

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410087475.5

[51] Int. Cl.

H01G 4/12 (2006.01)

H01B 3/12 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年4月29日

[11] 授权公告号 CN 100483577C

[22] 申请日 2004.9.30

[21] 申请号 200410087475.5

[30] 优先权

[32] 2003.9.30 [33] JP [31] 340577/03

[73] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 伊东和重 由利俊一 中野幸惠
宫内真理 日比贵子 岩永大介
细野雅和

[56] 参考文献

JP6-45182A 1994.2.18

CN1092198A 1994.9.14

审查员 黄丹萍

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郭煜 庞立志

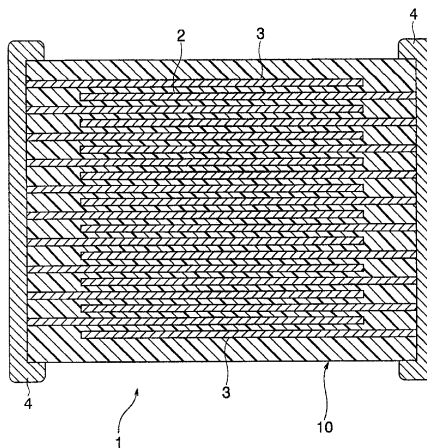
权利要求书1页 说明书18页 附图4页

[54] 发明名称

电介质陶瓷组合物、电子部件以及多层陶瓷电容器

[57] 摘要

为提供一种即使将多层陶瓷电容器薄层化,也可以将 IR 不良率控制得较低,并且具有高相对介电常数的电介质陶瓷组合物,该电介质陶瓷组合物含有:组成式 $\{ \{ \text{Ba}_{(1-x)} \text{Ca}_x \} \text{O} \}_A \{ \text{Ti}_{(1-y-z)} \text{Zr}_y \text{Mg}_z \}_B \text{O}_2$ 表示的主成分,和作为副成分的 Mn 的氧化物、Y 的氧化物、V 的氧化物和 Si 的氧化物。组成式中, A、B 为 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$, x 为 $0.0001 \leq x \leq 0.07$, 优选为 $0.001 \leq x \leq 0.05$, y 为 $0.1 \leq y \leq 0.3$, z 为 $0.0005 \leq z \leq 0.01$, 优选为 $0.003 \leq z \leq 0.01$ 。



1. 一种电介质陶瓷组合物, 其特征在于, 含有组成式 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A$ $\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ 表示的主成分, 其中, A、B、x、y、z 为 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$, $0.0001 \leq x \leq 0.07$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.0005 \leq z \leq 0.01$,

以及作为副成分, 相对于 100 摩尔主成分, 按 MnO 换算含有 Mn 的氧化物 0.03—1.7 摩尔, 按 Y_2O_3 换算含有 Y 的氧化物 0.05—0.5 摩尔, 以及按 V_2O_5 换算含有 V 的氧化物 0.007—0.4 摩尔。

2. 权利要求 1 所述的电介质陶瓷组合物, 其特征在于, 作为副成分, 相对于 100 摩尔主成分, 按 WO_3 换算进一步含有 W 的氧化物 0.005—0.3 摩尔。

3. 一种电子部件, 其具有由权利要求 1 或 2 所述的电介质陶瓷组合物构成的电介质层。

4. 一种多层陶瓷电容器, 其具有由权利要求 1 或 2 所述的电介质陶瓷组合物构成的电介质层与内部电极层交替层压所得到的电容器元件主体。

5. 权利要求 4 所述的多层陶瓷电容器, 其中, 上述内部电极层中含有的导电材料为 Ni 或 Ni 合金。

6. 权利要求 5 所述的多层陶瓷电容器, 其中, 上述电介质层的层压数为 50 以上。

7. 权利要求 6 所述的多层陶瓷电容器, 其中, 上述电介质层的厚度为 $4.5\mu\text{m}$ 以下。

8. 权利要求 7 所述的多层陶瓷电容器, 其特征在于, 构成上述电介质层的电介质粒子的平均晶体粒径 R 与上述电介质层的厚度 d 的比 R/d 是 $0.5 < R/d < 3$ 。

电介质陶瓷组合物、电子部件以及多层陶瓷电容器

技术领域

本发明涉及用作诸如多层陶瓷电容器的电介质层等的电介质陶瓷组合物和采用该电介质陶瓷组合物作为电介质层的电子部件。

背景技术

多层陶瓷电容器作为小型、大容量、高可靠性的电子部件，已被广泛地应用，在电气设备和电子仪器中使用的数量正日益增多。近年来，伴随着设备的小型化和高性能化，对多层陶瓷电容器更小型化、大容量化、低价格化、高可靠性的要求愈加严格。

通常，多层陶瓷电容器是通过薄片法或印刷法等将内部电极糊剂和电介质的浆糊进行层压 (caminate)，并烧结而制得。这种内部电极一般可以使用钯或钯合金，但由于钯价格较高，所以在使用比较便宜的 Ni 或 Ni 合金。

然而，倘若用 Ni 或 Ni 合金形成内部电极，一旦在大气中烧结，存在电极发生氧化的问题。由此，通常在脱胶粘剂后，必须在中性或者还原性的气氛下烧结。

但是，具有 Ni 或 Ni 合金制的内部电极的多层陶瓷电容器，与具有在大气中烧结制备而成的 Pd 制内部电极的多层陶瓷电容器相比，存在绝缘电阻寿命短、可靠性低的问题。

在具有 Ni 或 Ni 合金制的内部电极的多层陶瓷电容器中，作为可以提高绝缘电阻寿命性能的电介质陶瓷组合物，已知有专利文献 1 特开平 3-133116 号公报和专利文献 2 特许第 2787746 号公报中公开的组合物。

根据专利文献 1，通过使用一种电介质陶瓷组合物，可以提高绝缘电阻的寿命性能，该组合物中含有具有某种特定组分的电介质氧化物，以及按特定量添加的选自 Y、Gd、Tb、Dy、Zr、V、Mo、Zn、Cd、Tl、Sn 和 P 的氧化物和/或通过烧结形成氧化物的化合物中的一种以上物质。

此外，根据专利文献 2，通过使用一种电介质陶瓷组合物，可以进一步提高绝缘电阻的寿命性能，该组合物中含有具有某种特定组分的电介质氧化物，

以及按特定量添加的 Mn 的氧化物和/或通过烧结形成的氧化物的化合物, 和 Y 的氧化物和/或通过烧结形成的氧化物的化合物。

此外, 在上述专利文献 1 或专利文献 2 中公开的电介质陶瓷组合物中, 记载了可以向主成分 $\{\{\text{Ba}_{(1-x-y)}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-z)}\text{Zr}_z\}_B\text{O}_2$ 中, 添加作为副成分的 Mg 氧化物。然而, 这些文献中, 完全没有公开若将多层陶瓷电容器薄层化 (例如 $4.5\mu\text{m}$ 或以下), 为降低初期绝缘电阻不良率, 即 IR 不良率, 而涉及到的 Mg 量和 Ca 量的含量范围。此外, 专利文献 1 记载的电介质陶瓷组合物还存在由于 Ca 含量高而使相对介电常数降低的问题。

发明内容

本发明的目的是提供一种用作多层陶瓷电容器电介质层的电介质陶瓷组合物, 该组合物即使将多层陶瓷电容器薄层化, 也可以将 IR 不良率控制得较低, 且具有高相对介电常数。

此外, 本发明的目的还在于提供一种使用上述电介质陶瓷组合物制备的、提高了可靠性的多层陶瓷电容器等电子部件。尤其是本发明的目的是提供一种相应薄层化、小型化的多层陶瓷电容器等电子部件。

本发明的发明人等对一种电介质陶瓷组合物进行了精心的研究, 在用作多层陶瓷电容器等电子部件的电介质层的电介质陶瓷组合物中, 该电介质陶瓷组合物用作为多层陶瓷电容器的电介质层, 即使将多层陶瓷电容器薄层化, 也可以将 IR 不良率控制得较低, 且具有高相对介电常数。研究发现, 在由主成分与副成分组成的电介质陶瓷组合物中, 含有 Mg 原子, 以组成式 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ 表示的电介质材料作为主成分, 对该主成分的组成比进行限定, 由此可以实现本发明的目的, 从而完成本发明。

也就是说, 本发明涉及的电介质陶瓷组合物的特征在于: 含有以组成式 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ (但是 A, B, x, y, z 中, $0.995 \leq A/B \leq 1.020$, $0.0001 \leq x \leq 0.07$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.0005 \leq z \leq 0.01$) 表示的主成分, 以及作为副成分, 相对于 100 摩尔主成分, 含有: 按 MnO 换算, 0.03—1.7 摩尔的 Mn 氧化物, 按 Y_2O_3 换算, 0.05—0.5 摩尔的 Y 氧化物; 按 V_2O_5 换算, 0.007—0.4 摩尔的 V 氧化物和按 SiO_2 换算, 0—0.5 摩尔的 Si 氧化物。

本发明涉及的电介质陶瓷组合物, 优选相对于 100 摩尔主成分, 作为副成分, 按 WO_3 换算, 进一步含有 0.005—0.3 摩尔的 W 氧化物。

本发明涉及的电子部件具有由上述任意一项所述的电介质陶瓷组合物构成的电介质层。作为电子部件，没有特别地限定，可列举多层陶瓷电容器、压电元件、芯片型感应器、芯片型可变电阻、芯片型热敏电阻、芯片型电阻、其它的表面安装（SMD）的芯片型电子部件。

本发明涉及的多层陶瓷电容器，优选具有由上述任意一项所述的电介质陶瓷组合物构成的电介质层与内部电极层交互层压而成的电容元件主体。

本发明涉及的多层陶瓷电容器中，优选上述内部电极层中含有的导电材料是Ni或Ni合金。

本发明涉及的多层陶瓷电容器中，优选上述电介质层的层压层数为50或以上。

本发明涉及的多层陶瓷电容器中，优选上述电介质层的厚度在 $4.5\mu\text{m}$ 或以下。

本发明涉及的多层陶瓷电容器中，优选构成上述电介质层的电介质粒子的平均晶体粒径（R）与上述电介质层的厚度（d）的比（R/d）为 $0.5 < R/d < 3$ 。

本发明涉及的多层陶瓷电容器中，优选上述内部电极层覆盖上述电介质层的面积的覆盖率是60—100%。

根据本发明，可以提供一种电介质陶瓷组合物，其中即使将多层陶瓷电容器的电介质层薄层化、多层化，其也可以将IR不良率控制得较低，且具有高相对介电常数。此外，根据本发明，可以提供一种即使进行薄层化，也具有低IR不良率、高相对介电常数的多层陶瓷电容器等电子部件。

附图的简要说明

以下，借助图示的实施方式进行说明。

图1是本发明的一个实施方式涉及的多层陶瓷电容器的剖面图，

图2是主成分中Ca的含量与相对介电常数的关系曲线图，

图3是主成分中Mg的含量与相对介电常数的关系曲线图，

图4是主成分中MgO的含量与IR不良率的关系曲线图

具体实施方式

如图1所示，本发明的一个实施方式中涉及的多层陶瓷电容器1具有由电介质层2与内部电极层交替层压构成的电容器元件主体10。在该电容器元件主体10的两端部分，形成一对外部电极4，该外部电极4分别与在元件主体10

内部交替设置的内部电极层3 相连通。对电容器元件主体10 的形状没有特别的限制，通常是长方体形。此外，对其尺寸也没有特别的限制，根据用途可以有适当的尺寸。

使内部电极层3 各个端面在电容器元件主体10 相对的2 个末端表面上交替露出，对内部电极层3 进行层压。一对外部电极4 形成于电容器元件主体10 的两端部分，与交互设置的内部电极层3 的露出端面连接，构成电容器回路。

电介质层2 含有本发明的电介质陶瓷组合物。

本发明的电介质陶瓷组合物具有：含有电介质氧化物的主成分，该电介质氧化物的组成以 $\{\{Ba_{(1-x)}Ca_x\}O\}_A\{Ti_{(1-y-z)}Zr_yMg_z\}B O_2$ 表示；含有Mn 的氧化物、Y 的氧化物、V 的氧化物、Si 的氧化物的副成分。其中，氧(O) 的量还可以与上式中化学计量组成有略微的偏差。

上式中，x 为0.0001 以上0.07 以下，优选为0.0001 以上且不足0.05。

此外，y 为0.1 以上0.3 以下，优选为0.15 以上0.20 以下。

此外，z 为0.0005 以上0.01 以下，优选为0.003 以上0.01 以下。

此外，A/B 为0.995 以上1.020 以下，优选为1.000 以上1.015 以下。

该组成中，x 表示Ca 的比率，z 表示Mg 的比率，本发明的电介质陶瓷组合物的特征在于，主成分中含有Mg 原子，并且上式中x 和z 的值，即Ca 的比率和Mg 的比率落在上述规定范围内。也就是说，主成分中含有Mg 原子，通过使Ca 的比率和Mg 的比率落在上述范围内，即使将多层陶瓷电容器薄层化，也可以降低IR 不良率，且可以提高相对介电常数。

Ca 主要是用作提高烧结的稳定性、同时提高绝缘电阻值的元素。如果表示Ca 比率的x 不足0.0001，在烧结时，具有易于发生电介质层的异常粒子生长的倾向，如果x 超过0.07，具有相对介电常数降低的倾向。因此，期望x 的值为 $0.0001 \leq x < 0.07$ ，从提高相对介电常数的观点出发，优选为 $0.0001 \leq x < 0.05$ 。

Mg 是用作降低IR 不良率的元素。如果表示Mg 比率的z 不足0.0005，具有IR 不良率升高的倾向，如果z 超过0.01，具有相对介电常数降低的倾向。因此，期望z 的值为 $0.0005 \leq z < 0.01$ 。

上述组成式中，y 表示Zr 的比率，该Zr 是主要起使居里点向低温侧移动的移动器(Shifter) 作用的物质，如果y 不足0.1，具有介电损耗增大的倾向，

此外,若 y 超过 0.3,具有相对介电常数降低的倾向。因此, y 的值期望为 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 。

上述组成式中,如果 A/B 不足 0.995,烧结时,具有易于发生电介质层的异常粒子成长,同时降低绝缘电阻值的倾向,如果 A/B 超过 1.020,具有降低烧结性的倾向,从而难以得到致密的烧结物。因此,A/B 优选为 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$ 的范围。

上述 Mn 的氧化物,具有促进烧结的效果,提高 IR 的效果和提高 IR 寿命的效果,相对于 100 摩尔主成分,按 MnO 换算,Mn 的氧化物为 0.03—1.70 摩尔,优选 0.3—1.4 摩尔。如果 Mn 氧化物的含量过低,具有难以得到添加效果的倾向,如果过高,有降低相对介电常数的倾向。

上述 Y 的氧化物,主要显示出提高 IR 寿命的效果,相对于 100 摩尔主成分,按 Y_2O_3 换算,Y 的氧化物为 0.05—0.5 摩尔,优选 0.085—0.48 摩尔。如果 Y 氧化物的含量过低,这样的效果不完全,具有降低 IR 寿命的倾向,如果过高,具有烧结性变差的倾向。

上述 V 的氧化物,具有提高 IR 寿命的效果,相对于 100 摩尔主成分,按 V_2O_5 换算,V 的氧化物为 0.007—0.4 摩尔,优选 0.01—0.27 摩尔。如果 V 氧化物的含量过低,具有这样的效果不完全的倾向,如果过高,具有 IR 显著降低的倾向。

上述 Si 的氧化物,用作为烧结助剂,相对于 100 摩尔主成分,按 SiO_2 换算,Si 的氧化物为 0—0.5 摩尔,优选 0—0.4 摩尔。如果 Si 氧化物的含量过多,具有降低相对介电常数的倾向。

此外,作为副成分,优选进一步含有 W 的氧化物。W 的氧化物,具有使居里温度以上的电容温度特性平坦化的效果和提高 IR 寿命的效果,相对于 100 摩尔主成分,按 WO_3 换算,W 氧化物优选为 0.005—0.3 摩尔,更优选为 0.01—0.20 摩尔。如果 W 氧化物的含量过低,有难以得到添加的效果的倾向,如果过高,具有 IR 显著降低的倾向。

此外,本说明书中,虽然将构成主成分和各副成分的各种氧化物按化学计量组成表示,但各种氧化物的氧化状态还可以是化学计量组成之外的情况。但是,各副成分的上述比率是将构成各副成分的氧化物中含有的金属量换算成上述化学计量组成的氧化物而求得。

对电介质层 2 的厚度没有特别的限定, 优选每层在 $6.0\mu\text{m}$ 或以下, 更优选在 $4.5\mu\text{m}$ 或以下, 特别优选在 $3.5\mu\text{m}$ 或以下。对厚度的下限没有特别的限定, 例如为 $0.5\mu\text{m}$ 左右。

对电介质层 2 的层压数没有特别的限定, 优选为 20 或以上, 更优选为 50 或以上, 特别优选为 100 或以上。对层压数的上限没有特别的限定, 例如 2000 左右。

在本实施方式中, 即使电介质层 2 的厚度薄至 $4.5\mu\text{m}$ 或以下, 也可以得到 IR 不良率低、且具有高电介质常数的多层陶瓷电容器。

对电介质层 2 中含有的电介质粒子的平均晶体粒径没有特别的限定, 优选地, 将平均晶体粒径记作 R, 电介质层 2 的厚度记作 d, 平均晶体粒径 R 与电介质层厚度 d 的比 (R/d) 优选为 $0.5 < R/d < 3$, 更优选为 $0.5 < R/d < 1.5$ 。

如果平均晶体粒径 R 与电介质层厚度 d 的比 (R/d) 为 0.5 或以下, 具有降低相对介电常数的倾向, 如果为 3 或以上, 具有升高 IR 不良率的倾向。

根据本实施方式, 使平均晶体粒径 R 与电介质层厚度 d 的比 (R/d) 落在 $0.5 < R/d < 3$ 范围内, 可以使电极间电介质粒子数量的 1 个粒子或 2 个粒子部分的比例增加, 使多层陶瓷电容器单位体积的静电容量增大。此外, 电极间的电介质粒子的数量是指, 通过从 1 根内部电极向与该内部电极相对的内部电极垂直引入直线所穿过粒子的数量。

对内部电极层 3 中含有的导电材料没有特别的限定, 为使电介质层 2 的构成材料具有耐还原性, 可以使用贱金属。作为用作导电材料的贱金属, 优选 Ni 或 Ni 合金。作为 Ni 合金, 优选为从 Mn、Cr、Co 和 Al 中选择 1 种以上的元素与 Ni 形成的合金, 合金中 Ni 含量优选为 95 重量%或以上。此外, Ni 或 Ni 合金中, 还可以含有 0.1 重量%或以下的 P 等各种微量成分。内部电极层 3 的厚度可以根据用途进行合适的决定, 通常优选为 $0.1\text{--}3\mu\text{m}$, 特别是 $0.2\text{--}2.0\mu\text{m}$ 左右。

对外部电极 4 中含有的导电材料没有特别的限定, 本发明中可以使用便宜的 Ni、Cu 及它们的合金。外部电极 4 的厚度可以根据用途进行合适的决定, 通常优选为 $10\text{--}50\mu\text{m}$ 左右。

与以往的多层陶瓷电容器相同, 使用本发明的电介质陶瓷组合物的多层陶瓷电容器, 通过采用糊剂的常规印刷法和薄片法, 制备生芯片 (greer chip),

将其烧结后，印刷或转印外部电极，通过烧结而制得。以下，对制备方法进行具体说明。

首先，准备电介质层用糊剂中所含的电介质陶瓷组合物粉末，将其涂料化，调制成电介质层用糊剂。

电介质层用糊剂还可以是电介质陶瓷组合物与有机载体混合成的有机类涂料，也可以是水性涂料。

作为该电介质陶瓷组合物，可以使用上述的氧化物及其混合物、复合氧化物，除此之外，可以从通过烧结由上述氧化物和复合氧化物形成的各种化合物，例如碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、氢氧化物、有机金属化合物等中进行适当选择，将其混合使用。电介质陶瓷组合物粉末中的各种化合物的含量可以由烧结后上述电介质陶瓷组合物的组成确定。在涂料化前的状态下，电介质陶瓷组合物粉末的粒径，通常平均粒径为 0.1—1 μm 左右。

有机载体是将粘合剂溶解在有机溶剂中得到的物质。对有机载体中使用的粘合剂没有特别的限定，可以从乙基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛等常规的各种粘合剂中适宜地选择。此外，对使用的有机溶剂也没有特别的限定，根据印刷法和薄片法等所使用的方法，可以从萘品醇、丁基卡比醇、丙酮、甲苯等各种有机溶剂中进行适当地选择。

此外，如果电介质层用的糊剂是水性涂料，可以将使水溶性的糊剂和分散剂等溶解在水中所得的水性载体与电介质原料进行混合。对水性载体中使用的水溶性糊剂没有特别的限定，例如，可以使用聚乙烯醇、纤维素、水溶性丙烯酸树脂等。

内部电极层用的糊剂可以将上述各种导电金属和合金组成的导电材料，或者烧结后形成上述导电材料的各种氧化物、有机金属化合物、树脂酸盐等与上述的有机载体混合后调制而成。

外部电极用的糊剂可以与上述的内部电极层用的糊剂同样地调制得到。

对上述的各种糊剂中的有机载体的含量没有特别的限定，通常的含量可以是例如粘合剂为 1—5 重量%左右，溶剂为 10—50 重量%左右。此外，各种糊剂中，根据需要，还可以含有从各种分散剂、增塑剂、电介质、绝缘体等中选择的添加物。优选其总含量为 10 重量%或以下。

如果使用印刷法，将电介质用的糊剂和内部电极层用的糊剂层压印刷在

PET 等基板上，切割成规定的形状后，将其从基板上剥离，制得生芯片。

此外，如果使用薄片法，使用电介质层用糊剂形成生薄片，在其上印刷内部电极层用的糊剂，然后将其积层，制得生芯片。

烧结前，对生芯片进行脱粘合剂处理。可以根据内部电极层糊剂中导电材料的种类，对脱粘合剂处理进行合适的选择，如果使用 Ni 和 Ni 合金等贱金属作为导电材料，脱粘合剂气氛中优选氧分压为 10^{-45} — 10^5 Pa。如果氧分压不足上述范围，脱粘合剂效果较低。此外，如果氧分压超过上述范围，具有内部电极层被氧化的倾向。

此外，作为除此之外的脱粘合剂的条件，升温速度优选为 5—300℃/小时，更优选为 10—100℃/小时，保持温度优选为 180—400℃，更优选为 200—350℃，温度保持时间优选为 0.5—24 小时，更优选为 2—20 小时。此外，烧结的气氛优选是空气或者是还原性气氛，作为还原性气氛中的氛围气体，例如优选可以使用将 N_2 与 H_2 的混合气体加湿后得到的气体。

可以根据内部电极层用的糊剂中的导电材料的种类，对生芯片烧结时的气氛进行合适的选择，如果使用 Ni 或 Ni 合金等贱金属作为导电材料，烧结气氛中的氧分压优选为 10^{-9} — 10^{-4} Pa。如果氧分压不足上述范围，内部电极层的导电材料会发生异常烧结，从而断裂。此外，如果氧分压超过上述范围，内部电极层具有被氧化的倾向。

此外，烧结时的保持温度优选为 1100—1400℃，更优选为 120—1300℃，如果保持温度不足上述范围，致密化会不够完全，如果超出上述范围，易发生由于内部电极层异常烧结而使电极断裂、由于内部电极层构成材料的扩散而使容量温度特性劣化以及电介质陶瓷组合物的还原。

作为此外的烧结条件，升温速度优选为 50—500℃/小时，更优选为 200—300℃/小时，温度保持时间优选为 0.5—8 小时，更优选为 1—3 小时，冷却速度优选为 50—500℃/小时，更优选为 200—300℃/小时。此外，烧结气氛优选为还原性的气氛，作为还原气氛气体，例如优选使用将 N_2 与 H_2 的混合气体加湿后得到的气体。

如果在还原性气氛中烧结，优选将电容器元件主体进行退火。退火是为将电介质层再氧化而进行的处理，由于这样可显著延长 IR 寿命，因此提高了可靠性。

优选退火气氛中的氧分压为 10^{-3} Pa 或以上, 特别是 10^{-2} —10Pa。如果氧分压不足上述范围, 电介质层的再氧化比较困难, 如果超过上述范围, 内部电极层具有被氧化的倾向。

优选退火时保持温度为 1100℃ 或以下, 特别优选 500—1100℃。如果保持温度不足上述范围, 由于电介质层的氧化不完全, 会降低 IR, 此外, 容易缩短 IR 寿命。另一方面, 如果保持温度超过上述范围, 不仅降低内部电极层氧化后的容量, 内部电极层会与电介质基材发生反应, 容易导致容量温度特性劣化、IR 的降低, IR 寿命的缩短。另外, 退火还可以只由升温过程和降温过程构成。也就是说, 温度保持时间可以为零。这种情况下, 保持温度与最高温度有同样的意义。

作为此外的退火条件, 温度保持时间优选为 0—20 小时, 更优选为 2—10 小时, 冷却速度优选为 50—500℃/小时, 更优选为 100—300℃/小时。此外, 作为退火的气氛气体, 例如优选可以使用加湿的 N_2 气体等。

上述脱粘合剂处理、烧结和退火中, N_2 气体和混合气的加湿可以使用例如润湿剂 (wetter) 等。此时, 优选水温为 5—75℃ 左右。

上述脱粘合剂处理、烧结和退火可以连续进行, 也可以分别进行。

对如上得到的电容器元件主体例如通过滚筒抛光和喷砂等对末端进行研磨, 然后印刷或转印外部电极用糊剂, 烧结, 以形成外部电极 4。外部电极用糊剂的烧结条件是, 例如, 优选在加湿的 N_2 与 H_2 的混合气中, 在 600—800℃ 下, 进行 10 分钟—1 小时。而且, 根据需要, 在外部电极 4 表面, 通过电镀等形成被覆层。

如上制得的本发明的多层陶瓷电容器通过焊接等安装在印刷基板上等, 在各种电子仪器中使用。

根据本发明, 主成分中含有 Mg 原子, 此外, 使主成分中的 Ca 的比率和 Mg 的比率落在预定的范围内, 从而即使将多层陶瓷电容器薄层化, 也可以降低 IR 不良率, 且可以提高相对介电常数。另外, 使电介质陶瓷组合物具有上述组成, 虽然无法详细得知降低 IR 不良率的原因, 但可以认为通过向主成分中添加 Mg 原子, 提高电介质陶瓷组合物的耐还原性是重要原因之一。

以上, 对本发明的实施方式进行了说明, 然而, 本发明不以任何方式局限于上述实施方式, 在不脱离本发明目的的范围内可以进行各种改变。

例如，在上述实施方式中，例示了作为本发明涉及的电子部件的多层陶瓷电容器，但作为本发明涉及的电子部件，并不限定为多层陶瓷电容器，还可以是任何具有由上述组成的电介质陶瓷组合物构成的电介质层的部件。

实施例

以下，借助实施例，对本发明做进一步详细的说明，然而本发明不限于于这些实施例。

实施例 1

使表示组成比的符号 x 、 z 具有表 1 和 2 中表示的值，通过溶胶凝胶合成，制备以 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-yz)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}\text{B}_2\text{O}_7$ 表示组成的电介质材料，作为主成分。此外，其它的符号 A 、 B 、 y 中， $A/B=0.989-1.004$ ， $y=0.16$ 。另外，本发明范围内的实施例的试样中， $A/B=0.995-1.004$ 。

此外，作为副成分，相对于 100 摩尔主成分，将 0.4 摩尔的 MnO 、0.3 摩尔的 Y_2O_3 、0.04 摩尔的 V_2O_5 、0.08 摩尔的 WO_3 、0.8 摩尔的 SiO_2 在球磨机中湿式粉碎 20 小时，在 900°C 和 4 小时的条件下，在大气气氛中进行煅烧，之后，为进行压碎，在球磨机中进行 20 小时的湿式粉碎，作为副成分添加物。

并且，将主成分和副成分在球磨机中湿式粉碎 19 小时，干燥，得到表 1 和 2 中所示的试样编号 1-32 的电介质材料。

分别使用该试样编号 1-32 的电介质材料，将 100 重量份的电介质原料、5.0 重量份的丙烯酸树脂、2.5 重量份的邻苯二甲酸苄丁酯 (butyl benzyl phthalate)、6.5 重量份的矿油精、4.0 重量份的丙酮、20.5 重量份的三氯乙烷和 41.5 重量份的二氯甲烷在球磨机中进行混合，制得糊剂化的电介质层用糊剂。

然后，将 44.6 重量份的 Ni 粒子、52 重量份的萘品醇、3 重量份的乙基纤维素和 0.4 重量份的苯并三唑，通过 3 根轧辊进行混合，浆化，得到内部电极层用的糊剂。

按如下的步骤，使用这些糊剂，制备图 1 所示的多层陶瓷芯片电容器 1。

利用所得到的电介质层用糊剂，在 PET 薄膜上形成生薄片 (green sheet)。在其上印刷内部电极用的糊剂后，将薄片从 PET 薄膜上剥离，接着，将该生薄片与保护用生薄片 (其上不印刷内部电极层用糊剂的薄片) 层压，压接 (压着)，

得到生芯片。

接着，将生芯片切割成规定的尺寸，然后按下述条件进行脱粘合剂处理、烧结以及退火，得到多层陶瓷烧结物。脱粘合剂处理的条件是：升温速度：30℃/小时，保持温度：260℃，温度保持时间：8小时，氛围气体：空气中。烧结条件：升温速度：200℃/小时，温度保持时间：2小时，冷却速度：300℃/小时，氛围气体：加湿的 N_2+H_2 的混合气（氧分压： $10^{-2}Pa$ ）。另外，烧结时的保持温度列于表1和表2中。

退火条件是：升温速度：200℃/小时，保持温度：1000℃，温度保持时间：2小时，冷却速度：300℃/小时，氛围气体：加湿的 N_2 气（氧分压： $10^{-1}Pa$ ）。另外，烧结和退火时的氛围气的加湿中，使用水温为5—75℃的润湿剂。

接着，用喷砂器对得到的层压陶瓷的端面进行研磨后，涂布作为外部电极的 In—Ga，得到图1中所示的多层陶瓷电容器试样1~32。

得到的电容器试样的尺寸为 $3.2mm \times 1.6mm \times 0.6mm$ ，内部电极层夹带的电介质层的数量是4层，每层电介质层的厚度（层间厚度）是 $3.0\mu m$ ，内部电介质的厚度为 $1.2\mu m$ 。此外，测定各试样的电介质层中平均结晶粒径为 $2.5\mu m$ 。平均结晶粒径（R）与上述电介质层的厚度（d）比（R/d）是0.83。

另外，作为电介质层的厚度的测定方法，首先，将得到的电容器试样沿内部电极的垂直面切断，拍摄该切断面的 SEM 照片。然后，在 SEM 照片上，引入与内部电极垂直的线，测定该内部电极和与之相对的相邻内部电极之间的距离，进行20次该步骤，求出平均测定值，将该值作为电介质层的厚度。

此外，作为电介质粒子的平均晶体粒径的测定方法，从上面的 SEM 照片中，通过编码（rode）法，假定电介质粒子的形状为球状而算出。SEM 的视野为 $23\mu m \times 30\mu m$ 。分别计算出每个试样中80个粒子的粒径，将其平均值作为平均晶体粒径。

对所得到的各个电容器试样，通过如下所示的方法，对相对介电常数和 IR 不良率进行测定。

相对介电常数（ ϵ_r ）

在基准温度20下，使用数字 LCR 测量仪（YHP 社制 4274A），在频率为120Hz、输入信号强度（测定电压）为 $1.0V_{rms}/\mu m$ 的条件下，测定电容器试样的静电容量 C 和介电损耗 $\tan\delta$ 。并且，从测得的静电容量计算出相对介电常数

(无单位)。

为制成小型高电容率的电容器，相对介电常数 ϵ_r 是重要的特性。本实施例中，相对介电常数 ϵ_r 的值是使用电容器的试样数 $n=10$ ，计算所测值的平均值而得到。相对介电常数越大越好。结果列于表 1 和 2。

IR 不良率

使用绝缘电阻计（アドバンテスト社制 R8340A），在 20℃下，测定向电容器试样施加 60 秒 DC20V 后的绝缘电阻 IR。

测定的结果，将绝缘电阻 IR 为 $1.0 \times 10^{10} \Omega$ 或以下的试样作为不良品，不良品的发生比例用%表示。该值越小，IR 不良率越低，合格品越多。结果列于表 1 和 2 中。

表1

试样编号		X (Ca 的量)	Z (Mg 的量)	相对介电常数	IR 不良率	判定	烧结温度
1	比较例	0.01	0	20020	80	×	1240
2	比较例	0.08	0	14000	80	×	1240
3	比较例	0.005	0.0001	21324	异常粒子生长	×	1240
4	比较例	0.01	0.0001	19345	80	×	1240
5	实施例	0.0001	0.0005	19567	35	○	1240
6	实施例	0.005	0.0005	19234	30	○	1240
7	实施例	0.01	0.0005	18245	30	○	1240
8	实施例	0.05	0.0005	17651	30	○	1240
9	比较例	0	0.001	19865	异常粒子生长	×	1240
10	实施例	0.0001	0.001	19002	15	○	1240
11	实施例	0.005	0.001	18700	15	○	1240
12	实施例	0.01	0.001	17029	15	○	1240
13	实施例	0.05	0.001	15671	15	○	1240
14	实施例	0.06	0.001	13233	15	○	1240
15	比较例	0	0.003	17890	异常粒子生长	×	1260
16	实施例	0.0001	0.003	19007	0	○	1240
17	实施例	0.005	0.003	17533	0	○	1240
18	实施例	0.01	0.003	16090	0	○	1240
19	实施例	0.05	0.003	13245	0	○	1240
20	实施例	0.06	0.003	11903	0	○	1240
21	实施例	0.07	0.003	10090	0	○	1240
22	比较例	0.08	0.003	8900	0	×	1240
23	比较例	0	0.01	15671	异常粒子生长	×	1300
24	实施例	0.0001	0.01	13430	0	○	1260
25	实施例	0.005	0.01	12200	0	○	1260
26	实施例	0.01	0.01	11231	0	○	1260
27	实施例	0.05	0.01	10590	0	○	1260
28	实施例	0.06	0.01	10050	0	○	1260
29	比较例	0.2	0.01	2231	—	×	1260
30	比较例	0.005	0.012	9879	0	×	1280
31	比较例	0.01	0.012	9007	0	×	1260
32	比较例	0.05	0.012	9598	0	×	1280
33	比较例	0.01	0.015	8500	0	×	1300

其中, 相对于 100 摩尔 $\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}\text{B}_2\text{O}_7$ ($A/B=0.989-1.004$, $y=0.16$), MnO 为 0.4 摩尔、 Y_2O_3 为 0.3 摩尔、 V_2O_5 为 0.04 摩尔、 WO_3 为 0.08 摩尔、 SiO_2 为 0.8 摩尔, 表中的“—”=不能计算出。

表2

试样 编号		X (Ca 的量)	Z (Mg 的量)	相对介电 常数	IR 不良率	判定	烧结 温度
1	比较例	0.01	0	20020	80	×	1240
4	比较例	0.01	0.0001	19345	80	×	1240
7	实施例	0.01	0.0005	18245	30	○	1240
12	实施例	0.01	0.001	17029	15	○	1240
18	实施例	0.01	0.003	16090	0	○	1240
26	实施例	0.01	0.01	11231	0	○	1260
31	比较例	0.01	0.012	9007	0	×	1260
33	比较例	0.01	0.015	8500	0	×	1300

其中, 相对于 100 摩尔 $\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}\text{B}_2\text{O}_7$ ($A/B=0.989-1.004$, $y=0.16$), MnO 为 0.4 摩尔、 Y_2O_3 为 0.3 摩尔、 V_2O_5 为 0.04 摩尔、 WO_3 为 0.08 摩尔、 SiO_2 为 0.8 摩尔。

评价 1

表 1 中, 在表示主成分的组成式 $\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}\text{B}_2\text{O}_7$ ($A/B=0.989-1.004$, $y=0.16$) 中, 显示了 x 的值即 Ca 的量和 z 的值即使 Mg 的量发生变化的试样 1-33 的组成比、烧结温度、相对介电常数和 IR 不良率。另外, 在各试样中, 将相对介电常数在 10000 或以上, 并且 IR 不良率不足 50% 的试样记为○, 其余记为×, 一并列于表 1 中。

此外, 在图 2 中, 显示了在 z 的值为 0.003 的试样 15-22 中, x 的值与相对介电常数的关系。

在 z 的值分别是 0.0005、0.001、0.003、0.01 的实施例和比较例的试样 5-

29 中, 即使 x 的值是在 0.0001—0.007 内的任一值, IR 不良率为 0—35%, 相对介电常数为 10000 或以上, 具有良好的结果。此外, 根据图 2, 如果表示 Mg 的量的 z 值一定, 可以看出一旦表示 Ca 的量的 x 值增大, 相对介电常数就会降低的关系。

另一方面, 在 x 值为 0 的比较例试样 9、15、23 中, 烧结时, 发现电介质层有异常粒子成长, x 的值为 0.08、0.2 的试样 22、29 中相对介电常数不足 10000。

根据该结果, z 的值为 $0.0005 \leq z \leq 0.01$ 时, 如果 x 的值为 $0.0001 \leq x \leq 0.07$, 优选为 $0.0001 \leq x \leq 0.05$ 时, IR 不良率可以控制得较低, 并且可以确认具有高相对介电常数。

z 的值为 0 或 0.0001 的比较例试样 1—4 中, 即使 x 的值为任何值, IR 不良率都会高达 80%, 烧结时发现电介质层有异常粒子成长。根据该结果, 可确定希望 z 的值为 0.0005 或以上。

在 z 的值为 0.012 或 0.015 的比较例试样 30—33 中, 即使 x 的值为任何值, 相对介电常数都不足 10000。可确认希望 z 的值为 0.01 或以下。

评价 2

表 2 中, 显示了表示 Ca 的量的 x 值为定值 0.001 的试样的组成比、烧结温度、相对介电常数和 IR 不良率。此外, 图 3、图 4 中, 同样显示了 x 的值为定值 0.001 的试样中, z 的值与相对介电常数的关系 (图 3) 以及 z 的值与 IR 不良率的关系 (图 4)。

如果表示 Ca 量的 x 值一定, 一旦表示 Mg 量的 z 值增大, 如图 3 所示, 相对介电常数就会降低, 另一方面, IR 不良率如图 4 所示, 可确认得到了改善。此外, 如表 2 所示, z 的值为 0.0005—0.01 的实施例试样中, 相对介电常数、IR 不良率也均有良好的结果, 但是 z 的值为 0 或 0.0001 的比较例试样 1、4 中, IR 不良率高达 80%, z 的值为 0.012 或 0.015 的比较例 31、33 试样中, 相对介电常数为 10000 或以下。根据该结果, 当 z 的值为 $0.0005 \leq z \leq 0.01$, 优选为 $0.003 \leq z \leq 0.01$ 时, 可以控制 IR 不良率较低, 并且可以确认具有高相对介电常数。

作为副成分, 除了不添加 W 的氧化物 WO_3 之外, 其余与实施例 1 一样操作, 制备表 3 中所示的试样编号 34—41 的电容器试样, 同样地测定相对介电常数和 IR 不良率。

表3

试样 编号		X (Ca 的量)	Z (Mg 的量)	相对介电 常数	IR 不良率	判定	烧结 温度
34	比较例	0	0.003	17950	异常粒 子生长	×	1260
35	比较例	0.0001	0.003	19113	0	○	1240
36	实施例	0.005	0.003	17654	0	○	1240
37	实施例	0.01	0.003	16293	0	○	1240
38	实施例	0.05	0.003	13378	0	○	1240
39	实施例	0.06	0.003	12005	0	○	1240
40	比较例	0.07	0.003	10145	0	○	1240
41	比较例	0.08	0.003	9003	0	×	1240

其中，相对于 100 摩尔 $\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}\text{B}_2\text{O}_7$ ($A/B=0.989-1.004$, $y=0.16$), MnO 为 0.4 摩尔、 Y_2O_3 为 0.3 摩尔、 V_2O_5 为 0.04 摩尔、 SiO_2 为 0.8 摩尔。

评价 3

表 3 中，显示了实施例 2 中制备的电容器试样 34—41 的组成比、烧结温度、相对介电常数和 IR 不良率。此外，同样将各试样中，相对介电常数为 10000 或以上，并且 IR 不良率不足 50% 的试样记为○，其余记为×，一并列于表 3 中。另外，实施例 2 的各试样中，z 的值，即 Mg 的量是一定的，x 的值，即 Ca 的量是变化的。

根据表 3，不含有作为副成分的 W 的氧化物的实施例的试样 35—40，即使 x 的值为 0.0001—0.007 中的任何值，IR 不良率为 0%，相对介电常数为 10000 或以上，具有良好的结果。

另一方面，x 的值为 0 的比较例试样 34 中，烧结时发现电介质层有异常粒子生长，x 的值为 0.08 的试样 41，相对介电常数不足 10000。

根据该结果，可确认即使不含 W 的氧化物，在将电介质层薄层化的情况

下，也能将 IR 不良率控制于较低，并提高相对介电常数，实现本发明的目的。

表 4

x (Ca 的量)	z (Mg 的量)	WO ₃ 0.08mol		无 WO ₃	
		试样编号	相对介电常数	试样编号	相对介电常数
0.0001	0.003	16	19007	35	19113
0.005	0.003	17	17533	36	17654
0.01	0.003	18	16090	37	16293
0.05	0.003	19	13245	38	13378
0.06	0.003	20	11903	39	12005
0.07	0.003	21	10090	40	10145

评价 4

表 4 中，显示了含有 W 的氧化物的试样 16—21、不含有 W 的氧化物的试样 35—40 的 x 和 z 的值以及相对介电常数。

根据表 4，不论是含有 W 的氧化物还是不含有 W 的氧化物，相对介电常数大致具有同样的结果。然而，含有 W 的氧化物的试样 16—21，IR 寿命（高温负荷寿命）为 12 小时，而不含有 W 的氧化物的试样 35—40，IR 寿命为 10 小时，如果不含有 W 的氧化物，将导致 IR 寿命变短。

另外，在将电介质层薄层化时，IR 寿命（高温负荷寿命）是特别重要的性质，作为 IR 寿命（高温负荷寿命）的测定方法，在 180℃ 下对电容器试样施加 20V/μm 的直流电压，在保持该状态下进行。本实施例中，将从施加直流电压开始，至电阻值下降一个数量级的时间定义为寿命，对 10 个电容器试样进行测定，将平均值作为寿命时间。

根据该结果，即使不含有 W 的氧化物，也可以达到本发明的目的，但是为得到提高 IR 寿命（高温负荷寿命）的、且具有高可靠性的多层陶瓷电容器，可以确定优选含有作为副成分的 W 的氧化物。

如本实施例所示，即使将电介质层薄层化至 4.5μm 或以下，特别是 3.0μm 或以下，通过在主成分中含有 Mg 原子，使 Ca 的比率和 Mg 的比率落在上述

规定的范围内, 可以确认得到 IR 不良率低, 相对介电常数高的多层陶瓷电容器。

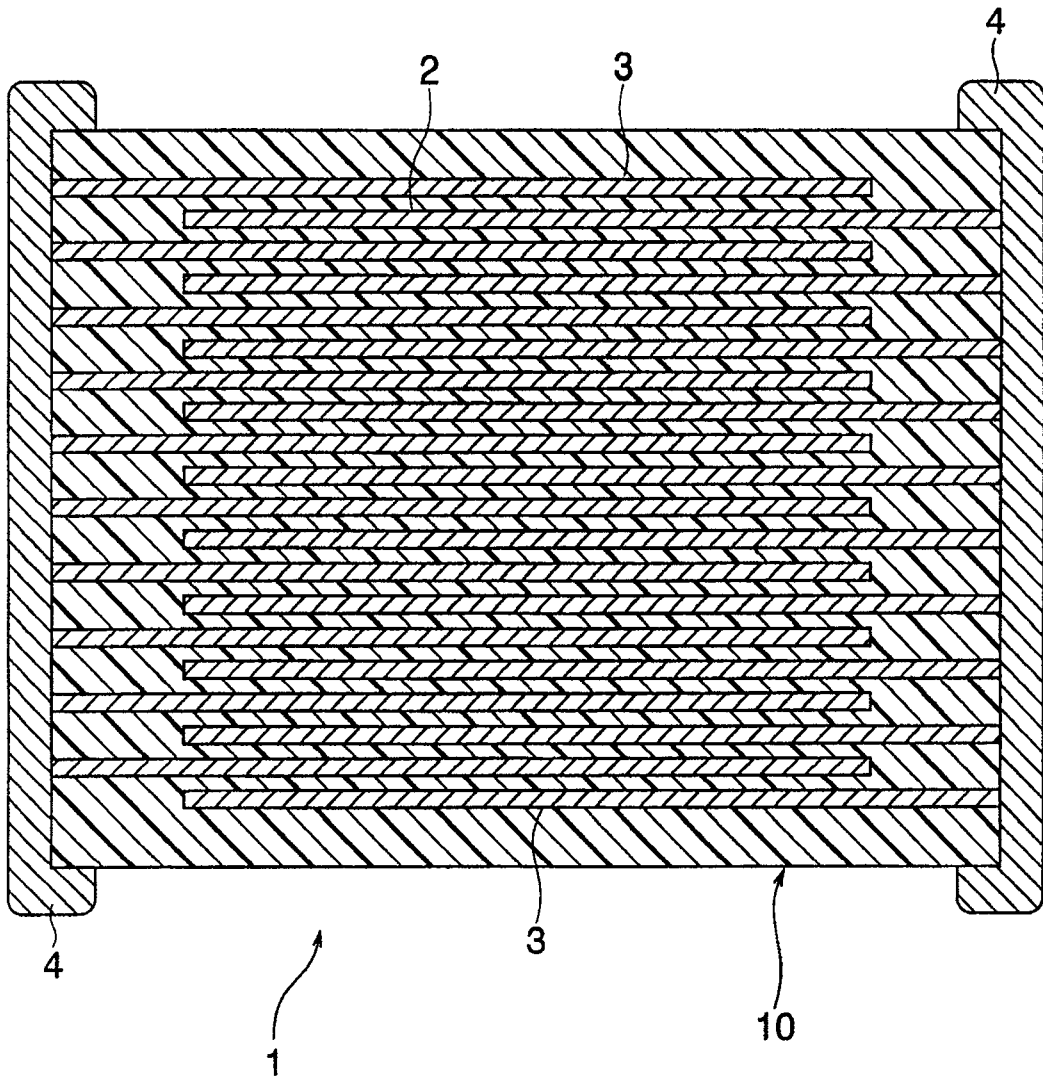


图 1

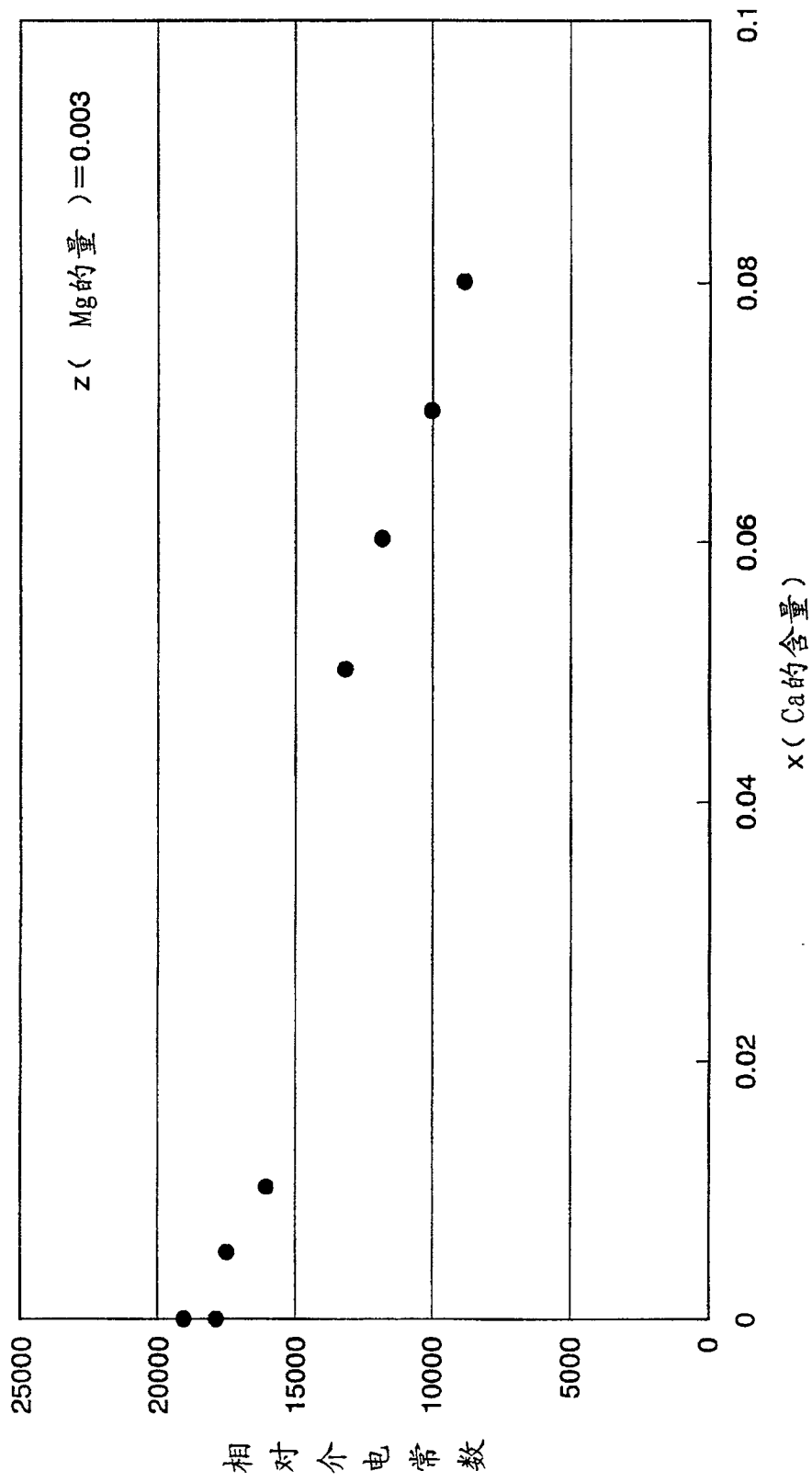


图 2

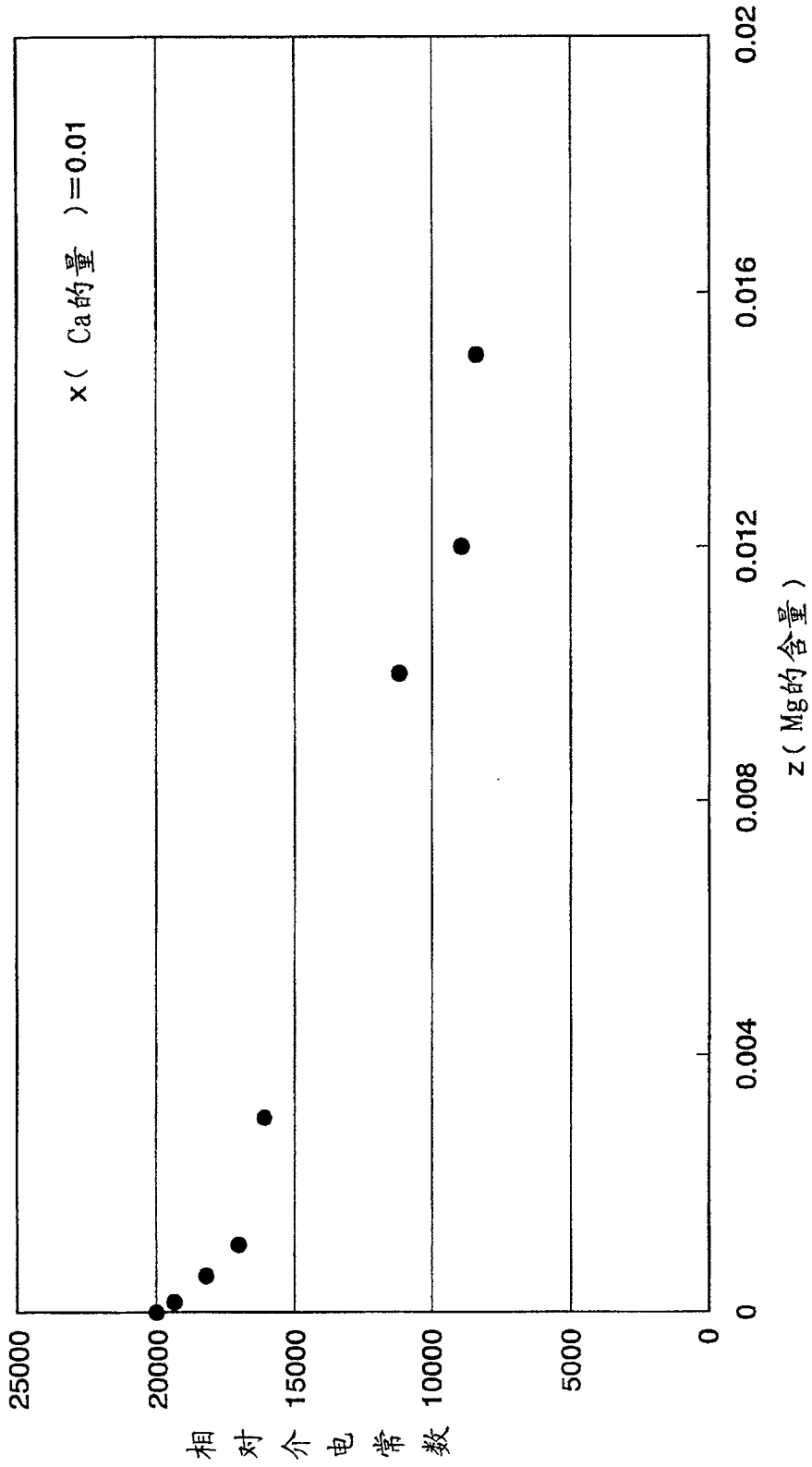


图 3

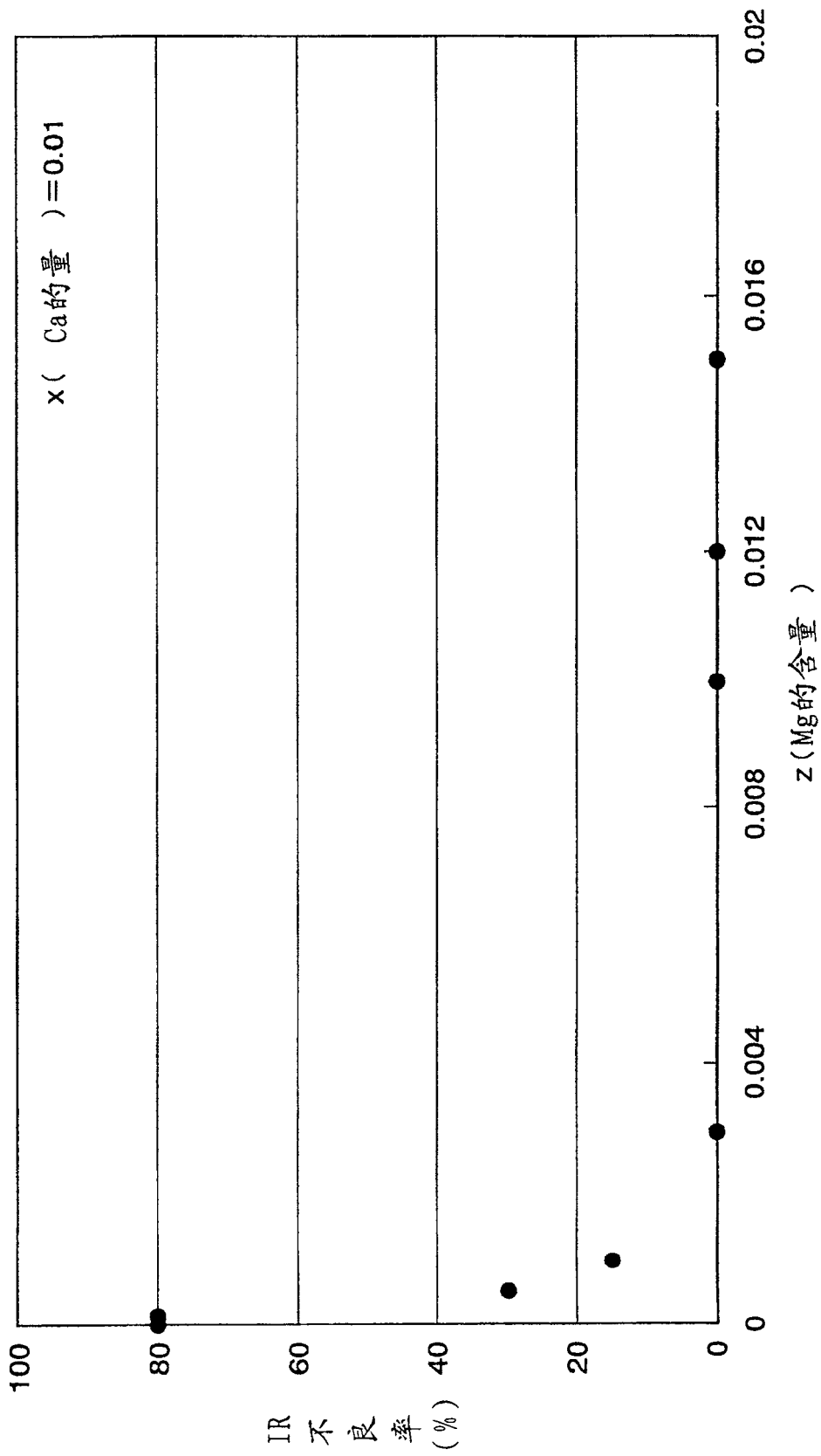


图 4