0027] 상술한 일반 식 중,  $a$ 는 Zr 및 Sn에서 선택되는 적어도 하나이다. 또한,  $a$ 는 균일한 결정 입자를 얻는 관점에서 적어도 Zr인 것이 바람직하다.

[0028] 상기 일반 식에서,  $a$ 는  $0.140 \leq a \leq 0.390$ 을 만족한다.  $a$ 가 0.140보다 작거나 0.390보다 크면,  $8V/\mu m$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 유전 상수의 저하 또는 유전 손실의 증가 또는 세라믹 도재로서의 컴팩트한 소결이 달성되지 않는다.

[0029] 또한,  $a$ 는  $0.200 \leq a \leq 0.390$ 이 바람직하게 만족하고,  $0.213 \leq a \leq 0.390$ 이 보다 더 바람직하다.  $a$ 를 이러한 범위까지 제어함으로써, 증가된 유전 상수 및 감소된 유전 손실이 유전체 조성물에서 예측될 수 있다.

[0030] 상기 일반 식 중,  $b$ 는  $0.140 \leq b \leq 0.390$ 을 만족한다.  $b$ 가 0.140보다 작거나 0.390보다 크면,  $8V/\mu m$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 유전 상수의 저하 또는 유전 손실의 증가 또는 세라믹 도재로서의 컴팩트한 소결이 달성되지 않

는다.

- [0031] 또한,  $b$ 는  $0.200 \leq b \leq 0.390$ 이 바람직하게 만족하고,  $0.213 \leq b \leq 0.390$ 이 보다 더 바람직하다.  $b$ 를 이러한 종류의 범위까지 제어함으로써, 증가된 유전 상수 및 감소된 유전 손실이 유전체 조성물에서 예측될 수 있다.
- [0032] 상기 일반 식 중,  $c$ 는  $0.200 \leq c \leq 0.700$ 을 만족한다.  $c$ 가 0.200 미만이거나 0.700을 초과하면,  $8V/\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 유전 상수의 저하 또는 유전 손실의 증가 또는 세라믹 도재로서의 컴팩트한 소결이 달성되지 않는다.
- [0033] 또한,  $c$ 는  $0.300 \leq c \leq 0.700$ 이 바람직하게 만족하고,  $0.400 \leq c \leq 0.700$ 이 보다 더 바람직하다.  $c$ 를 이러한 종류의 범위까지 제어함으로써, 증가된 유전 상수 및 감소된 유전 손실이 유전체 조성물에서 예측될 수 있다.
- [0034] 상기 일반 식 중,  $d$ 는  $0.020 \leq d \leq 0.240$ 을 만족한다.  $d$ 가 0.020보다 작거나 0.240보다 크면,  $8V/\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 유전 상수의 저하 또는 유전 손실의 증가 또는 세라믹 도재로서의 컴팩트한 소결이 달성되지 않는다.
- [0035] 또한,  $d$ 는  $0.020 \leq d \leq 0.200$ 이 바람직하게 만족하고,  $0.020 \leq d \leq 0.150$ 이 보다 더 바람직하다.  $d$ 를 이러한 종류의 범위까지 제어함으로써, 증가된 유전 상수 및 감소된 유전 손실이 유전체 조성물에서 예측될 수 있다.
- [0036] 상기 일반 식 중,  $x$ 는  $0.020 \leq x \leq 0.240$ 을 만족한다.  $x$ 가 0.020보다 작거나 0.240보다 크면,  $8V/\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 유전 상수의 저하 또는 유전 손실의 증가가 있고 또는 세라믹 도재로서의 컴팩트한 소결이 달성되지 않는다.
- [0037] 또한,  $x$ 는  $0.020 \leq x \leq 0.200$ 이 바람직하게 만족하고,  $0.020 \leq x \leq 0.100$ 이 보다 더 바람직하다. 이러한 종류의 범위까지  $x$ 를 제어함으로써, 증가된 유전 상수 및 감소된 유전 손실이 유전체 조성물에서 예측될 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 일반 식에서,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  및  $d$ 는  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$ 을 만족한다.  $a+b+c+d$ 가 0.950보다 작거나 또는 1.050보다 크면 적절한 소결 밀도를 얻을 수 없고 절연 저항이 감소하므로 높은 DC 바이어스가 인가될 때 유전체 조성물을 사용하는 것이 어렵다.
- [0039] 또한,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ 는  $0.980 \leq a+b+c+d \leq 1.050$ 이 바람직하게 만족하고,  $0.980 \leq a+b+c+d \leq 1.020$ 이 보다 더 바람직하다. 이러한 종류의 범위로  $a$ ,  $b$ ,  $c$  및  $d$ 를 제어함으로써, 증가된 유전 상수 및 감소된 유전 손실이 유전체 조성물에서 예측될 수 있다.
- [0040] 즉, 본 실시 형태에 따른 유전체 조성물에 의하면,  $8V/\mu\text{m}$ 의 직류 바이어스를 인가한 경우, 800 이상의 상대적으로 높은 유전 상수 및 4% 이하의 상대적으로 낮은 유전 손실을 달성할 수 있다.
- [0041] 본 실시 형태에 따른 유전체는 강유전체 조성물의 조합이며, 이 특정 조합을 제공함으로써,  $8V/\mu\text{m}$ 의 바이어스가 인가될 때 DC가 800 이상인 상대적으로 높은 유전 상수 및 4 이하의 상대적으로 낮은 유전 손실을 달성할 수 있다.
- [0042] 상기 일반 식으로 표시되는 주성분의 함유량은, 유전체 조성물로서 실용적으로 충분한 유전 상수를 얻는 관점에서, 유전체 조성물 전체에 기초하여 90 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 유전체 조성물은 주성분 이외에 보조 성분으로서 Zn, Mn, Co, Ni, Al 및 Si로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 산화물을 함유할 수도 있다. 또한, 유전체 조성물은 제조 과정에서 혼합될 수도 있는 P 및 Zr과 같은 불순물을 포함할 수도 있다.
- [0043] 유전체 조성물의 구성은 X 선 형광 분석 또는 유도 결합 플라즈마(ICP) 원자 방출 분광법에 의해 측정될 수도 있다.
- [0044] 상기 유전체 조성물의 상대 밀도는 이론 밀도가 100%일 때 95% 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, 본 명세서에서, 상대 밀도는 이론 밀도에 대한 밀도의 실제 측정 값의 비율을 나타낸다. 유전체 조성물의 이론 밀도는 X 선 회절에 의해 얻어진 격자 상수 및 완전한 결정을 기초로 하여 얻어진 화학 양론 비를 사용하여 계산될 수 있음을 주목해야 한다. 유전체 조성물의 밀도의 실제 측정 값은 예를 들어, 아르키메데스 법(Archimedes method)에 의해 얻어질 수도 있다. 유전체 조성물의 상대 밀도는 소성 온도 또는 소성 시간 등을 변화시킴으로써 조정될 수도 있다.
- [0045] 도 1에 도시된 세라믹 커패시터의 제조 방법의 일례는, 도 1을 참조하여 이하에 설명한다.
- [0046] 우선, 산화 비스무트( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 탄산 스트론튬( $\text{SrCO}_3$ ), 탄산 바륨( $\text{BaCO}_3$ ), 산화 지르코늄



(ZrO<sub>3</sub>), 산화 주석(SnO<sub>3</sub>) 및 산화 티탄(TiO<sub>2</sub>) 등을 유전체(1)의 출발 물질로서 준비한다.

- [0047] 이어서, 소성된 유전체 조성물(소결체)이 본 실시 형태에 따른 유전체 조성물의 조성을 만족하도록 상술한 분말의 출발 물질을 칭량한다.
- [0048] 칭량된 출발 물질 분말을 볼 밀 등을 사용하여 습식 혼합한다. 소성 물은 습식 혼합에 의해 수득된 혼합물을 소성하여 수득된다. 이 시점에서, 소성은 일반적으로 공기 중에서 수행된다. 또한, 소성 온도는 700~900℃, 소성 시간은 1~10시간이 바람직하다.
- [0049] 얻어진 소성 물을 볼밀 등으로 습식 분쇄한 후, 건조하여 소성된 분말을 얻는다. 이어서, 얻어진 소성 분말에 결합제를 첨가하여 프레스 성형하여 성형품을 얻는다. 이 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 결합제이면, 사용 가능한 결합제는 특별히 제한되지 않는다. 언급될 수 있는 결합제의 특정 예는 폴리비닐 알콜(PVA) 등을 포함한다. 결합제의 첨가량은 특별히 제한되지 않지만, 소성 분말을 100 중량%로한 경우, 1~5 중량% 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 프레스 성형시의 성형 압력은 5×102MPa 정도인 것이 바람직하다. 성형체의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 이 실시 형태에 의하면, 원반 형상으로 형성되어 있지만, 직육면체 형상이나 다른 형상이 동일하게 형성되어 있어도 된다.
- [0050] 유전체 본체(1)는 얻어진 성형품을 소성하여 얻어진다. 여기서, 소성은 통상 공기 중에서 수행된다. 또한, 소성 온도는 950~1400℃가 바람직하고, 소성 시간은 2~10시간이 바람직하다.
- [0051] 이어서, 유전체(1)의 양면에 전극(2, 3)을 형성한다. 전극의 재료는 특별히 한정되지 않지만, Ag, Au, Cu, Pt, Ni 등을 사용한다. 전극은 증착, 스퍼터링, 인쇄 또는 무전 해 도금과 같은 방법에 의해 형성되지만, 다른 방법도 또한 사용될 수 있고 전극을 형성하는 방법에 대한 특별한 제한은 없다.
- [0052] 도 2는 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 적층 세라믹 커패시터의 단면도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시 형태에 따른 적층 세라믹 커패시터(200)는, 유전체층(7)과 내부 전극층(6A, 6B)이 교대로 적층된 구조를 갖는 커패시터 소자 본체(5)를 포함한다. 소자 본체(5)의 양단에는, 소자 본체(5)의 내부에 교대로 배치된 내부 전극층(6A, 6B)과 각각 도통하는 한 쌍의 단자 전극(11A, 11B)이 형성되어있다. 소자 본체(5)의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 입방체 형상이다. 또한, 그 치수는 특별히 한정되지 않고 용도에 따라 적절한 치수로 설정하면 된다.
- [0053] 유전체층(7)은 이 실시 형태에 따른 유전체 조성물을 포함한다.
- [0054] 유전체 층(7)의 층당 두께는 자유롭게 설정될 수 있고, 예를 들어 1 내지 100μm일 수 있지만, 특별히 제한되지 않는다.
- [0055] 내부 전극층(6A, 6B)은 평행하게 설치되어있다. 내부 전극층(6A)은 단자 전극(11A)이 형성된 적층체(5)의 단면에서 일단이 노출되도록 형성되어있다. 또한, 내부 전극층(6B)은 단자 전극(11B)이 형성된 적층체(5)의 단면에서 일단이 노출되도록 형성되어있다. 또한, 내부 전극층(6A) 및 내부 전극층(6B)은 적층 방향으로 겹치도록 배치되어있다.
- [0056] 내부 전극층(6A, 6B)의 재료로서는, 예를 들면, Au, Pt, Ag 등의 금속을 사용할 수 있지만, 특별히 한정되지 않고, 다른 금속을 사용할 수도 있다.
- [0057] 단자 전극(11A, 11B)은 적층체(5)의 단부면에 상기 단부 표면에서 노출되는 내부 전극층(6A, 6B)의 단부에 접촉하여 제공되어있다. 그 결과, 단자 전극(11A, 11B)은 각각 내부 전극층(6A, 6B)에 전기적으로 접속된다. 단자 전극(11A, 11B)은 Ag, Au, Cu 등을 주성분으로 하는 도전성 재료로 이루어질 수 있다. 단자 전극(11A, 11B)의 두께는 적층된 유전체 소자의 용도 및 크기에 따라 적절하게 설정된다. 두께는 10 내지 50μm로 설정될 수도 있지만, 특별한 제한은 없다.
- [0058] 이상, 본 발명의 실시 형태에 따른 단층형 세라믹 커패시터 및 적층 세라믹 커패시터를 설명했다. 본 실시 형태에 따른 유전체 조성물은 높은 직류 바이어스가 인가될 때 높은 유전 상수 및 낮은 유전 손실을 가지므로, 예를 들어 상대적으로 높은 정격 전압을 갖는 중간 및 고전압 커패시터에 유리하게 사용될 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명은 상술한 실시 형태에 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 실시 형태에 따른 유전체 조성물을 포함하는 유전체 층은 반도체 소자 등의 유전체 소자로서 사용될 수도 있다. 예를 들어, 본 발명의 실시 형태에 따른 유전체 조성물을 포함하는 유전체 층들은 반도체 장치 등 내의 유전체 소자로서 사용될 수도 있다. 예를 들어, 본 발명에 의한 유전체 조성물이 박막 내에 만들어지고 반도체 장치 등의 기판 상에 결합되는 박막 커패시

터 등은 본 발명에 따른 유전 소자로서 인용될 수도 있다.

- [0060] 또한, 공지된 구성이 유전체 조성물 이외의 이 실시 형태에서 자유롭게 사용될 수 있다. 또한, 소성 분말은 세라믹 커패시터를 제조할 때 수열 합성법 등의 공지된 방법으로 제조할 수도 있다. 또한,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  또는  $\text{BaSnO}_3$  등도 전구체로서 준비, 혼합 및 소결될 수도 있다.
- [0061] 본 실시 형태에 따른 유전체는 강유전체 조성물의 조합이며, 이 특정 조합을 제공함으로써,  $8\text{V}/\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 800 이상인 상대적으로 높은 유전 상수 및 4 이하의 상대적으로 낮은 유전 손실을 달성할 수 있다.
- [0062] 본 실시 형태에 따른 유전체 조성물은, 예를 들어,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  및  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  및  $\text{BaSnO}_3$ 와 같은 강유전성 조성물의 조합으로 지칭될 수도 있다. 이러한 특정 강유전성 조성물의 조합으로 인해 적어도  $8\text{V}/\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가될 때 800 이상의 상대적으로 높은 유전 상수 및 4 이하의 상대적으로 낮은 유전 손실을 달성하는 것이 가능하다.
- [0063] [예시적 실시예]
- [0064] 이하, 예시적 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 이하의 예시적인 실시예에 한정되지 않는다.
- [0065] (실시예 1-17 및 비교예 1-8)
- [0066] 출발 물질로서 산화 비스무트( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 탄산 스트론튬( $\text{SrCO}_3$ ), 탄산 바륨( $\text{BaCO}_3$ ), 산화 지르코늄( $\text{ZrO}_2$ ), 산화 주석( $\text{SnO}_2$ ) 및 산화 티탄( $\text{TiO}_2$ ) 분말을 준비하였다.
- [0067] 이어서, 소성된 유전체 조성물(소결체)이 표 1에 나타낸 조성을 만족하는 상술한 분말 출발 물질을 칭량하였다. 여기서, 표 1의 a, b, c, d 및 x는 하기 일반 식(1)에서 각각 a, b, c, d 및 x의 수치를 나타냄을 유의해야한다.
- [0068]  $(\text{Bi}_a\text{Na}_b\text{Sr}_c\text{Ba}_d)(\text{a}x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (1)
- [0069] 칭량된 출발 물질 분말을 볼 밀을 사용하여 습식 혼합한 후, 공기 중에서  $850^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소성하여 소성 물을 얻었다. 얻어진 소성 물을 볼 밀에서 습식 분쇄하여 가소 분말을 얻었다. 이 소성 분말에 PVA를 1 중량% 첨가하고, 소성 분말을 100 중량%로 하여, 약  $5 \times 10^2 \text{ MPa}$ 의 압력으로 성형하고, 평면 치수가 직경 17mm 및 두께 1mm인 디스크형 성형품을 얻었다.
- [0070] 이어서, 유전체 조성물 시료를 얻기 위해  $950\sim 1400^\circ\text{C}$ 의 소성 온도의 공기 중에서 2~10시간의 소성 시간 동안 상대 밀도가 95% 이상이 되는 조건하에서 소성하여 유전체 조성물 시료를 얻었다. 얻어진 유전체 시료의 밀도를 측정할바, 모든 시료의 밀도는 이론 밀도에 대하여 95 이상이었다.
- [0071] 생성된 유전체 조성물 시료의 조성을 분석하였다. 조성물을 X-선 형광 분석에 의해 분석하였다. 그 결과, 소결체의 조성은 표 1의 조성과 동등한 것이 확인되었다.
- [0072] 유전체 조성물 시료의 양면에 Ag 전극을 증착하여 커패시터 시료를 제조하였다.
- [0073] DC 바이어스가 적용되지 않은 유전 상수,  $8\text{V}/\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스가 인가되었을 때의 상수( $\epsilon$ ), 및 25V의 실온에서의 유전 손실을 각각의 커패시터 시료에 대해 측정하였다.
- [0074] DC 바이어스 발생기(Glassman HighVoltage, WX10P90)를 디지털 LCR 미터(Hewlett-Packard, 4284A)에 연결하고, 상기 디지털 LCR 미터에 의해 1Vrms 및 1 kHz의 조건하에서 유전 상수 및 유전 손실을 실측 온도  $25^\circ\text{C}$ 에서, DC 바이어스  $8\text{V}/\mu\text{m}$ 를 인가하면서 측정하였다.
- [0075]  $25^\circ\text{C}$  실온에서  $8\text{V}/\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스를 인가한 경우의 유전 상수 및 유전 손실을 실시예 및 비교예에 따른 유전체 조성물 시료 별로 표 1에 나타내었다.
- [0076] 표에서 선 "-"은 유전체 조성물 시료가 콤팩트하게 소결되지 않았으며, 높은 DC 바이어스가 인가되었을 때 측정이 이루어질 수 없음을 나타낸다. 또한, 본 실시예에서는,  $8\text{V}/\mu\text{m}$ 의 직류 바이어스를 인가했을 때의 유전 상수가 800 이상으로 양호하고, 900 이상의 유전 상수가 심지어 양호한 것으로 간주되었다. 또한,  $8\text{V}/\mu\text{m}$ 의 DC 바이어스를 인가했을 때의 유전 손실은 4 이하가 양호하고, 3 이하의 유전 손실은 양호한 것으로 간주되었다.



표 1

Sample No.	Bi a	Na b	Sr c	Ba d	Ti 1-x	Type of α			a+b+c+d	Dielectric constant @8V/μm	Dielectric loss(%) @8V/μm
						Zr	Sn	X(total)			
Exemplary Embodiment 1	0.245	0.245	0.490	0.020	0.980	0.020	0.000	0.020	1.000	1489	1.2
Exemplary Embodiment 2	0.238	0.238	0.474	0.050	0.950	0.050	0.000	0.050	1.000	1356	2.8
Exemplary Embodiment 3	0.225	0.225	0.450	0.100	0.900	0.100	0.000	0.100	1.000	1360	1.2
Exemplary Embodiment 4	0.213	0.213	0.424	0.150	0.850	0.150	0.000	0.150	1.000	1070	0.9
Exemplary Embodiment 5	0.200	0.200	0.400	0.200	0.800	0.200	0.000	0.200	1.000	925	2.5
Exemplary Embodiment 6	0.190	0.190	0.380	0.240	0.760	0.240	0.000	0.240	1.000	878	2.9
Exemplary Embodiment 7	0.238	0.238	0.474	0.050	0.950	0.000	0.050	0.050	1.000	1360	2.5
Exemplary Embodiment 8	0.238	0.238	0.474	0.050	0.950	0.025	0.025	0.050	1.000	1312	2.6
Exemplary Embodiment 9	0.140	0.140	0.700	0.020	0.980	0.020	0.000	0.020	1.000	850	0.5
Exemplary Embodiment 10	0.340	0.340	0.300	0.020	0.980	0.020	0.000	0.020	1.000	1318	2.7
Exemplary Embodiment 11	0.390	0.390	0.200	0.020	0.980	0.020	0.000	0.020	1.000	820	3.3
Exemplary Embodiment 12	0.300	0.300	0.200	0.200	0.800	0.200	0.000	0.200	1.000	865	3.5
Exemplary Embodiment 13	0.200	0.200	0.500	0.100	1.000	0.100	0.000	0.100	1.000	1230	2.2
Exemplary Embodiment 14	0.214	0.214	0.427	0.095	0.900	0.100	0.000	0.100	0.950	1164	2.0
Exemplary Embodiment 15	0.221	0.221	0.441	0.097	0.900	0.100	0.000	0.100	0.980	1283	2.1
Exemplary Embodiment 16	0.230	0.230	0.459	0.101	0.900	0.100	0.000	0.100	1.020	1255	1.9
Exemplary Embodiment 17	0.236	0.236	0.473	0.105	0.900	0.100	0.000	0.100	1.050	1041	1.9
Comparative Example 1	0.250	0.250	0.500	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	1.000	785	0.8
Comparative Example 2	0.145	0.145	0.700	0.010	0.990	0.010	0.000	0.010	1.000	724	0.5
Comparative Example 3	0.188	0.188	0.375	0.250	0.750	0.250	0.000	0.250	1.001	770	5.5
Comparative Example 4	0.440	0.440	0.100	0.020	0.980	0.020	0.000	0.020	1.000	499	6.7
Comparative Example 5	0.050	0.050	0.700	0.200	0.800	0.200	0.000	0.200	1.000	378	0.6
Comparative Example 6	0.140	0.140	0.720	0.020	0.980	0.020	0.000	0.020	1.020	867	0.4
Comparative Example 7	0.212	0.212	0.422	0.094	0.900	0.100	0.000	0.100	0.940	-	-
Comparative Example 8	0.239	0.239	0.477	0.105	0.900	0.100	0.000	0.100	1.080	-	-

[0077]

[0078]

위로부터 a, b, c, d, x가  $0.140 \leq a \leq 0.390$ ,  $0.140 \leq b \leq 0.390$ ,  $0.200 \leq c \leq 0.700$ ,  $0.020 \leq a \leq 0.390$  및  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$ 을 만족하는 실시예 1~17의 유전체 조성물이 DC 바이어스가  $8V/\mu m$ 인 가될 때, 유전 상수는 800 이상이고 유전 손실은 4 이하이었으며, 이 조성물들은 바람직한 범위 내에 있음을 확인할 수 있었다.

[0079]

또한, a, b, c, d 및 x가 각각  $0.200 \leq a \leq 0.390$ ,  $0.200 \leq b \leq 0.390$ ,  $0.300 \leq c \leq 0.700$ ,  $0.020 \leq d \leq 0.200$ ,  $0.020 \leq x \leq 0.200$  and  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$  을 만족하는 예시적 실시예 1-7, 10, 11 및 13-17의 유전체 조성물은  $8V/\mu m$ 의 직류 바이어스 인가 시의 유전 상수가 900 이상이며, 유전 손실이 3이었다.

[0080]

이에 비해,  $0.140 \leq a \leq 0.390$ ,  $0.140 \leq b \leq 0.390$ ,  $0.200 \leq c \leq 0.700$ ,  $0.020 \leq d \leq 0.240$ ,  $0.020 \leq x \leq 0.240$  및  $0.950 \leq a+b+c+d \leq 1.050$  중 어느 하나를 만족하지 않은 비교예 1~8의 유전체 조성물은,  $8V/\mu m$ 의 DC 바이어스를 인가했을 때 800 미만의 유전 상수와 4 이상의 유전 손실을 가졌으며, 또는 유전 상수를 측정하는 것이 가능하지 않았다.

[0081]

또한, 실시예 3의 커패시터 시료에 대하여, 0~ $8V/\mu m$ 의 범위에서 인가되는 DC 바이어스를 변화시켜 유전 상수를 측정하였다. 측정 결과는 도 4에 표시되고, 종래의 BaTiO<sub>3</sub>계 커패시터 시료의 유전 상수 변화의 개요와 함께 도 3을 참조한다.

[0082]

도 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 종래의 BaTiO<sub>3</sub>계의 커패시터 시료에서는, 직류 바이어스 인가에 수반하여 유전 상수가 급격히 저하하고 있는 반면, 본원 발명의 유전체 조성물을 사용한 커패시터 시료에서는 DC 바이어스가 증가하더라도 고유전 상수를 유지하였다.

부호의 설명

[0083]

- 1 유전체
- 2, 3 전극
- 5 적층체
- 6A, 6B 내부 전극 층

7 유전체 층

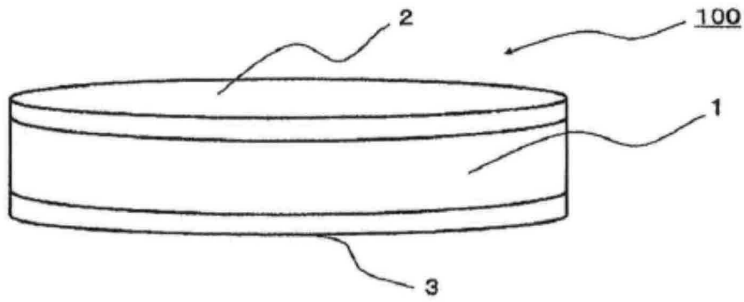
11A, 11B 단자 전극

100 세라믹 커패시터

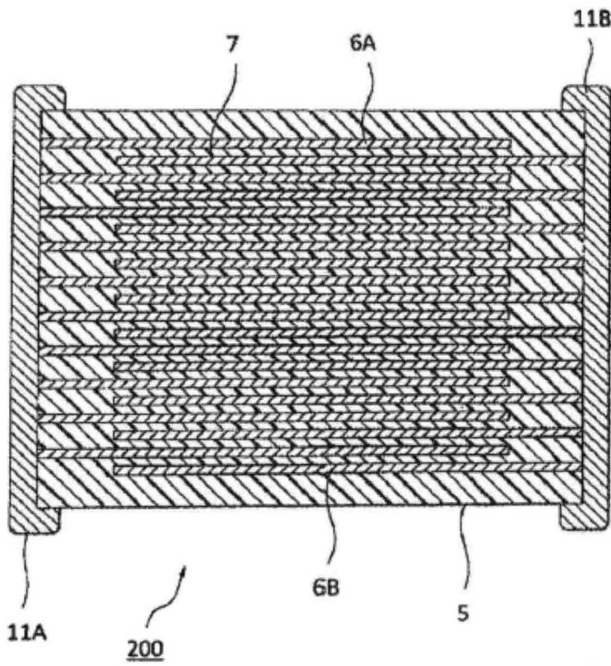
200 적층 세라믹 커패시터

도면

도면1



도면2



도면3

