

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101645352 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 27

(21) 申请号 200910161117. 7

CN 1790568 A, 2006. 06. 21, 说明书第 5 页第 25 行 - 第 6 页第 29 行、附图 1.

(22) 申请日 2009. 08. 04

JP 特开 2002-20167 A, 2002. 01. 23, 全文.

(30) 优先权数据

2008-202564 2008. 08. 06 JP

审查员 黄丹萍

(73) 专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 矢尾刚之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 张宝荣

(51) Int. Cl.

H01G 4/30 (2006. 01)

H01G 4/12 (2006. 01)

C04B 35/46 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101150011 A, 2008. 03. 26, 全文.

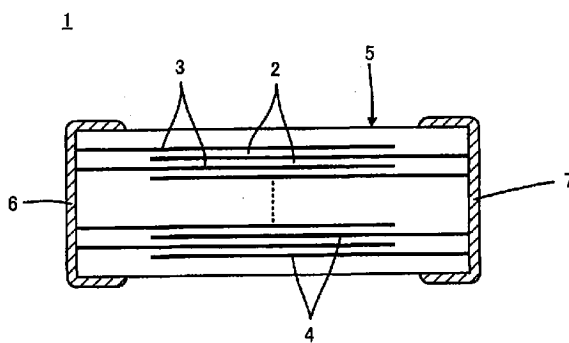
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

积层陶瓷电容器

(57) 摘要

在积层陶瓷电容器中,即使介电陶瓷层的厚度薄至低于 1 μ m,仍可以维持高绝缘性和寿命特性。设介电陶瓷层 (2) 的厚度为 t,设构成介电陶瓷层 (2) 的介电陶瓷的晶粒的平均粒径为 r 时,由 $N = t/r - 1$ 定义的平均晶界个数 N 为 $0 < N \leq 2$,并且,使介电陶瓷的组成为:以 ABO_3 (A 是 Ba,或者是 Ba 以及选自 Sr 和 Ca 中的至少一种。B 是 Ti,或者是 Ti 以及选自 Zr 和 Hf 中的至少一种) 所代表的钙钛矿型化合物作为主要成分,并且以 Mn 和 V 作为副成分,相对于所述主成分 100 摩尔份,分别含有 Mn 为 0.05 ~ 0.75 摩尔份,V 为 0.05 ~ 0.75 摩尔份,Mn 和 V 的合计为 0.10 ~ 0.80 摩尔份。



1. 一种积层陶瓷电容器,其中,具有电容器主体和多个外部电极,该电容器主体由具有晶粒和晶界的介电陶瓷所构成的被层叠的多个介电陶瓷层,和沿着所述介电陶瓷层间的特定界面形成的多个内部电极构成;所述多个外部电极形成于所述电容器主体的外表面上的相互不同的位置,且与所述内部电极的特定的电极电连接,

在设位于所述内部电极的积层方向上相邻的电极之间的所述介电陶瓷层的厚度为 t ,且设所述介电陶瓷的所述晶粒的平均粒径为 r 时,

所述厚度 t 低于 $1\mu\text{m}$,并且,

由 $N = t/r - 1$ 定义的平均晶界个数 N 为 $0 < N \leq 2$,其中, t 的单位和 r 的单位彼此相同,

所述介电陶瓷具有如下组成:以 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 所代表的钙钛矿型化合物作为主要成分,其中, $0 \leq x \leq 0.1$,

并且,含有 Mn 和 V 作为副成分,相对于所述主成分 100 摩尔份, Mn 的含量为 0.05 摩尔份以上且 0.75 摩尔份以下, V 的含量为 0.05 摩尔份以上且 0.75 摩尔份以下, Mn 和 V 的合计含量为 0.10 摩尔份以上且 0.80 摩尔份以下。

2. 根据权利要求 1 所述的积层陶瓷电容器,其中,所述介电陶瓷以 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 系钙钛矿型化合物为主成分,其中, $0 \leq x \leq 0.1$,作为所述副成分,相对于所述主成分 100 摩尔份,还含有稀土类元素 R 为 0.1 ~ 5.0 摩尔份,其中, R 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y 之中的至少 1 种,含有 Mg 为 0.1 ~ 2.0 摩尔份以及 Si 为 0.5 ~ 2.0 摩尔份。

积层陶瓷电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及积层陶瓷电容器,特别是涉及为了实现积层陶瓷电容器中介电陶瓷层的进一步薄层化而进行的改良。

背景技术

[0002] 积层陶瓷电容器期望实现小型化。为了使积层陶瓷电容器小型化,有效的是进行介电陶瓷层的薄层化,从而能够得到更大容量。在进行介电陶瓷层的薄层化时应该注意,构成介电陶瓷层的介电陶瓷特别是关于其绝缘性和寿命特性,是否具有充分的可靠性。

[0003] 作为适于介电陶瓷层的薄层化的介电陶瓷,譬如有特开 2002-20167 号公报(专利文献 1)所记述的。在专利文献 1 中记载有一种介电陶瓷,其由按比例含有如下元素的烧结体构成:Ba 和 Ti 的氧化物换算成 BaTiO_3 为 100 摩尔;Re(Re 为 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Y 之中的 1 种或 2 种以上)的氧化物换算成 Re_2O_3 为 0.25 ~ 1.5 摩尔%;Mg 的氧化物换算成 MgO 为 0.2 ~ 1.5 摩尔%;Mn、V 和 Cr 之中的 1 种或 2 种以上的氧化物分别换算为 Mn_2O_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 为 0.03 ~ 0.6 摩尔%,Ba/Ti 比为 0.970 ~ 1.030。

[0004] 在上述组成中,利用 Mn、V、Cr 这样的元素,绝缘性得到提高,能够获得良好的寿命特性。

[0005] 另一方面,对于积层陶瓷电容器的小型化的要求变得更加严格,期望推进介电陶瓷层的薄层化达到厚度低于 $1\mu\text{m}$ 的水平。随着介电陶瓷层被薄层化,外加到介电陶瓷层的电场变得更大,因此为了满足上述这样的要求,对于构成介电陶瓷层的介电陶瓷来说,需要比以往高的绝缘性和寿命特性。可是,若使用具有前述的专利文献 1 所述的组成的介电陶瓷,则主要在晶界的绝缘性上产生问题,存在不能得到充分的寿命特性这样的问题。

[0006] 【专利文献 1】特开 2002-20167 号公报

发明内容

[0007] 因此,本发明的目的在于,提供一种能够解决上述这一问题的积层陶瓷电容器。

[0008] 本发明是一种积层陶瓷电容器,其具有电容器主体和多个外部电极,该电容器主体由具有晶粒和晶界的介电陶瓷所构成的被层叠的多个介电陶瓷层,和沿着介电陶瓷层间的特定界面形成的多个内部电极构成;该外部电极形成于电容器主体的外表面上的相互不同的位置,且与内部电极的特定的电极电连接,为了解决上述的技术性的课题,该积层陶瓷电容器具有如下结构。

[0009] 首先,第一特征是,设位于在内部电极的积层方向相邻的电极之间的介电陶瓷层的厚度为 t ,且设介电陶瓷的晶粒的平均粒径为 r 时,厚度 t 低于 $1\mu\text{m}$,且由 $N = t/r - 1$ (其中, t 的单位和 r 的单位彼此相同)定义的平均晶界个数 N 为 $0 < N \leq 2$ 。还有,上述平均晶界个数 N 是指在介电陶瓷层的厚度方向引出直线时,该直线横切介电陶瓷层每 1 层的晶界的数量。

[0010] 另外,第二特征是,介电陶瓷具有如下组成:以 ABO_3 (A 是 Ba,或者是 Ba 以及选自

Sr 和 Ca 中的至少一种。B 是 Ti, 或者是 Ti 以及选自 Zr 和 Hf 中的至少一种) 所代表的钙钛矿型化合物作为主要成分, 且含有 Mn 和 V 作为副成分, 相对于主成分 100 摩尔份, Mn 的含量为 0.05 摩尔份以上且 0.75 摩尔份以下, V 的含量为 0.05 摩尔份以上且 0.75 摩尔份以下, Mn 和 V 的合计含量为 0.10 摩尔份以上且 0.80 摩尔份以下。

[0011] 上述介电陶瓷以 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 系钙钛矿型化合物 ($0 \leq x \leq 0.1$) 为主成分, 作为副成分, 相对于主成分 100 摩尔份, 优选还含有稀土类元素 R (R 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y 之中的至少 1 种。) 0.1 ~ 5.0 摩尔份, 含有 Mg 为 0.1 ~ 2.0 摩尔份, 以及含有 Si 为 0.5 ~ 2.0 摩尔份。

[0012] 在本发明中, 在构成介电陶瓷层的介电陶瓷中作为副成分所包含的 Mn 和 V 主要具有提高晶界的绝缘性的作用, 是对寿命特性有效的元素。相对于主成分 100 摩尔份, 通过使 Mn 的含量为 0.05 摩尔份以上, 使 V 的含量为 0.05 摩尔份以上, 使 Mn 和 V 的合计含量为 0.10 摩尔份以上, 提高晶界的绝缘性的作用得到确实地发挥。

[0013] 另一方面, 通过使平均晶界个数 N 为 $0 < N \leq 2$, 介电陶瓷层中所占的晶界的体积比例减少。因此, 上述 Mn 和 V 容易在晶界整体均一地扩散。而且, 因为 Mn 和 V 容易均一地扩散, 所以为了提高晶界的绝缘性, 也不怎么需要增加 Mn 和 V 的量。还有, 相对于主成分 100 摩尔份, 若 Mn 的含量超过 0.75 摩尔份, 或 V 的含量超过 0.75 摩尔份, 或 Mn 和 V 的合计含量超过 0.80 摩尔份, 则容易发生偏析, 对寿命特性造成不利影响。

[0014] 由以上可知, 根据本发明, 一边减少晶界体积比例, 一边局限在 Mn 和 V 的含量不会发生偏析的适当量, 因此, 即使在介电陶瓷层的厚度低于 $1 \mu\text{m}$ 这样的超薄层区域, 也能够得到非常高的寿命特性。

[0015] 在本发明中, 介电陶瓷以 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 系钙钛矿型化合物为主成分, 作为副成分, 若相对于主成分 100 摩尔, 还含有稀土类元素 R 为 0.1 ~ 5.0 摩尔份, Mg 为 0.1 ~ 2.0 摩尔份和 Si 为 0.5 ~ 2.0 摩尔份, 则也能够对应更严酷的条件下的寿命特性。

附图说明

[0016] 图 1 是图解性地表示本发明的一实施方式的积层陶瓷电容器 1 的剖面图。

[0017] 符号说明

[0018] 1 积层陶瓷电容器

[0019] 2 介电陶瓷层

[0020] 3、4 内部电极

[0021] 5 电容器主体

[0022] 6、7 外部电极

具体实施方式

[0023] 图 1 是图解性地表示本发明的一实施方式的积层陶瓷电容器 1 的剖面图。

[0024] 积层陶瓷电容器 1 具有电容器主体 5, 其具有被积层的多个介电陶瓷层 2 和沿着介电陶瓷层 2 间的特定的界面形成的多个内部电极 3 和 4 而构成。该介电陶瓷层 2 由具有晶粒和晶界的介电陶瓷构成。内部电极 3 和 4 譬如以 Ni 为主成分。

[0025] 在电容器主体 5 的外表面上的相互不同的位置, 形成有第一和第二外部电极 6 和

7. 外部电极 6 和 7 譬如以 Cu 为主成分。在图 1 所示的积层陶瓷电容器 1 中, 第一和第二外部电极 6 和 7 形成于电容器主体 5 的相互对向的各端面上。内部电极 3 和 4 具有被与第一外部电极 6 电连接的第一内部电极 3 和被与第二外部电极 7 电连接的第二内部电极 4, 这些第一和第二内部电极 3 和 4 顺着层积方向交互配置。

[0026] 在这样的积层陶瓷电容器 1 中, 设位于相邻的第一内部电极 3 和第二内部电极 4 之间的介电陶瓷层的厚度为 t , 且设构成介电陶瓷层 2 的介电陶瓷的晶粒的平均粒径为 r 时, 厚度 t 低于 $1\mu\text{m}$, 且由 $N = t/r - 1$ (其中, t 的单位和 r 的单位彼此相同) 定义的平均晶界个数 N 为 $0 < N \leq 2$ 。

[0027] 另外, 构成介电陶瓷层 2 的介电陶瓷具有如下组成, 含有以 ABO_3 (A 是 Ba, 或者是 Ba 以及选自 Sr 和 Ca 中的至少一种。B 是 Ti, 或者是 Ti 以及选自 Zr 和 Hf 中的至少一种) 代表的钙钛矿型化合物作为主要成分, 且含有 Mn 和 V 作为副成分, 相对于主成分 100 摩尔份, Mn 的含量为 0.05 摩尔份以上且 0.75 摩尔份以下, V 的含量为 0.05 摩尔份以上 0.75 摩尔份以下, Mn 和 V 的合计含量为 0.10 摩尔份以上 0.80 摩尔份以下。

[0028] 在上述介电陶瓷中作为副成分被包含的 Mn 和 V, 主要具有提高晶界的绝缘性的作用, 是对寿命特性有效的元素。另一方面, 通过使平均晶界个数 N 为 $0 < N \leq 2$, 介电陶瓷层中所占的晶界的体积比例减少。因此, 上述 Mn 和 V 容易在晶界整体均一地扩散。而且, 因为 Mn 和 V 容易均一地扩散, 所以为了提高晶界的绝缘性, 也不怎么需要增加 Mn 和 V 的量。

[0029] 还有, 相对于主成分 100 摩尔份, 若 Mn 的含量超过 0.75 摩尔份, 或 V 的含量超过 0.75 摩尔份, 或 Mn 和 V 的合计含量超过 0.80 摩尔份, 则容易发生偏析, 对寿命特性造成不利影响。另一方面, 相对于主成分 100 摩尔份, 之所以使 Mn 的含量的下限为 0.05 摩尔份, 使 V 的含量的下限为 0.05 摩尔份, 使 Mn 和 V 的合计含量的下限为 0.10 摩尔份, 是因为若低于这些下限, 则不能充分发挥提高晶界绝缘性的作用。

[0030] 由以上可知, 根据本发明, 一边减少晶界体积比例, 一边局限在 Mn 和 V 的含量不会发生偏析的适当量, 因此, 即使在介电陶瓷层 2 的厚度低于 $1\mu\text{m}$ 这样的超薄层区域, 也能够得到非常高的寿命特性。

[0031] 若介电陶瓷进一步特定以 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 系钙钛矿型化合物为主成分, 作为副成分, 相对于主成分 100 摩尔, 还含有稀土类元素 R 为 0.1 ~ 5.0 摩尔份, Mg 为 0.1 ~ 2.0 摩尔份和 Si 为 0.5 ~ 2.0 摩尔份, 则还能够对应更严酷的条件下的寿命特性。

[0032] 还有, 应用本发明的积层陶瓷电容器并不限于具有图 1 所示的这种结构, 譬如, 也可以是多个内部电极在电容器主体内产形成串联电容的结构, 或者, 也可以是阵列状的积层陶瓷电容器或被低 ESL 化的积层陶瓷电容器这样的多端子结构。

[0033] 以下, 基于本发明对于实施的实验例进行说明。

[0034] (实验例 1)

[0035] 在实验例 1 中, 分别使 (Mn+V) 量和 N 值变化, 调查对寿命特性的影响。Mn 和 V 以外的组成固定。另外, 关于积层陶瓷电容器的制造方法采用一般性的方法。

[0036] (A) 电介质原料调配物的制作

[0037] 首先, 作为主成分的原材料, 准备 BaCO_3 和 TiO_2 各粉末, 称量这些粉末使之成为 $\text{Ba}_{1.008}\text{TiO}_3$ 的组成, 接着进行热处理, 得到平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的 $\text{Ba}_{1.008}\text{TiO}_3$ 粉末。

[0038] 另一方面, 作为副成分, 准备 Dy_2O_3 、 MgCO_3 、 MnCO_3 、 SiO_2 和 V_2O_5 各粉末, 使之成为由组

成式： $100\text{Ba}_{1.008}\text{TiO}_3+0.7\text{DyO}_{3/2}+1.4\text{MgO}+c\text{MnO}+d\text{VO}_{5/2}+\text{SiO}_2$ （系数为摩尔份）表示，且具有表 1 所示的系数 c 和 d 的组成，如此与上述 $\text{Ba}_{1.008}\text{TiO}_3$ 的粉末调配，以水为溶剂并用球磨机混合加以混合。其后，经蒸发干燥而得到电介质原料调配物。

[0039] (B) 积层陶瓷电容器的制作

[0040] 在上述电介质原料调配物中，添加聚乙烯醇缩丁醛 (polyvinyl butyral) 系粘合剂和乙醇 (ethanol)，用球磨机进行湿式混合，得到陶瓷浆料。以唇口涂敷 (リップコート) 型涂敷装置将该陶瓷浆料进行薄片成形，得到陶瓷基片。

[0041] 接着，在上述陶瓷基片上，丝网印刷以 Ni 为主要成分的导电膏，形成用于构成内部电极的导电膏膜。

[0042] 接着，使形成有导电膏膜的陶瓷基片多片层叠，使导电膏膜的拉出侧相互不同，得到未加工的层积体。接着，将该未加工的层积体在 N_2 气氛中加热到 300°C 的温度，使粘合剂燃烧后，在氧分压 10^{-10}MPa 的由 $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ 气体构成的还原性气氛中，以 1150°C 的温度烧成 2 小时，得到烧结过的陶瓷积层体。

[0043] 接着，在上述陶瓷积层体的两端面，涂布含有 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ 玻璃粉 (glass frit) 的 Cu 膏，在 N_2 气氛中以 800°C 的温度烘焙，形成与内部电极电连接的外部电极，得到各试料的积层陶瓷电容器。

[0044] 如此得到的积层陶瓷电容器的外形尺寸为，长 2.0mm、宽 1.2mm、厚 1.0mm，介于内部电极间的介电陶瓷层的厚度 t 在各试料中低于 1000nm，如表 1。另外，有效介电陶瓷层的数量为 100，每 1 层的对向电极面积为 1.4mm^2 。

[0045] (C) 特性评价和陶瓷微结构观察

[0046] 作为特性评价，实施高温负荷寿命试验。即，分别在温度 85°C 和 125°C 外加 6.3V 的直流电压，绝缘阻抗的经时变化。在此高温负荷寿命试验中，对于 100 个试料进行试验，分别经过 1000 小时和 2000 小时，绝缘阻抗值变为 $100\text{k}\Omega$ 以下的试料判定为不良。在表 2 中显示其不良个数。

[0047] 另外，观察陶瓷微结构。即，刻蚀构成试料的积层陶瓷电容器截面，在达到使晶界部分明确的状态后，用 FE-SEM 观察二次电子像。这时，在晶粒进入 50 个左右的视野中，计算平均粒径（平均当量圆直径）。该操作分别 5 个视野进行，以其平均作为平均粒径。然后，根据 $N = t/r - 1$ 的公式，计算平均晶界个数 N 。表 1 中显示其平均粒径 r 和平均晶界个数 N 。

[0048] (D) 结果

[0049] 【表 1】

[0050]

试料编号	t (nm)	R (nm)	N	c	d	$c+d$
101	900	300	2.00	0.05	0	0.05
102	950	750	0.27	0.30	0	0.30
103	850	320	1.66	0	0.30	0.30

104	950	350	1.71	0.15	0.05	0.20
105	750	290	1.59	0.40	0.40	0.80
106	980	420	1.33	0.25	0.10	0.35
107	750	290	1.59	0.05	0.90	0.95
108	700	320	1.19	0.05	0	0.05
109	850	220	2.86	0.20	0.20	0.40
110	720	240	2.00	0.10	0.25	0.35
111	950	350	1.71	0.30	0.50	0.80
112	950	240	2.96	0.50	0.50	1.00
113	950	180	4.28	0.10	0.10	0.20
114	950	340	1.79	0.05	0.75	0.80
115	900	170	4.29	0.05	0.35	0.40
116	990	210	3.71	0.20	0.20	0.40
117	850	300	1.83	0.05	0.05	0.10
118	890	120	6.42	0.25	0.65	0.90
119	950	110	7.64	0.20	0.20	0.40
120	870	100	7.70	0.10	0.10	0.20

[0051] 【表 2】

试料编号	不良个数 (85°C/6.3 V)		不良个数(125°C/6.3 V)	
	1000 小时	2000 小时	1000 小时	2000 小时
101	3/100	7/100	9/100	15/100
102	2/100	5/100	7/100	10/100
103	1/100	4/100	0/100	0/100
104	0/100	0/100	0/100	0/100
105	0/100	0/100	0/100	0/100
106	0/100	0/100	0/100	0/100
107	0/100	3/100	0/100	5/100
108	1/100	3/100	2/100	6/100
109	0/100	1/100	0/100	2/100
110	0/100	0/100	0/100	0/100
111	0/100	0/100	0/100	0/100
112	0/100	2/100	3/100	5/100
113	1/100	3/100	3/100	5/100
114	0/100	0/100	0/100	0/100
115	0/100	1/100	1/100	3/100
116	0/100	1/100	2/100	4/100
117	0/100	0/100	0/100	0/100
118	1/100	2/100	5/100	6/100
119	1/100	3/100	5/100	8/100
120	2/100	3/100	4/100	8/100

[0052]

[0053] 由表 2 可知,根据试料 104、105、106、110、111、114 和 117,在负荷水平比较低的高温负荷试验中,当然,即使是在负荷水平比较高的高温负荷试验中也没有发生不良,呈现出非常高的可靠性。关于这些试料 104、105、106、110、111、114 和 117,如表 1 所示,满足 $0 < N \leq 2$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.75$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.75$ 和 $0.10 \leq c+d \leq 0.80$ 的条件。

[0054] 相对于此,不满足 $0 < N \leq 2$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.75$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.75$ 和 $0.10 \leq c+d \leq 0.8$ 的任何一个条件的试料 101 ~ 103、107 ~ 109、112、113、115、116 和 118 ~ 120,在高温负荷试验的任意一个试验条件下,至少有 1/100 个发生不良。

[0055] (实验例 2)

[0056] 在实验例 2 中,使介电陶瓷层的厚度 t 和平均晶界个数 N 大致固定后,大幅度使组

成变化,并调查这时的影响。该实验例是为了可靠性提高,规定更优选的组成范围。

[0057] (A) 电介质原料调配物的制作

[0058] 首先,作为主成分的原材料,准备 BaCO_3 、 CaCO_3 和 TiO_2 各粉末,称量这些粉末使之成为分别具有表 3 所示的 x 和 m 的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ 的组成,接着进行热处理,得到平均粒径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ 粉末。

[0059] 另一方面,作为副成分,准备 MgCO_3 、 MnCO_3 、 SiO_2 和 V_2O_5 各粉末,并且,准备 R 的氧化物 (R 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y 之中的至少 1 种。),其由组成式: $100(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3+a\text{RO}_{3/2}+b\text{MgO}+c\text{MnO}+d\text{VO}_{5/2}+e\text{SiO}_2$ (系数为摩尔份) 表示,且分别显示在表 1 中,一边使用 R 成分,一边使之成为具有系数 a 、 b 、 c 和 d 的组成,如此与上述 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ 粉末调配,以水为溶剂并用球磨机混合加以混合。其后,经蒸发干燥而得到电介质原料调配物。

[0060] (B) 积层陶瓷电容器的制作

[0061] 经过与实施例 1 的情况相同操作,得到各试料的积层陶瓷电容器。介电陶瓷层的厚度 t 统一为 $0.8\ \mu\text{m}$ 。

[0062] (C) 特性评价和陶瓷微结构分析

[0063] 进行与实施例 1 的情况相同的特性评价和陶瓷微结构观察。特性评价的结果显示在表 4 中。在表中虽然没有特别表示,但试料 201 ~ 224 其平均晶界个数 N 大致为 1.5。

[0064] (D) 结果

[0065] 【表 3】

[0066]

试料编号	x	m	R 成分的明细	a	b	c	d	e
201	0	1.014	1.0Gd, 0.5Dy	1.5	0.8	0.30	0.30	0.7
202	0.1	1.018	1.3Dy, 0.7Y	2.0	1.3	0.25	0.30	0.9
203	0.3	1.020	0.6Ho, 0.7Y	1.3	1.6	0.30	0.15	1.1
204	0.05	0.960	0.2Dy, 0.8Y	1.0	1.2	0.20	0.15	0.8
205	0.03	0.900	0.5Sm, 0.2Y	0.7	0.8	0.25	0.20	1.3
206	0	1.045	0.8Tb, 0.3Yb	1.1	1.5	0.15	0.10	1.6
207	0.04	1.030	0.5Sm, 0.3Dy	0.8	0.9	0.20	0.30	1.5
208	0	1.015	0.1Gd	0.1	1.1	0.15	0.15	1.0
209	0.08	1.012	1.1Gd, 3.9Y	5.0	1.0	0.30	0.35	1.2
210	0.01	1.020	0.05Eu	0.05	0.5	0.15	0.20	0.6

211	0.03	1.018	1.3Ho, 4.0Yb	5.3	0.7	0.10	0.10	0.4
212	0	1.023	2.0Er, 5.2Y	7.2	1.3	0.40	0.40	1.1
213	0	1.018	0.3Dy	0.3	0.1	0.10	0.05	1.3
214	0.08	1.020	0.2Er, 0.3Lu	0.5	2.0	0.10	0.10	1.5
215	0.06	0.990	1.1Tm, 0.3Yb	1.4	0.05	0.15	0.20	0.9
216	0	1.029	0.4Gd, 4.0Eu	4.4	2.1	0.10	0.10	0.7
217	0.04	1.025	0.6Ce, 0.3Dy	0.9	1.1	0.15	0.20	0.5
218	0.07	0.980	1.0Dy	1.0	1.2	0.40	0.30	2.0
219	0.01	1.008	0.7Nd, 0.1Ho	0.8	0.4	0.15	0.15	0.3
220	0.1	1.010	3.0Eu, 0.3Yb	3.3	1.4	0.13	0.12	2.4
221	0.07	1.020	0.4Y	0.4	0.8	0.17	0.13	1.8
222	0	1.019	1.0Gd, 0.2Pr	1.2	1.8	0.41	0.34	2.2
223	0.03	1.025	1.5Dy, 1.3Ho	2.8	0.7	0.13	0.12	0.7
224	0.03	1.000	0.9Gd, 0.1La	1.0	1.2	0.25	0.5	0.9

[0067] 【表 4】

试料编号	不良个数 (85°C/6.3 V)		不良个数(125°C/6.3 V)	
	1000 小时	2000 小时	1000 小时	2000 小时
201	0/100	0/100	0/100	0/100
202	0/100	0/100	0/100	0/100
203	0/100	0/100	0/100	1/100
204	0/100	0/100	0/100	0/100
205	0/100	0/100	0/100	1/100
206	0/100	0/100	0/100	2/100
207	0/100	0/100	0/100	0/100
208	0/100	0/100	0/100	0/100
209	0/100	0/100	0/100	0/100
210	0/100	0/100	0/100	2/100
211	0/100	0/100	0/100	1/100
212	0/100	0/100	0/100	1/100
213	0/100	0/100	0/100	0/100
214	0/100	0/100	0/100	0/100
215	0/100	0/100	0/100	1/100
216	0/100	0/100	0/100	1/100
217	0/100	0/100	0/100	0/100
218	0/100	0/100	0/100	0/100
219	0/100	0/100	0/100	1/100
220	0/100	0/100	0/100	1/100
221	0/100	0/100	0/100	0/100
222	0/100	0/100	0/100	0/100
223	0/100	0/100	0/100	0/100
224	0/100	0/100	0/100	0/100

[0068]

[0069] 由实验例 2 制造的试料 201 ~ 224 全部在本发明的范围内。关于这些试料 201 ~ 224, 如表 4 所示, 在高温负荷试验中, 几乎没有发生不良, 即使发生不良, 也只是出现在最严酷的试验条件的情况下。

[0070] 在上述试料 201 ~ 224 中, 关于试料 201、202、204、207 ~ 209、213、214、217、218 和

221 ~ 224 在本发明的更优选的范围内。即,介电陶瓷还满足如下条件:以 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m \text{TiO}_3$ 为主成分,作为副成分,相对于主成分 100 摩尔份,如表 3 的“a”所示,还含有稀土类元素 R 为 0.1 ~ 5.0 摩尔份,如表 3 的“b”所示,还含有 Mg 为 0.1 ~ 2.0 摩尔份,以及如表 3 的“e”所示,还含有 Si 为 0.5 ~ 2.0 摩尔份。因此,在这些试料中,即使在负荷水平最严酷的高温负荷试验中也不会发生不良,表现出非常高的可靠性。

[0071] (实验例 3)

[0072] 在实验例 3 中,评价杂质的影响。原料制作等,在积层陶瓷电容器的加工工序中,有 Mo、W、Cu、Sr、Zr、Hf、Zn、Na、Ag、Ni 及 Pd 作为杂质混入的可能性,其有可能在晶粒内和占据晶粒间的晶界中存在。另外,在积层陶瓷电容器的烧成工序等之中,内部电极成分有可能在晶粒内和占据晶粒间的晶界中扩散存在。

[0073] (A) 电介质原料调配物的制作

[0074] 在实验例 2 中制作的试料 201 的电介质原料调配物中,添加表 5 所示的杂质,得到试料 301 ~ 307 的电介质原料调配物。

[0075] 【表 5】

试料编号	杂质成分	含量 (摩尔份)
	明细	
301	0.4Zr, 0.01Zn, 0.02Ag	0.43
302	0.3Zr, 0.18Pd, 0.1Mo	0.58
303	0.21Zr, 0.1Hf, 0.06Ag	0.37
304	0.8Zr, 0.1Ag, 0.09Sr	0.99
305	0.1Cu, 0.02Zn, 0.04W	0.16
306	0.3Ni, 0.03Hf, 0.02Pd	0.35
307	0.6Pd, 0.1Mo, 0.01Na	0.71

[0076]

[0077] (B) 积层陶瓷电容器的制作

[0078] 经过与实施例 2 的情况相同操作,得到具有同样规格的各试料的积层陶瓷电容器。

[0079] (C) 特性评价和陶瓷微结构分析

[0080] 进行与实验例 1 的情况相同的特性评价和陶瓷微结构观察。特性评价的结果显示在表 6 中。在表中虽然没有特别表示,但试料 301 ~ 307 其平均晶界个数 N 大致为 1.5。

[0081] (D) 结果

[0082] 【表 6】

[0083]

试料编号	不良个数 (85°C/6.3 V)		不良个数(125°C/6.3 V)	
	1000 小时	2000 小时	1000 小时	2000 小时
301	0/100	0/100	0/100	0/100
302	0/100	0/100	0/100	0/100
303	0/100	0/100	0/100	0/100
304	0/100	0/100	0/100	0/100
305	0/100	0/100	0/100	0/100
306	0/100	0/100	0/100	0/100
307	0/100	0/100	0/100	0/100

[0084] 如表 6 所示, 试料 301 ~ 307 均与实验例 2 中制作的试料 201 相同, 显示出非常优异的可靠性。

[0085] (实验例 4)

[0086] 在实验例 4 中, 评价各种烧结助剂。

[0087] (A) 电介质原料调配物的制作

[0088] 在实验例 2 中制作的试料 201 的电介质原料调配物中, 添加表 7 所示的烧结助剂, 得到试料 401 ~ 407 的电介质原料调配物。

[0089] 【表 7】

[0090]

试料编号	烧结助剂成分	
	明细	含量 (摩尔份)
401	0.8Si	0.8
402	0.25Si, 0.65Ti	0.9
403	1.2Si, 0.3Li	1.5
404	2.1Si, 0.4Li, 0.3Na	2.8
405	0.05Si, 0.25B	0.3
406	1.5Si, 0.5B, 0.1K	2.1
407	0.2Si, 0.1Mg	0.3

[0091] (B) 积层陶瓷电容器的制作

[0092] 经过与实验例 2 的情况相同的操作, 得到具有相同的规格的各试料的积层陶瓷电容器。

[0093] (C) 特性评价和陶瓷微结构观察

[0094] 进行与实验例 1 的情况相同的特性评价和陶瓷微结构观察。特性评价的结果显示

在表 8 中。在表中虽然没有特别表示,但试料 401 ~ 407 其平均晶界个数 N 大致为 1.5。

[0095] (D) 结果

[0096] 【表 8】

[0097]

试料编号	不良个数 (85°C/6.3 V)		不良个数(125°C/6.3 V)	
	1000 小时	2000 小时	1000 小时	2000 小时
401	0/100	0/100	0/100	0/100
402	0/100	0/100	0/100	0/100
403	0/100	0/100	0/100	0/100
404	0/100	0/100	0/100	0/100
405	0/100	0/100	0/100	0/100
406	0/100	0/100	0/100	0/100
407	0/100	0/100	0/100	0/100

[0098] 如表 8 所示,试料 401 ~ 407 均与实验例 2 中制作的试料 201 相同,显示出非常优异的可靠性。

[0099] 还有,在以上的实施例 1 ~ 4 中,作为介电陶瓷的主成分,使用 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$),但在该 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ 中,带之以 Ca 或除了 Ca 以外还使用 Sr,或者以 Zr 和 Hf 的至少一方置换 Ti 的一部分,也能够确认到与上述实施例 1 ~ 4 的情况实质上相同的结果。

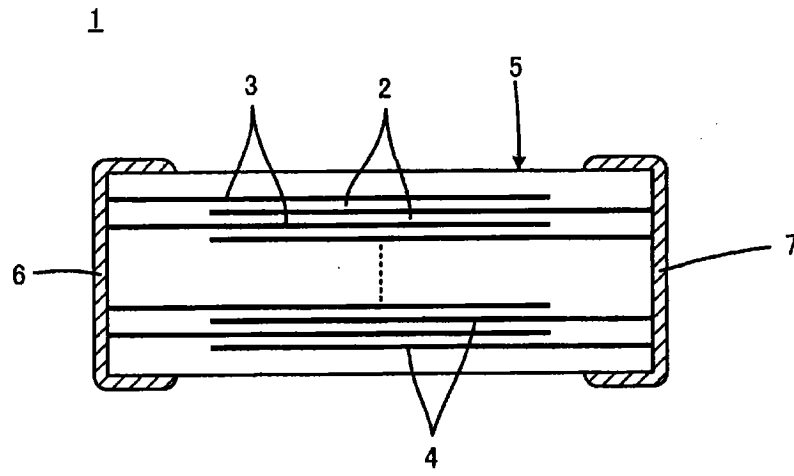


图 1