

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/48

C04B 35/49 H01B 3/12

H01G 4/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01116311.9

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1145596C

[22] 申请日 2001.4.5 [21] 申请号 01116311.9

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 7 [33] JP [31] 106906/2000

[32] 2001. 3. 15 [33] JP [31] 074810/2001

[71] 专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

[72] 发明人 内藤正浩 元木智雄 佐野晴信

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 1 页 说明书 27 页 附图 4 页

[54] 发明名称 非还原性介电陶瓷和使用该陶瓷的单块陶瓷电容器

[57] 摘要

一种非还原性介电陶瓷，它包括具有钙钛矿晶相并满足式 $(Ca_{1-a-b-c} Sr_a Ba_b Mg_c)_m (Zr_{1-w-x-y-z} Ti_w Mn_x Ni_y Hf_z) O_3$ 的主要组分和用式 $(Si, T) O_2 - MO - XO$ 和 $(Si, T) O_2 - (Mn, M) O - Al_2 O_3$ 表示的复合氧化物。在 Cu K α X-射线衍射图中在 $2\theta = 25 - 35^\circ$ 时，非钙钛矿晶相的晶相最大峰的强度与归于钙钛矿晶相的最大峰的强度之比为 5% 或更小。

ISSN 1008-4274

1. 一种非还原性介电陶瓷，它包括：

具有钙钛矿晶相的主要组分，所述主要组分满足式 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ ，其中 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 、 $0.98 \leq m < 1.03$ 、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 和 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ ；和

至少一种复合氧化物，所述复合氧化物选自 $(Si, T)O_2-MO-XO$ 和 $(Si, T)O_2-(Mn, M)O-Al_2O_3$ 中的一种，在 $(Si, T)O_2-MO-XO$ 式中 T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素，MO 是至少一种选自 MnO 和 NiO 的化合物，XO 是至少一种选自 BaO、SrO、CaO 和 MgO 的化合物，在 $(Si, T)O_2-(Mn, M)O-Al_2O_3$ 式中，T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素，M 是至少一种选自 Ni、Ba、Sr、Ca 和 Mg 的元素，

在 Cu K α X-射线衍射图中在 $2\theta=25-35^\circ$ 时，非钙钛矿晶相的最大峰的强度与归于钙钛矿晶相的最大峰的强度之比为 5% 或更小。

2. 如权利要求 1 所述的非还原性介电陶瓷，其特征在于用式 $\alpha(Si_{1-\mu-\nu}Ti_\mu Zr_\nu)O_2-\beta(Mn_{1-\xi}Ni_\xi)O-\gamma XO$ 表示的复合氧化物 $(Si, T)O_2-MO-XO$ 满足关系式 $0 \leq \mu < 0.5$ 、 $0 \leq \nu < 0.7$ 、 $0 \leq \xi \leq 1.0$ 、 $0 \leq \mu+\nu \leq 0.7$ ，其中 α 、 β 和 γ 是摩尔百分数，XO 是至少一种选自 BaO、SrO、CaO 和 MgO 的化合物；并且

复合氧化物中 $(Si_{1-\mu-\nu}Ti_\mu Zr_\nu)O_2$ 的含量、 $(Mn_{1-\xi}Ni_\xi)O$ 的含量和 XO 的含量在三元组成图中在由点 A($\alpha=25.0, \beta=75.0, \gamma=0$)、B($\alpha=100.0, \beta=0, \gamma=0$)、C($\alpha=20.0, \beta=0, \gamma=80.0$) 和 D($\alpha=5.0, \beta=15.0, \gamma=80.0$) 围成的区域内，该区域包括直线 AB、AD 和 DC，不包括直线 BC。

3. 如权利要求 1 所述的非还原性介电陶瓷，其特征在于用式 $\alpha(Si_{1-\mu}T_\mu)O_2-\beta(Mn_{1-\nu}M_\nu)O-\gamma Al_2O_3$ 表示的复合氧化物 $(Si, T)O_2-(Mn, M)O-Al_2O_3$ 满足关系式 $0 \leq \mu < 0.5$ 、 $0 \leq \nu < 0.5$ ，其中， α 、 β 和 γ 是摩尔百分数，T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素，M 是至少一种选自 Ni、Ba、Sr、Ca 和 Mg 的元素；并且

在复合氧化物中 $(Si_{1-\mu}T_\mu)O_2$ 的含量、 $(Mn_{1-\nu}M_\nu)O$ 的含量和 Al_2O_3 的含量在三元组成图中在由点 A($\alpha=80.0, \beta=20.0, \gamma=0$)、B($\alpha=10.0, \beta=90.0, \gamma=0$)、C($\alpha=10.0, \beta=20.0, \gamma=70.0$)、D($\alpha=30.0, \beta=0, \gamma=70.0$) 和 E($\alpha=80.0, \beta=0, \gamma=20.0$) 围成的区域内，该区域包括直线 AE、BC 和 CD，不包括直线 AB 和 ED。

4. 权利要求 1-3 中任一项所述的介电陶瓷在电容器中的用途。

非还原性介电陶瓷和
使用该陶瓷的单块陶瓷电容器

5

本发明涉及一种非还原性介电陶瓷以及使用该介电陶瓷的单块陶瓷电容器。

日本未审定专利申请公报 No. 60-131708、63-126117、5-9073、5-217426、10-330163 和 10-335169 公开了一种 $(Ca_{1-x}Sr_x)_n(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ 型介电陶瓷材料作为
10 非还原性介电陶瓷材料，它具有优良的介电特性，即使用于该材料的内电极是由贱金属(如镍(Ni)、铜(Cu)等)组成，并且焙烧是在中性或低氧分压的还原性气氛中进行，它也不会成为半导体。

通过使用这种介电陶瓷材料，可形成即使在还原性气氛下焙烧也不会形成半导体的介电陶瓷。另外，可制得内电极由贱金属(如镍或铜)组成的单块陶瓷
15 电容器。

但是，在上述日本未审定专利申请公报 No. 60-131708 和 63-126117 所述的非还原性介电陶瓷中，原料(即碳酸钙 $(CaCO_3)$ 、碳酸锶 $(SrCO_3)$ 、二氧化钛 (TiO_2) 和二氧化锆 (ZrO_2))与作为次要组分的二氧化锰 (MnO_2) 和作为矿化剂的二氧化硅 (SiO_2) 同时焙烧，形成主要组分满足通式 $(Ca_{1-x}Sr_x)_n(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ 的陶
20 瓷。结果，形成的焙烧材料粉末不仅具有作为主要晶相的钙钛矿晶相的特征峰，还具有非钙钛矿晶相的峰。在还原性气氛下当将这些焙烧材料粉末的一种粉末烧结成介电陶瓷时，在形成的介电陶瓷中残留非钙钛矿结构主要晶相的晶相(不同的晶相)。当降低元件厚度以制造小型化大容量单块陶瓷电容器时，由于这些不同晶相的耐热性差，因此在高温负荷寿命试验中其性能下降。

日本未审定专利申请公报 No. 63-126117、5-9073、5-217426 和 10-330163
25 公开的非还原性介电陶瓷在其附加玻璃中含有锂(Li)或硼(B)。由于高温下 Li 和 B 快速蒸发，因此炉温的变化和气氛的不均匀导致 Li 或 B 蒸发量的变化和蒸发时间的变化。因此，形成的电容器的特性(如静电电容)不规则。

日本未审定专利申请公报 No. 10-335169 公开的非还原性介电陶瓷包括通
30 式 $[(Ca_xSr_{1-x})O]_n[(Ti_zZr_{1-z})O_2]$ 、氧化锰、氧化铝主要组分以及式 $[(Ba_zCa_{1-z})O]_mSiO_2$ 次要组分。该非还原性介电陶瓷不含焙烧过程中容易蒸发的组分。结

果，在高温负荷寿命试验中该陶瓷表现出较大的可靠性，并且性能不规则性较小。在高温负荷寿命试验中该非还原性介电陶瓷确实在绝缘电阻方面具有一定改进，但是它具有大量非钙钛矿主要晶相的晶相。结果，在耐湿性负荷试验中观察到绝缘电阻下降。

- 5 近来，对大容量小体积单块陶瓷电容器的需求需要薄而高可靠性的介电陶瓷层。为了满足这种需求，需要一种能形成更薄介电层的高可靠性介电陶瓷材料以及高温、高湿下具有大电容的小而高可靠性的单块陶瓷电容器。

因此，本发明的一个目的是提供非还原性介电陶瓷材料，它包括具有钙钛矿晶相的主要组分以及至少一种复合氧化物，所述主要组分满足式 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ ，其中 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 、 $0.98 \leq m < 1.03$ 、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 和 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ ，所述复合氧化物选自 $(Si, T)O_2-MO-XO$ 和 $(Si, T)O_2-(Mn, M)O-Al_2O_3$ 中的一种，在 $(Si, T)O_2-MO-XO$ 式中 T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素，MO 是至少一种选自 MnO 和 NiO 的化合物，XO 是至少一种选自 BaO、SrO、CaO 和 MgO 的化合物，在 $(Si, T)O_2-(Mn, M)O-Al_2O_3$ 式中，T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素，M 是至少一种选自 Ni、Ba、Sr、Ca 和 Mg 的元素。在 Cu K α X-射线衍射图中在 $2\theta=25-35^\circ$ 时，非钙钛矿晶相的晶相最大峰的强度与归于钙钛矿晶相的最大峰的强度之比为 5% 或更小。

较好的是，用式 $\alpha(Si_{1-\mu-\nu}Ti_\mu Zr_\nu)O_2-\beta(Mn_{1-\xi}Ni_\xi)O-\gamma XO$ 表示的复合氧化物 $(Si, T)O_2-MO-XO$ (其中 α 、 β 和 γ 是摩尔百分数，XO 是至少一种选自 BaO、SrO、CaO 和 MgO 的化合物) 满足关系式 $0 \leq \mu < 0.5$ 、 $0 \leq \nu < 0.7$ 、 $0 \leq \xi \leq 1.0$ 、 $0 \leq \mu+\nu \leq 0.7$ 。在复合氧化物中 $(Si_{1-\mu-\nu}Ti_\mu Zr_\nu)O_2$ 的含量、 $(Mn_{1-\xi}Ni_\xi)O$ 的含量和 XO 的含量较好在三元组成图中在由点 A($\alpha=25.0, \beta=75.0, \gamma=0$)、B($\alpha=100.0, \beta=0, \gamma=0$)、C($\alpha=20.0, \beta=0, \gamma=80.0$) 和 D($\alpha=5.0, \beta=15.0, \gamma=80.0$) 围成的区域内并包括直线 AB、AD 和 DC，不包括直线 BC。

较好的是，用式 $\alpha(Si_{1-\mu}T_\mu)O_2-\beta(Mn_{1-\nu}M_\nu)O-\gamma Al_2O_3$ 表示的复合氧化物 $(Si, T)O_2-(Mn, M)O-Al_2O_3$ (其中， α 、 β 和 γ 是摩尔百分数，T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素，M 是至少一种选自 Ni、Ba、Sr、Ca 和 Mg 的元素) 满足关系式 $0 \leq \mu < 0.5$ 、 $0 \leq \nu < 0.5$ 。在复合氧化物中 $(Si_{1-\mu}T_\mu)O_2$ 的含量、 $(Mn_{1-\nu}M_\nu)O$ 的含量和 Al_2O_3 的含量较好在三元组成图中在由点 A($\alpha=80.0, \beta=20.0, \gamma=0$)、B($\alpha=10.0, \beta=90.0, \gamma=0$)、C($\alpha=10.0, \beta=20.0, \gamma=70.0$)、D($\alpha=30.0, \beta=0, \gamma=70.0$)

和 $E(\alpha=80.0, \beta=0, \gamma=20.0)$ 围成的区域内并包括直线 AE、BC 和 CD，不包括直线 AB 和 ED。

本发明还提供一种单块陶瓷电容器，它包括多层介电陶瓷层、在多层介电陶瓷层之间的内电极以及与内电极电连接的外电极。所述多层介电陶瓷层中的每一层均是由上述本发明非还原性介电陶瓷材料制成的。所述内电极是由作为

5 主要组分的贱金属制成的。

单块陶瓷电容器的外电极表面可带有镀层。

所述贱金属较好选自 Ni、镍合金、Cu 和铜合金。

本发明非还原性介电陶瓷显示出 $10^{13}\Omega \cdot \text{cm}$ 或更高的高电阻率，0.1%或更低的低介电损耗。静电电容的变化率在 $1000\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以内。在高温负荷寿命试验和耐湿性负荷试验中它具有高度可靠的性能。另外，由于不含烧结过程中会蒸发的物质，因此其性能的不规则性很小。

10

由于使用本发明非还原性介电陶瓷，从而能制得带价廉的贱金属内电极的单块陶瓷电容器。作为贱金属，不仅可使用元素镍和镍合金，还可使用具有优良高频性能的铜和铜合金来制造小体积高性能的单块陶瓷电容器。

15

本发明非还原性介电陶瓷可用于温度补偿电容器和微波介电谐振器。由于由这种陶瓷形成的介电层较薄，因此还可使用这种材料制造小尺寸高容量的单块陶瓷电容器。其工业应用范围非常大。

图 1 是介电陶瓷试样 34 的 X-射线衍射图；

20 图 2 是介电陶瓷试样 20 的 X-射线衍射图；

图 3 是 $(\text{Si}, \text{T})\text{O}_2\text{-MO-XO}$ 型复合氧化物的 $(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_\mu\text{Zr}_\nu)\text{O}_2$ 含量、 $(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_\xi)\text{O}$ 含量和 XO 含量的三元组成图；

图 4 是介电陶瓷试样 121 的 X-射线衍射图；

图 5 是介电陶瓷试样 119 的 X-射线衍射图；

25 图 6 是 $(\text{Si}, \text{T})\text{O}_2\text{-(Mn, M)O-Al}_2\text{O}_3$ 基复合氧化物中 $(\text{Si}_{1-\mu}\text{T}_\mu)\text{O}_2$ 含量、 $(\text{Mn}_{1-\nu}\text{M}_\nu)\text{O}$ 含量和 Al_2O_3 含量的三元相图。

下面用实施例描述本发明较好的实例。

实施例 1

30 首先制得纯度为 99%或更高的 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MnCO_3 、 NiO 、 HfO_2 和 SiO_2 粉末作为非还原性介电陶瓷的主要组分和加入该主要

组分中的复合氧化物的原料。

称重这些材料粉末以制得由式 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_k(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ 表示的未焙烧的主要组分材料粉末，其中 a、b、c、w、x、y 和 z 如表 1 和表 2 所示，下标 k 如表 3 和表 4 所示。在表 3 和表 4 中，试样号与表 1 和表 2 中的

5 试样号相同。

表 1

试样号	主要组分的组成 (Ca _{1-a-b-c} Sr _a Ba _b Mg _c K(Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃)											复合氧化物的组成 α (Si _{1-\mu-\nu} Ti _{\mu} Zr _{\nu})O ₂ - β (Mn _{1-\xi} Ni _{\xi})O- γ CaO						
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ	ν	ξ				
1	0.05	0	0	0.10	0.02	0.02	0.02	0.02	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
2	0.01	0.50	0	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	8.1	0.02	0.10	0.20				
3	0.01	0	0.05	0.01	0.02	0.02	0.01	1.02	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
4	0.01	0	0	0.60	0.02	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
5	0.37	0.10	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
6	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	0.97	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
7	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	1.03	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
8	0.01	0	0	0.01	0.05	0	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
9	0.01	0	0	0.01	0	0.05	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
10	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.30	1.02	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
11	0.01	0	0	0.01	0.04	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
12	0.01	0	0	0.55	0.02	0.02	0.01	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
13	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	1.02	Li型玻璃									
14	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	1.02	Li-B型玻璃									
15	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	1.01	36.4	54.5	9.1	0.02	0	0.20				
16	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.99	33.3	66.7	0	0.02	0.10	0.20				
17	0.30	0.10	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
18	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	19.7	0.3	80.0	0.02	0.10	0.20				
19	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	5.0	15.0	80.0	0.02	0.10	0.20				
20	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	45.4	6.2	48.4	0.02	0.10	0.20				
21	0.01	0	0	0.37	0.02	0.02	0.02	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
22	0.30	0	0	0.30	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
23	0.24	0.16	0	0	0.02	0.02	0.01	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
24	0.31	0	0	0	0	0	0	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
25	0.45	0	0	0.30	0.02	0.02	0.02	0.99	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
26	0.30	0.10	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
27	0.01	0	0	0.37	0.04	0.01	0.01	1.02	36.4	54.5	9.1	0.02	0	0.20				
28	0.01	0	0	0.01	0.01	0.04	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
29	0.01	0	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				
30	0	0.45	0	0.45	0.02	0.02	0.01	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20				

表 2

试样号	主要组分的组成 (Ca _{1-a-b-c} Sr _a Ba _b Mg _c)k(Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃											复合氧化物的组成 α (Si _{1-\mu-\nu} Ti _{\mu} Zr _{\nu})O ₂ - β (Mn _{1-\xi} Ni _{\xi})O- γ CaO					
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ	ν	ξ			
31	0.01	0	0	0.20	0.01	0.02	0.11	0.98	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20			
32	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20			
33	0.01	0	0	0.01	0	0	0.02	1.00	25.0	75.0	0	0.02	0.10	0.20			
34	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	60.0	40.0	0	0.02	0.10	0.20			
35	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	99.7	0.3	0	0.02	0.10	0.20			
36	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	19.7	0.3	80.0	0.02	0.10	0.20			
37	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	5.0	15.0	80.0	0.02	0.10	0.20			
38	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	45.4	6.2	48.4	0.02	0.10	0.20			
39	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	42.9	57.1	0	0.02	0.10	0.20			
40	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	33.3	33.3	33.4	0.02	0.10	0.20			
41	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	12.0	8.0	80.0	0.02	0.10	0.20			
42	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	9.4	28.2	62.4	0.02	0.10	0.20			
43	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.40	0.10	0.20			
44	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.50			
45	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	1.00			
46	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.99	33.3	66.7	0	0.02	0.10	0.20			
47	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.98	25.0	50.0	25.0	0.02	0.10	0.20			
48	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.98	25.0	50.0	25.0	0.04	0.10	0.30			
49	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.98	22.2	55.6	22.2	0.02	0.10	0.20			
50	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.02	0.98	29.9	46.7	23.4	0.02	0.10	0.20			
51	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	24.5	75.5	0	0.02	0.10	0.20			
52	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	16.5	3.0	80.5	0.02	0.10	0.20			
53	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	4.5	15.5	80.0	0.02	0.10	0.20			
54	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.02	36.4	54.5	9.1	0.50	0.10	0.20			
55	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.70	0.20			
56	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.30	0.50	0.20			

表 3

试样号	主要组分的组成 (Ca _{1-a-b-c} Sr _a Ba _b Mg _c) _k (Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃		
	k	研磨后焙烧前的平均粒径 (μm)	焙烧温度 (°C)
1	1.00	0.4	1200
2	1.00	0.4	1200
3	1.00	0.4	1200
4	0.97	0.4	1200
5	1.00	0.4	1200
6	0.97	0.3	1200
7	0.97	0.4	1200
8	1.00	0.4	1200
9	1.00	0.4	1200
10	1.00	0.4	1300
11	1.00	0.5	1200
12	0.97	0.5	1200
13	1.01	0.4	1300
14	1.01	0.4	1300
15	1.01	0.5	950
16	0.96	0.8	950
17	1.00	0.6	1200
18	0.96	0.4	1000
19	1.00	1.0	1100
20	0.96	0.8	950
21	0.97	0.3	1200
22	1.00	0.5	1200
23	0.99	0.4	1200
24	0.99	0.5	1100
25	0.99	0.5	1200
26	1.00	0.4	1200
27	1.00	0.5	1100
28	1.00	0.4	1250
29	1.00	0.4	1250
30	1.00	0.4	1200

表 4

试样号	主要组分的组成 (Ca _{1-a-b-c} Sr _a Ba _b Mg _c) _m (Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃		
	k	研磨后焙烧前的平均粒径 (μm)	焙烧温度 (°C)
31	0.98	0.4	1200
32	0.99	0.3	1300
33	1.00	0.3	1300
34	1.00	0.3	1300
35	1.00	0.4	1250
36	1.00	0.4	1250
37	1.00	0.5	1200
38	1.00	0.5	1300
39	1.00	0.3	1300
40	1.00	0.3	1300
41	0.97	0.5	1100
42	0.97	0.4	1200
43	1.00	0.3	1300
44	1.00	0.3	1300
45	1.00	0.3	1300
46	0.99	0.3	1200
47	0.98	0.3	1200
48	0.98	0.3	1200
49	0.98	0.3	1200
50	0.97	0.5	1000
51	1.00	0.4	1200
52	1.00	0.4	1150
53	1.00	0.5	1100
54	1.01	0.4	1200
55	0.97	0.4	1150
56	0.99	0.5	1200

在球磨机中将未焙烧的主要组分材料粉末湿混并粉碎，随后干燥。各主要组分材料粉末的平均粒径如表 3 和表 4 所示。

- 5 接着，在表 3 和表 4 所示的温度下在空气中将未焙烧的主要组分材料粉末焙烧 2 小时，得到焙烧的主要组分材料粉末。

为了在各组主要组分材料粉末中精确地调节组分的比例，向焙烧的主要组分粉末中加入 CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃ 和 MgCO₃，使式 (Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O₃ 的下标 m 如表 1 和表 2 所示。接着向各种精确调节的主要组分材料粉末中加入预定量的表 1 和表 2 所示的复合氧化物。在材料粉末试样 13 和 14 中，加入预定量的 Li 型玻璃和 Li-B 型玻璃代替复合氧化物并进行混合。

10 预先称重 SiO₂、TiO₂、ZrO₂、MnCO₃、NiO 和 CaCO₃，混合、焙烧并研磨成平均粒径为 1 微米或更小以获得满足式 α(Si_{1-μ-v}Ti_μZr_v)O₂-β(Mn_{1-ξ}Ni_ξ)O-γ CaO 的表 1 和表 2 所示的复合氧化物，其中 α、β 和 γ 是摩尔百分数，α、β 和 γ 及下标 μ、v 和 ξ 如表 1 和表 2 所示。

15 向形成的材料粉末中加入聚乙烯醇缩丁醛基粘合剂和有机溶剂（如乙醇），并在球磨机中湿混以获得陶瓷糊浆。

用刮刀法将各种陶瓷糊浆制成片材，切割成矩形的陶瓷坯料片，每片厚 12 微米。

用印刷法将主要由元素镍组成的导电糊施涂在该陶瓷坯料片上，形成导电糊层以制得单块陶瓷电容器的内电极。

- 5 随后叠合上面带导电糊层的陶瓷坯料片，使形成的陶瓷坯料片叠层物中交替出现各陶瓷坯料片的表面露出导电糊。

在空气或氮气气氛中将所述叠层物加热至 240-350℃以烧去粘合剂。随后在 H₂-N₂-H₂O 气体的还原性气氛中在表 5 和表 6 所示的温度下烧结该叠层物，形成烧结的陶瓷坯。注意表 5 和表 6 中的试样号与表 1 和表 2 中的试样号相同。

- 10 将银 (Ag) 导电糊施涂在形成的烧结陶瓷坯的两个端面上，并在 800℃空气下焙烧，形成与内电极电连接的外电极。

形成的单块陶瓷电容器的外部尺寸为宽 1.6mm、长 3.2mm、厚 1.2mm。介电陶瓷层的厚度为 10 微米。有效介电陶瓷层的总层数为 50 层。

- 15 接着，测定形成的单块陶瓷电容器的电性能。静电电容和介电损耗是在 1MHz 的频率下在 25℃测得的。由静电电容算得相对介电常数。随后，在 25℃施加 50V 的直流电压 2 分钟测得绝缘电阻并由此算得电阻率。在 1MHz 频率下在 25℃和 125℃的温度下进一步测定静电电容。使用下式 (1) 算得静电电容随温度的变化率 (TC)。在式 (1) 中，C₁₂₅ 表示在 125℃测得的静电电容 (pF)，C₂₅ 表示在 25℃时的静电电容 (pF)：

20 式 (1):
$$TC = [(C_{125} - C_{25}) / C_{25}] \times [1 / (125 - 25)] \times 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C})$$

另外，对每种试样的 36 个试片进行高温负荷寿命试验，在 140℃向试片施加 200V 直流电压，测得绝缘电阻随时间的变化。在本试验中，当绝缘电阻达到 10⁶Ω或更低时即认为试样的寿命终止。计算每个试样的平均寿命。

- 25 对每种试样的 76 个试片进行耐湿性负荷试验。在 121℃，2 个大气压 (相对湿度 100%) 向试样施加 100V 直流电压，测得绝缘电阻随时间的变化。在 200 小时内试片的绝缘电阻达到 10⁶Ω或更低，则该试片视为不合格。

- 30 使用研钵粉碎烧结陶瓷坯试片，进行 Cu Kα X 射线衍射分析，以得到在 2θ=25-35° 时不同相 (注意“不同相”是指非钙钛矿晶相的各晶相) 的最大峰与钙钛矿晶相的最大峰强度之比。应理解由于内电极与烧结陶瓷坯一起被粉碎，因此 X 射线衍射图具有与内电极有关的峰。因此这些峰不是陶瓷不同相的峰，为进行比较忽略这些峰的强度。

上述试验的结果列于表 5 和表 6。

表 5

试样号	焙烧温度 (°C)	介电损耗 (%)	相对介电常数	电阻率 (Ω cm)	TC (ppm/°C)	平均寿命 (hr)	耐湿性试验中 不合格数	不同相 强度比
1	1300	0.01	45	>10 ¹³	-220	5	0/72	1.5
2	1300	0.01	36	>10 ¹³	-150	75	0/72	1.0
3	1350				未烧结			
4	1300	0.25	120	>10 ¹³	-1050	45	0/72	3.5
5	1300	0.22	33	>10 ¹³	18	50	0/72	1.0
6	1250	0.40	31	>10 ¹³	-10	10	0/72	0.5
7	1350				未烧结			
8	1250	0.60	31	6 × 10 ¹²	98	20	0/72	2.0
9	1250	0.02	31	4 × 10 ¹²	21	65	0/72	2.0
10	1350				未烧结			
11	1250	0.47	31	5 × 10 ¹²	78	40	0/72	3.0
12	1300	0.01	97	>10 ¹³	-1000	20	0/72	3.5
13	1250	0.04	32	>10 ¹³	13	250	1/72	3.0
14	1250	0.05	32	>10 ¹³	15	270	6/72	3.0
15	1300	0.28	32	3 × 10 ¹²	5	95	0/72	5.5
16	1300	0.35	84	3 × 10 ¹²	-940	70	0/72	6.5
17	1300	0.49	32	3 × 10 ¹²	16	35	0/72	6.0
18	1350	0.87	31	3 × 10 ¹²	47	45	0/72	6.0
19	1350	0.53	32	3 × 10 ¹²	53	80	0/72	6.0
20	1300	0.43	32	3 × 10 ¹²	5	85	0/72	6.5
21	1300	0.01	85	>10 ¹³	-940	420	0/72	1.5
22	1300	0.10	55	>10 ¹³	-350	450	0/72	2.0
23	1300	0.05	46	>10 ¹³	13	425	0/72	1.0
24	1300	0.06	32	>10 ¹³	-5	420	0/72	3.0
25	1300	0.01	79	>10 ¹³	-670	430	0/72	2.0
26	1300	0.09	32	>10 ¹³	16	440	0/72	1.0
27	1300	0.07	83	>10 ¹³	-880	410	0/72	4.5
28	1300	0.01	31	>10 ¹³	10	410	0/72	1.5
29	1350	0.03	33	>10 ¹³	50	440	0/72	2.0
30	1300	0.02	96	>10 ¹³	-1000	420	0/72	2.5

表 6

试样号	焙烧温度 (°C)	介电损耗 (%)	相对介电常数	电阻率 (Ω cm)	TC (ppm/°C)	平均寿命 (hr)	耐湿性试验中 不合格数	不同相 强度比
31	1300	0.01	57	>10 ¹³	-480	440	0/72	1.0
32	1300	0.01	32	>10 ¹³	4	>500	0/72	0.5
33	1300	0.02	33	>10 ¹³	-5	480	0/72	1.0
34	1300	0.03	32	>10 ¹³	-2	>500	0/72	1.0
35	1300	0.03	30	>10 ¹³	28	405	0/72	2.5
36	1350	0.08	31	>10 ¹³	47	420	0/72	3.0
37	1350	0.08	32	>10 ¹³	53	420	0/72	4.0
38	1350	0.01	32	>10 ¹³	5	>500	0/72	4.0
39	1300	0.01	32	>10 ¹³	2	>500	0/72	1.0
40	1350	0.01	28	>10 ¹³	-5	>500	0/72	1.0
41	1350	0.07	31	>10 ¹³	23	>500	0/72	4.0
42	1350	0.09	32	>10 ¹³	28	460	0/72	3.0
43	1350	0.02	32	>10 ¹³	5	490	0/72	0.5
44	1300	0.01	32	>10 ¹³	5	440	0/72	0.5
45	1300	0.01	32	>10 ¹³	5	420	0/72	0.5
46	1300	0.01	85	>10 ¹³	-940	460	0/72	0.5
47	1350	0.02	83	>10 ¹³	-820	440	0/72	1.5
48	1350	0.02	83	>10 ¹³	-950	480	0/72	1.5
49	1300	0.06	84	>10 ¹³	-790	460	0/72	2.0
50	1350	0.01	83	>10 ¹³	-860	460	0/72	3.0
51	1300	0.09	33	>10 ¹³	-2	325	0/72	1.0
52	1350	0.08	29	>10 ¹³	5	310	0/72	4.5
53	1350	0.07	31	>10 ¹³	48	340	0/72	4.5
54	1350	0.04	32	>10 ¹³	2	360	0/72	1.0
55	1350	0.02	30	>10 ¹³	-21	380	0/72	4.5
56	1350	0.03	31	>10 ¹³	-10	360	0/72	3.0

由表 5 和表 6 可见，非还原性介电陶瓷试样 21-56 具有 $10^{13}\Omega \cdot \text{cm}$ 或更高的高电阻率，0.1%或更低的低介电损耗。静电电容相对温度的变化率不超过-1000ppm/°C，并且通过改变组成可将该值调节至所需的数值。在 150°C 和 200V 的高温负荷寿命试验中显示出 300 小时或更高的平均寿命。即使经过 200 小时后，在 121°C/2 个大气压/100V 的耐湿性负荷试验中未出现不合格。

实施例 2

下面，制得含复合氧化物和 Li 型玻璃的单块陶瓷电容器以测定粒径和两者的击穿电压。

10 更具体地说，称重与实施例 1 相同的材料粉末以制得由式 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_k(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ 表示的未焙烧的主要组分材料粉末，其中下标 a、b、c、w、x、y 和 z 如表 7 所示，下标 k 如表 8 所示。在表 7 中，试样号与表 8 中的试样号相同。

15

表 7

试样号	主要组分的组成 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$								复合氧化物的组成 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_\mu\text{Zr}_\nu)\text{O}_2\text{-}\beta(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_\xi)\text{O-}\gamma\text{CaO}$					
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ	ν	ξ
61	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	36.4	54.5	9.1	0.02	0.10	0.20
62	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	Li型玻璃					

表 8

试样号	主要组分的组成 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$		
	k	研磨后焙烧前的平均粒径	焙烧温度(°C)
61	0.99	0.3	1300
62	0.99	0.3	1300

20 在球磨机中将上述未焙烧的主要组分材料粉末湿混并粉碎，随后干燥。各主要组分材料粉末的平均粒径如表 8 所示。接着，在表 8 所示的温度下在空气 中将未焙烧的主要组分材料粉末焙烧 2 小时，得到焙烧的主要组分材料粉末。

向各焙烧的主要组分粉末中加入 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 和 MgCO_3 ，使式 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ 的下标 m 如表 7 所示。接着向材料粉末试样 61 中加入预定量的表 7 所示的复合氧化物。在材料粉末试样 62 中，加入预 25 定量的 Li 型玻璃代替复合氧化物。

预先称重与实施例 1 相同的原料、混合、焙烧并研磨成与实施例 1 相同的粒径以获得满足式 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_{\mu}\text{Zr}_{\nu})\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_{\xi})\text{O}-\gamma\text{CaO}$ 的表 7 所示的复合氧化物，其中 α 、 β 和 γ 是摩尔百分数， α 、 β 和 γ 及下标 μ 、 ν 和 ξ 如表 7 所示。

如实施例 1 那样用该材料粉末形成陶瓷糊浆。用陶瓷糊浆制成厚 12 微米的矩形陶瓷坯料片。如实施例 1 所述用印刷法将主要由元素镍组成的导电糊施涂在该陶瓷坯料片上，形成导电糊层以制得单块陶瓷电容器的内电极。如实施例 1 那样叠合陶瓷坯料片，得到陶瓷坯料片叠层物。如实施例 1 那样烧去包含在叠层物中的粘合剂以后，在还原性气氛中在表 9 所示的温度下焙烧叠层物，形成烧结的陶瓷坯。表 9 中的试样号与表 7 中的试样号相同。

10 如实施例 1 那样在烧结陶瓷坯的两个端面上形成外电极。

形成的单块陶瓷电容器的外部尺寸为宽 1.6mm、长 0.8mm、厚 0.7mm。介电陶瓷层的厚度为 10 微米。有效介电陶瓷层的总层数为 30 层。

接着用扫描电子显微镜 (SEM) 测定单块陶瓷电容器每种试样三十个试片的粒径。测定击穿电压以计算标准偏差。

15 结果列于表 9。

表 9

试样	试片数	焙烧温度 (°C)	加入复合氧化物或玻璃	SEM 粒径 (微米)	击穿电压 (V) 上: 平均值 下: 标准偏差
61	30	1300	Si-Mn-Ca 型 复合氧化物	1.0-3.0	1520 52
62	30	1300	Li 型玻璃	1.0-10.0	1450 145

由表 9 可见，烧结后非还原性介电陶瓷试样 61 的粒径偏差很小，并且击穿电压的变化很小。

20 可以理解尽管用 CaO 作为式 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_{\mu}\text{Zr}_{\nu})\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_{\xi})\text{O}-\gamma\text{XO}$ 表示的复合氧化物中的 XO，但是本发明范围不限于该实施例。BaO、SrO 和 MgO 中的任何一个均可作为 XO，并且仍可获得如本实施例那样的优点和效果。

另外，尽管使用元素镍作为构成内电极的贱金属，但是可使用镍合金、铜或铜合金代替元素镍，仍可获得与本实施例相同的优点和效果。

非还原性介电陶瓷的组成和附加复合氧化物的组成范围限定如下。

主要组分(100 摩尔)的组成满足式 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)_nO_3$ ，其中 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 、 $0.98 \leq m < 1.03$ 、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 和 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ 。当如表 1 和表 5 中的介电陶瓷试样 1 和 2 那样下标 a 和 b 分别高于 0.5 时，在高温负荷寿命试验中的平均寿命缩短。当如介电陶瓷试样 3 那样下标 c 为 0.05 或更高时，烧结性急剧下降。当如试样 5 那样下标 a、b 和 c 为 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 但是 a、b 和 c 之和为 0.5 或更高时，介电损耗上升，从而缩短了高温负荷寿命试验中的平均寿命。当如介电陶瓷试样 4 那样下标 w 为 0.6 或更高时，介电损耗和静电电容相对温度的变化率(TC)上升，并且高温负荷寿命试验中的平均寿命缩短。当如介电陶瓷试样 8 那样下标 x 为 0.05 或更高时，介电损耗上升并且高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。当如介电陶瓷试样 9 那样下标 y 为 0.05 或更高时，高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。当如试样 10 那样下标 z 为 0.3 或更高时，其烧结性急剧下降。当如介电陶瓷试样 11 那样下标 x 和 y 之和超过 0.05 时，介电损耗上升，高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。当如介电陶瓷试样 12 那样下标 w、x、y 和 z 之和为 0.6 或更高时，高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。

因此，Sr 含量 a 较好为 $0 \leq a < 0.5$ ，Ba 含量 b 较好为 $0 \leq b < 0.5$ ，Mg 含量 c 较好为 $0 \leq c < 0.05$ 。同时，a、b 和 c 之和较好为 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 。Ti 含量 w 较好为 $0 \leq w < 0.6$ ，Mn 含量 x 较好为 $0 \leq x < 0.05$ ，Ni 含量 y 较好为 $0 \leq y < 0.05$ ，Hf 含量 z 较好为 $0 \leq z < 0.3$ 。同时，x 和 y 之和较好为 $0 \leq x+y \leq 0.05$ ，w、x、y 和 z 之和较好为 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ 。

如表 1 和表 5 中介电陶瓷试样 6 所示，当下标 m 小于 0.98 时，介电损耗上升并且在高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。当如介电陶瓷试验 7 那样下标 m 为 1.03 或更大时，烧结性急剧下降。因此下标 m 较好为 $0.98 \leq m < 1.03$ 。

当使用含挥发性组分(如 Li 或 B)的玻璃代替附加的复合氧化物时，各试样具有不同的挥发量和挥发时间。结果，某些颗粒异常生长，而其它颗粒不生长，形成不规则的粒径。因此，即使非还原性介电陶瓷的主要组分满足上述范围，如表 1 和表 5 中的介电陶瓷试样 13 和 14 那样当加入的复合氧化物含 Li 型玻璃或 Li-B 型玻璃时，耐湿性负荷试验中的不合格试片的数量也会上升。同时，如表 7 和表 9 的介电陶瓷试样 62 所示，击穿电压的变化增加，从而可

靠性下降。

因此，附加的复合氧化物较好是既不含 Li 型玻璃又不含 Li-B 型玻璃并且满足式 $(\text{Si}, \text{T})\text{O}_2\text{-MO-XO}$ 的复合氧化物，其中 T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素，MO 是至少一种选自 MnO 和 NiO 的化合物，XO 是至少一种选自 BaO、SrO、CaO 和 MgO 的化合物。

5 如表 5 的介电陶瓷试样 15-20 所示，在 Cu $K\alpha$ X 射线衍射分析中，在 $2\theta=25\text{-}35^\circ$ 时不同相(注意“不同相”是指非钙钛矿晶相的各晶相)的最大峰与钙钛矿晶相的最大峰强度之比超过 5%时，介电损耗不合需求地上升并且高温负荷寿命试验中的平均寿命不合需求地下降。因此，不同相的最大峰与钙钛矿晶相的最大峰强度之比 10 较好为 5%或更小，最好为 3%或更小。

由表 1、表 3 和表 5 的介电陶瓷试样 15-20 所示，除了主要组分满足上述组成范围并使用适当类型的复合氧化物以外，还必须满足下列因素，以防止不同相的最大峰与钙钛矿晶相的最大峰强度之比超过 5%。首先，研磨后焙烧前主要组分材料的平均粒径为 0.5 微米或更小。其次焙烧前主要组分材料的 A/B 15 晶格点(site)之比为 0.97-1.01。最后，焙烧温度为 1000-1300°C。

图 1 是介电陶瓷试样 34 的 X 射线衍射图，其不同相的最大峰与钙钛矿晶相的最大峰强度之比为 1.0%。图 2 是介电陶瓷试样 20 的 X 射线衍射图，其强度之比为 6.5%。图中带星号的峰是钙钛矿晶相的峰。非钙钛矿晶相的峰无星号。

20 较好的是，所使用的复合氧化物可用式 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_\mu\text{Zr}_\nu)\text{O}_2\text{-}\beta(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_\xi)\text{O-}\gamma\text{XO}$ 表示，其中 α 、 β 和 γ 是摩尔百分数，XO 是至少一种选自 BaO、SrO、CaO 和 MgO 的化合物，其中 $0\leq\mu<0.5$ 、 $0\leq\nu<0.7$ 、 $0\leq\xi\leq1.0$ 、 $0\leq\mu+\nu\leq0.7$ ，其中 $(\text{Si}_{1-\mu-\nu}\text{Ti}_\mu\text{Zr}_\nu)\text{O}_2$ 的含量、 $(\text{Mn}_{1-\xi}\text{Ni}_\xi)\text{O}$ 的含量和 XO 的含量在由图 3 所示三元组成图中在由点 A($\alpha=25.0$, $\beta=75.0$, $\gamma=0$)、B($\alpha=100.0$, $\beta=0$, $\gamma=0$)、C($\alpha=20.0$, $\beta=0$, $\gamma=80.0$) 和 25 D($\alpha=5.0$, $\beta=15.0$, $\gamma=80.0$) 围成的区域内并包括直线 AB、AD 和 DC，不包括直线 BC。使用这种氧化物，如表 1、2、5 和 6 中的介电陶瓷试样 21-50 所示，可在高温负荷寿命试验中获得 400 小时或更长的明显长寿命。

实施例 3

30 制得主要组分与实施例 1 相同但加入不同组成的复合氧化物的非还原性介电陶瓷。

首先制得纯度为 99%或更高的 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MnCO_3 、 NiO 、 HfO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 粉末作为所述主要组分和所述复合氧化物的原料。

5 称重这些材料粉末以制得由式 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_k(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ 表示的未焙烧的主要组分材料粉末，其中下标 a、b、c、w、x、y 和 z 如表 10 和表 11 所示，下标 k 如表 12 和表 13 所示。在表 12 和表 13 中，试样号与表 10 和表 11 中的试样号相同。

表 10

试样号	主要组分的组成 (Ca _{1-a-b-c} Sr _a Ba _b Mg _c) (Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z) O ₃										复合氧化物的组成 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_{\mu}\text{O}_2)\text{f}(\text{Mn}_{1-\nu}\text{Sr}_{\nu}\text{O-Al}_2\text{O}_3)$					
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ'	ν			
101	0.50	0	0	0.20	0.02	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
102	0.01	0.50	0	0.05	0.02	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
103	0.01	0	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	1.02	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
104	0.37	0.10	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
105	0.01	0	0	0.60	0.02	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
106	0.01	0	0	0.01	0.05	0	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
107	0.01	0	0	0.01	0	0.05	0.02	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
108	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.30	1.02	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
109	0.01	0	0	0.01	0.04	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
110	0.01	0	0	0.55	0.02	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
111	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.01	0.97	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
112	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	1.03	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
113	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	Li型玻璃				0.10			
114	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	Li-B型玻璃				0.10			
115	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
116	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	0	60.0	40.0	0.20	0.10			
117	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	60.0	0	40.0	0.20	0.10			
118	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	25.0	75.0	0	0.20	0.10			
119	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	1.01	78.0	19.0	3.0	0.20	0.10			
120	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.01	1.01	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
121	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
122	0	0	0	0.33	0.01	0.02	0.01	0.99	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
123	0	0	0	0.33	0.01	0.02	0.01	0.99	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
124	0	0	0	0.37	0.01	0.02	0.01	0.99	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
125	0.25	0	0	0.25	0.01	0.02	0.01	1.01	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
126	0.25	0	0	0.25	0.01	0.02	0.01	1.01	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
127	0	0.25	0	0.25	0.01	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
128	0	0.25	0	0.25	0.01	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
129	0.31	0	0	0.03	0.01	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			
130	0.31	0	0	0.03	0.01	0.02	0.01	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10			

表 11

试样号	主要组分的组成 (Ca _{1-a-b-c} Sr _a Ba _b Mg _c m)(Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃											复合氧化物的组成 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_{\mu})\text{O}_2\beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{Sr}_{\nu}\text{O}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3)$					
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ	ν				
131	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	32.8	58.4	8.8	0.20	0.10				
132	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	32.8	58.4	8.8	0.20	0.10				
133	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	43.3	48.0	8.7	0.20	0.10				
134	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	44.1	29.4	26.5	0.20	0.10				
135	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.01	64.0	18.9	17.1	0.20	0.10				
136	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	81.0	10.0	9.0	0.20	0.10				
137	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	80.0	10.0	10.0	0.20	0.10				
138	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	80.0	1.0	19.0	0.20	0.10				
139	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	80.0	19.0	1.0	0.20	0.10				
140	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	9.5	50.0	40.5	0.20	0.10				
141	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	10.0	50.0	40.0	0.20	0.10				
142	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	10.0	89.5	0.5	0.20	0.10				
143	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	10.0	20.0	70.0	0.20	0.10				
144	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	19.0	10.0	71.0	0.20	0.10				
145	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	20.0	10.0	70.0	0.20	0.10				
146	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	29.5	0.5	70.0	0.20	0.10				
147	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	68.1	24.0	7.9	0.20	0.10				
148	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	35.5	56.2	8.3	0.20	0.60				

表 12

试样号	主要组分的组成 (Ca _{1-a-b-c} Sr _a Ba _b Mg _c) _m (Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃		
	k	研磨后焙烧前的平均粒径 (μm)	焙烧温度 (°C)
101	1.00	0.4	1200
102	1.00	0.3	1200
103	1.00	0.4	1200
104	1.00	0.4	1200
105	0.97	0.5	1200
106	1.00	0.4	1200
107	1.00	0.4	1200
108	1.00	0.4	1300
109	1.00	0.4	1200
110	1.00	0.4	1200
111	0.97	0.3	1200
112	0.97	0.4	1200
113	1.00	0.5	1300
114	1.00	0.5	1300
115	1.00	0.4	1300
116	1.00	0.4	1300
117	1.00	0.3	1300
118	1.00	0.4	1300
119	0.96	0.5	1100
120	1.01	0.7	950
121	1.00	0.3	1300
122	0.99	0.3	1200
123	0.99	0.6	1050
124	0.99	0.3	1200
125	1.00	0.3	1200
126	0.96	0.6	1000
127	1.00	0.3	1200
128	0.95	1.0	950
129	1.00	0.3	1200
130	0.99	0.5	950

表 13

试样号	主要组分的组成 (Ca _{1-a-b-c} Sr _a Ba _b Mg _c) _m (Zr _{1-w-x-y-z} Ti _w Mn _x Ni _y Hf _z)O ₃		
	k	研磨后焙烧前的平均粒径 (μm)	焙烧温度 (°C)
131	1.00	0.4	1300
132	1.00	0.6	950
133	1.00	0.3	1300
134	1.00	0.4	1250
135	1.00	0.4	1200
136	1.00	0.5	1100
137	1.00	0.5	1150
138	0.97	0.4	1200
139	1.00	0.3	1300
140	1.00	0.3	1300
141	1.00	0.3	1300
142	1.00	0.4	1300
143	1.00	0.5	1100
144	1.00	0.5	1150
145	1.00	0.5	1150
146	1.00	0.3	1200
147	1.00	0.4	1250
148	0.97	0.3	1200

5 如实施例 1 那样在球磨机中将未焙烧的主要组分材料粉末湿混并粉碎，随

后干燥。各主要组分材料粉末的平均粒径如表 12 和表 13 所示。

接着，在表 12 和表 13 所示的温度下在空气中将未焙烧的主要组分材料粉末焙烧 2 小时，得到焙烧的主要组分材料粉末。

称重 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 和 MgCO_3 并将其加入焙烧的主要组分粉末中，使
5 式 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ 的下标 m 如表 10 和表 11 所示。接着向主要组分材料粉末中加入预定量的表 10 和表 11 所示的复合氧化物。在材料粉末试样 113 中，加入预定量的 Li 型玻璃代替复合氧化物，在材料粉末试样 114 中加入预定量的 Li-B 型玻璃。向材料粉末试样 115 中加入预定量的未焙烧的氧化硅、氧化锰和氧化铝。

10 预先称重 SiO_2 、 TiO_2 、 MnCO_3 、 SrCO_3 和 Al_2O_3 ，混合、焙烧并研磨成平均粒径为 1 微米或更小的颗粒，制得表 10 和表 11 所示满足式 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_\mu)\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{Sr}_\nu)\text{O}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 的复合氧化物，其中 α 、 β 和 γ 是摩尔百分数， α 、 β 和 γ 及下标 μ 和 ν 如表 10 和表 11 所示。

如实施例 1 所述，通过湿混形成的材料粉末来形成陶瓷糊浆，将其制成片
15 材，并切割成与实施例 1 相同厚度和形状的陶瓷坯料片。

如实施例 1 所述将主要由镍组成的导电糊印刷在该陶瓷坯料片上，形成导电糊层以制得单块陶瓷电容器的内电极。将多块陶瓷坯料片叠合成陶瓷坯料片叠层物。

如实施例 1 所述烧制该叠层物以烧去所含粘合剂以后，在还原性气氛中在
20 表 14 和 15 所示温度下焙烧该叠层物，形成烧结的陶瓷坯。注意表 14 和表 15 中的试样号与表 10 和表 11 中的试样号相同。

如实施例 1 所述在烧结的陶瓷坯上形成与内电极电连接的外电极。

制得由硫酸镍、氯化镍和硼酸组成的镍镀液，通过滚筒镀覆 (barrel
plating) 在外电极表面上形成镍镀层。

25 在形成的镍镀层上滚筒镀覆羧酸基 Sn 镀液，形成 Sn 镀层。

形成的单块陶瓷电容器的外部尺寸为宽 1.6mm、长 3.2mm、厚 1.2mm。介电陶瓷层的厚度为 10 微米。有效介电陶瓷层的总层数为 50 层。

接着，在与实施例 1 相同的条件下测定单块陶瓷电容器的电性能。也就是说，测定静电电容和介电损耗，并由得到的静电电容算得相对介电常数。随后，
30 测得绝缘电阻并由此算得电阻率。如实施例 1 所述，进一步测定静电电容并算得其变化率 (TC)。

另外，如实施例 1 所述对每种试样的 36 个试片进行高温负荷寿命试验，测得绝缘电阻随时间的变化。使用与实施例 1 相同的标准测得每个试样的寿命并由各试样的寿命得到平均寿命。

如实施例 1 那样进行耐湿性负荷试验以观察绝缘电阻随时间的变化。用与
5 实施例 1 相同的标准计数视为不合格的试片。

对这些烧结的陶瓷坯进行 Cu 的 $K\alpha$ X 射线衍射分析，得到最大峰的强度比。结果列于表 14 和 15。

表 14

试样号	焙烧温度 (°C)	介电损耗 (%)	相对介电常数	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	TC (ppm/°C)	平均寿命 (hr)	耐湿性试验中 不合格数	不同相 强度比
101	1200	0.01	62	$>10^{13}$	-420	75	0/72	2.0
102	1250	0.01	26	$>10^{13}$	-150	90	0/72	1.0
103	1350							
104	1250	0.22	34	$>10^{13}$	37	50	0/72	1.5
105	1200	0.06	110	$>10^{13}$	-1100	45	0/72	3.5
106	1250	0.45	30	6×10^{12}	90	35	0/72	1.5
107	1250	0.02	30	4×10^{12}	18	65	0/72	1.5
108	1350							
109	1250	0.38	30	6×10^{12}	72	60	0/72	2.5
110	1200	0.03	94	$>10^{13}$	-980	50	0/72	3.0
111	1250	0.40	30	$>10^{13}$	-8	35	0/72	0.5
112	1350							
113	1250	0.04	32	$>10^{13}$	13	250	1/72	3.0
114	1250	0.05	32	$>10^{13}$	15	270	6/72	3.0
115	1350	0.02	32	$>10^{13}$	-5	300	1/72	1.5
116	1350							
117	1350	0.05	29	$>10^{13}$	-7	320	2/72	2.5
118	1300	0.01	32	$>10^{13}$	5	380	1/72	1.5
119	1350	0.47	32	$>10^{13}$	-5	80	0/72	5.5
120	1200	0.53	81	$>10^{13}$	-960	85	0/72	6.5
121	1250	0.01	30	$>10^{13}$	-10	>500	0/72	0.5
122	1250	0.01	70	$>10^{13}$	-740	480	0/72	0.5
123	1250	0.17	66	$>10^{13}$	-780	100	0/72	6.0
124	1250	0.01	81	$>10^{13}$	-940	470	0/72	0.5
125	1250	0.01	72	$>10^{13}$	-720	420	0/72	0.5
126	1250	0.13	69	$>10^{13}$	-760	75	0/72	6.5
127	1250	0.01	63	$>10^{13}$	-440	430	0/72	0.5
128	1250	0.25	60	$>10^{13}$	-460	90	0/72	8.5
129	1250	0.01	35	$>10^{13}$	-20	440	0/72	0.5
130	1250	0.15	33	$>10^{13}$	-5	120	0/72	6.0

表 15

试样号	焙烧温度 (°C)	介电损耗 (%)	相对介电常数	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	TC (ppm/°C)	平均寿命 (hr)	耐湿性试验中 不合格数	不同相 强度比
131	1250	0.01	31	$>10^{13}$	3	480	0/72	1.0
132	1250	0.12	29	$>10^{13}$	16	160	0/72	5.5
133	1250	0.01	31	$>10^{13}$	-2	>500	0/72	0.5
134	1250	0.01	29	$>10^{13}$	-12	440	0/72	2.0
135	1250	0.01	30	$>10^{13}$	-15	440	0/72	3.0
136	1300	0.04	31	$>10^{13}$	8	280	0/72	4.0
137	1300	0.03	31	$>10^{13}$	6	420	0/72	3.5
138	1350	0.06	30	$>10^{13}$	9	400	0/72	4.5
139	1300	0.01	31	$>10^{13}$	-5	430	0/72	1.5
140	1250	0.07	29	$>10^{13}$	12	260	0/72	2.5
141	1200	0.07	29	$>10^{13}$	11	440	0/72	2.5
142	1250	0.09	31	$>10^{13}$	17	400	0/72	3.0
143	1250	0.01	28	$>10^{13}$	6	480	0/72	4.0
144	1250	0.03	28	$>10^{13}$	-2	290	0/72	3.5
145	1250	0.02	28	$>10^{13}$	-4	420	0/72	3.5
146	1250	0.05	28	$>10^{13}$	-11	400	0/72	3.5
147	1200	0.01	34	$>10^{13}$	-21	320	0/72	1.0
148	1250	0.02	31	$>10^{13}$	-10	380	0/72	1.0

5

由表 14 和表 15 可见, 非还原性介电陶瓷试样 121、122、124、125、127、129、131 和 133-148 具有 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 或更高的高电阻率, 0.1% 或更低的低介电损耗。静电电容相对温度的变化率在 $-1000 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以内。通过改变组成可将该值调节至所需的数值。在 150°C 和 200V 的高温负荷寿命试验中显示出非常长的平均寿命, 即 200 小时或更长。经过 200 小时后, 在 $121^\circ\text{C}/2$ 个大气压/ 100V 的耐湿性负荷试验中未出现不合格试片。

实施例 4

下面，制得含复合氧化物和 Li 型玻璃的单块陶瓷电容器以测定粒径变化和击穿电压变化。

使用与实施例 1 相同的原料。称重这些材料以制得由式 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ 表示的未焙烧的主要组分材料粉末，其中下标 a、b、c、w、x、y 和 z 如表 16 所示，下标 k 如表 17 所示。在表 17 中，试样号与表 16 中的试样号相同。

表 16

试样号	主要组分的组成 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$									复合氧化物的组成 $\alpha(Si_{1-\mu}Ti_\mu)O_2-\beta(Mn_{1-\nu}Sr_\nu)O-\gamma Al_2O_3$				
	a	b	c	w	x	y	z	m	α	β	γ	μ	ν	
151	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	51.6	36.3	12.1	0.20	0.10	
152	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	1.00	Li型玻璃					

10

表 17

试样号	主要组分的组成 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$		
	k	研磨后焙烧前的平均粒径 (μm)	焙烧温度 ($^{\circ}C$)
151	0.99	0.3	1300
152	0.99	0.3	1300

在球磨机中将所述未焙烧的主要组分材料粉末湿混并粉碎，随后干燥。此时主要组分材料粉末的平均粒径如表 17 所示。

在表 17 所示的温度下在空气中将主要组分的材料粉末焙烧 2 小时，得到焙烧的材料粉末作为主要组分。

为精确地调节粉末中所含组分的比例，加入 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 和 $MgCO_3$ ，使式 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_m(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ 的下标 m 如表 16 所示。接着向材料粉末试样 151 中加入预定量的表 16 所示的复合氧化物。在材料粉末试样 152 中，加入预定量的 Li 型玻璃代替复合氧化物。

预先称重与实施例 3 相同的原料、混合、焙烧并研磨成与实施例 3 相同的粒径以获得满足式 $\alpha(Si_{1-\mu}Ti_\mu)O_2-\beta(Mn_{1-\nu}Sr_\nu)O-\gamma Al_2O_3$ 的表 16 所示的复合氧化物，其中 α 、 β 和 γ 是摩尔百分数， α 、 β 和 γ 及下标 μ 和 ν 如表 16 所示。

如实施例 3 那样用该材料粉末形成陶瓷糊浆。用陶瓷糊浆制成厚 12 微米的矩形陶瓷坯料片。用印刷法将主要由镍组成的导电糊施涂在该陶瓷坯料片

上，形成导电糊层以制得单块陶瓷电容器的内电极。如实施例 3 那样叠合陶瓷坯料片，得到陶瓷坯料片叠层物。加热所述叠层物以烧去粘合剂，在还原性气氛中在表 18 所示的温度下焙烧叠层物，形成烧结的陶瓷坯。表 18 中的试样号与表 16 中的试样号相同。

- 5 如实施例 3 那样在烧结陶瓷坯上形成与内电极电连接的外电极。如实施例 3 那样在外电极表面上依次形成镍镀层和锡镀层。

形成的单块陶瓷电容器的外部尺寸为宽 1.6mm、长 3.2mm、厚 1.2mm。介电陶瓷层的厚度为 10 微米。有效介电陶瓷层的总层数为 80 层。

- 10 接着用扫描电子显微镜 (SEM) 测定单块陶瓷电容器每种试样的三十个试片的粒径。测定击穿电压及其标准偏差。结果列于表 18。

表 18

试样	试片数	焙烧温度 (°C)	加入复合氧化物或玻璃	SEM 粒径 (微米)	击穿电压 (V) 上: 平均值 下: 标准偏差
151	30	1230	Si-Mn-Al 型复合氧化物	0.7-1.0	1776 73
152	30	1300	Li 型玻璃	1.0-10.0	1450 145

由表 18 可见，焙烧后含复合氧化物的非还原性介电陶瓷试样 151 的粒径偏差很小，并且击穿电压的变化很小。

- 15 可以理解尽管本实施例在式 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_{\mu})\text{O}_2-\beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{Sr}_{\nu})\text{O}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示的复合氧化物中用 Ti 作为 T、用 Sr 作为 M，但是本发明范围不限于该实施例。可使用 T 为 Zr、M 为选自 Ni、Ba、Ca 和 Mg 的元素，仍可获得如本实施例那样的优点和效果。

- 20 另外，尽管使用元素镍作为构成内电极的贱金属，但是可使用镍合金、铜或铜合金代替元素镍，仍可获得与本实施例相同的优点和效果。

非还原性介电陶瓷的组成和附加复合氧化物的组成范围限定如下。

在用式 $(\text{Ca}_{1-a-b-c}\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Mg}_c)_m(\text{Zr}_{1-w-x-y-z}\text{Ti}_w\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Hf}_z)\text{O}_3$ (其中 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 、 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 、 $0.98 \leq m < 1.03$ 、 $0 \leq w < 0.6$ 、 $0 \leq x < 0.05$ 、 $0 \leq y < 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0 \leq x+y \leq 0.05$ 和 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$) 表示的主要组分 (100 摩

尔)中, 当如表 10 和表 14 中的介电陶瓷试样 101 和 102 那样下标 a 和 b 分别高于 0.5 时, 在高温负荷寿命试验中的平均寿命缩短。当如介电陶瓷试样 103 那样下标 c 为 0.05 或更高时, 烧结性明显下降。当如试样 104 那样 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.05$ 但是 a、b 和 c 之和为 0.5 或更高时, 介电损耗上升, 从而缩短了高温负荷寿命试验中的平均寿命。当如介电陶瓷试样 105 那样下标 w 为 0.6 或更高时, 介电损耗和静电电容相对温度的变化率(TC)上升, 并且高温负荷寿命试验中的平均寿命缩短。当如介电陶瓷试样 106 那样下标 x 为 0.05 或更高时, 介电损耗上升并且高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。当如介电陶瓷试样 107 那样下标 y 为 0.05 或更高时, 高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。当如试样 108 那样下标 z 为 0.3 或更高时, 其烧结性急剧下降。当如介电陶瓷试样 109 那样下标 x 和 y 之和超过 0.05 时, 介电损耗上升, 高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。当如介电陶瓷试样 110 那样下标 w、x、y 和 z 之和为 0.6 或更高时, 高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。

因此, Sr 含量 a 较好为 $0 \leq a < 0.5$, Ba 含量 b 较好为 $0 \leq b < 0.5$, Mg 含量 c 较好为 $0 \leq c < 0.05$ 。同时, a、b 和 c 之和较好为 $0 \leq a+b+c < 0.5$ 。Ti 含量 w 较好为 $0 \leq w < 0.6$, Mn 含量 x 较好为 $0 \leq x < 0.05$, Ni 含量 y 较好为 $0 \leq y < 0.05$, Hf 含量 z 较好为 $0 \leq z < 0.3$ 。同时, x 和 y 之和较好为 $0 \leq x+y \leq 0.05$, w、x、y 和 z 之和较好为 $0 \leq w+x+y+z < 0.6$ 。

如表 10 和表 14 中介电陶瓷试样 111 所示, 当下标 m 小于 0.98 时, 介电损耗上升并且在高温负荷寿命试验中的平均寿命下降。当如介电陶瓷试样 112 那样下标 m 为 1.03 或更大时, 烧结性急剧下降。因此下标 m 较好为 $0.98 \leq m < 1.03$ 。

当使用含挥发性组分(如 Li 或 B)的玻璃代替附加的复合氧化物时, 各试样具有不同的挥发量和挥发时间。结果, 某些颗粒异常生长, 而其它颗粒根本不生长, 形成粒径变化上升。因此, 即使非还原性介电陶瓷的主要组分满足上述范围, 如表 10 和表 14 中的介电陶瓷试样 113 和 114 那样当加入的复合氧化物含 Li 型玻璃或 Li-B 型玻璃时, 耐湿性负荷试验中的不合格试片的数量也会上升。同时, 如表 16 和表 18 的介电陶瓷试样 152 所示, 击穿电压的变化增加, 从而可靠性下降。

如表 10 和 14 中的非还原性介电陶瓷试样 115 所示, 当加入粉末中的硅氧化物、锰氧化物和铝氧化物未事先焙烧时, 则烧结性下降并且耐湿性负荷试验

中的不合格试片数上升。如非还原性介电陶瓷试样 116-118 所示, 当所述复合氧化物不含所有硅氧化物、锰氧化物和铝氧化物时, 则烧结性下降并且耐湿性负荷试验中不合格试片数上升。

因此, 附加的复合氧化物较好是既不含 Li 型玻璃又不含 Li-B 型玻璃并且
5 满足式 $(\text{Si}, \text{T})\text{O}_2 - (\text{Mn}, \text{M})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的复合氧化物, 其中 T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素, M 是至少一种选自 Ni、Ba、Sr、Ca 和 Mg 的元素。

如表 14 的介电陶瓷试样 119、120、123、126、128 和 130 以及表 15 中的
10 试样 132 所示, 在 Cu K α X 射线衍射分析中, 在 $2\theta=25-35^\circ$ 时不同相(注意“不同相”是指非钙钛矿晶相的各晶相)的最大峰与钙钛矿晶相的最大峰强度之比超过 5% 时, 介电损耗不合需求地上升并且高温负荷寿命试验中的平均寿命不合需求地下降。不同相的最大峰与钙钛矿晶相的最大峰强度之比较好为 5% 或更小。

由表 10、表 12 和表 14 的介电陶瓷试样 119、120、123、126、128 和 130
15 以及表 11、表 13 和表 15 中的试样 132 所示, 除了主要组分满足上述组成范围并使用适当类型的复合氧化物以外, 还必须满足下列因素, 以防止不同相的最大峰与钙钛矿晶相的最大峰强度之比超过 5%。首先, 研磨后焙烧前主要组分的平均粒径为 0.5 微米或更小。其次焙烧前主要组分材料的 A/B 晶格点(site)之比为 0.97-1.01。最后, 焙烧温度为 1000-1300 $^\circ\text{C}$ 。

图 4 是介电陶瓷试样 121 的 X 射线衍射图, 其不同相的最大峰与钙钛矿晶
20 相的最大峰强度之比为 0.5%。图 5 是介电陶瓷试样 119 的 X 射线衍射图, 其强度之比为 5.5%。图中带星号的峰是钙钛矿晶相的峰, 其它峰是不同相的峰。

较好的是, 所使用的复合氧化物可用式 $\alpha(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_\mu)\text{O}_2 - \beta(\text{Mn}_{1-\nu}\text{M}_\nu)\text{O} - \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
25 的表示, 其中 α 、 β 和 γ 是摩尔百分数, T 是至少一种选自 Ti 和 Zr 的元素, M 是至少一种选自 Ni、Ba、Sr、Ca 和 Mg 的元素, 其中 $0 \leq \mu < 0.5$ 、 $0 \leq \nu < 0.5$, 并且其中 $(\text{Si}_{1-\mu}\text{Ti}_\mu)\text{O}_2$ 的含量、 $(\text{Mn}_{1-\nu}\text{M}_\nu)\text{O}$ 的含量和 Al_2O_3 的含量在图 6 所示三元组成图中在由点 A($\alpha=80.0, \beta=20.0, \gamma=0$)、B($\alpha=10.0, \beta=90.0, \gamma=0$)、C($\alpha=10.0, \beta=20.0, \gamma=70.0$)、D($\alpha=30.0, \beta=0, \gamma=70.0$) 和 E($\alpha=80.0, \beta=0, \gamma=20.0$) 围成的区域中并包括直线 AE、BC 和 CD, 不包括直线 AB 和 ED。含这种氧化物的介电陶瓷, 如表 10、11、14 和 15 中的介电陶瓷试样 121、122、124、125、
30 127、129、131、133-135、137-139、141-143 和 145-148 所示, 可在高温负荷寿命试验中获得 400 小时或更长的明显长寿命。

当称重原料以制备未焙烧的主要组分材料粉末时，通式 $(Ca_{1-a-b-c}Sr_aBa_bMg_c)_k(Zr_{1-w-x-y-z}Ti_wMn_xNi_yHf_z)O_3$ 中的下标 k 较好为 $0.97 \leq k \leq 1.01$ ，更好为 $0.98 \leq k \leq 1.00$ 。当 k 小于 0.97 时，过分促进原料的颗粒生长，使焙烧后的平均粒径变大。结果抑制烧结过程中的固体相反应，作为主要晶相的钙钛矿晶相的合成受阻，产生非钙钛矿型的晶相。当 k 超过 1.01 时，在焙烧材料中形成的作为主要晶相的钙钛矿晶相不能令人满意。

未焙烧的主要组分材料粉末较好在球磨机中研磨至平均粒径为 0.5 微米或更小，更好为 0.3 微米或更小。当平均粒径超过 0.5 微米时，焙烧过程中固体相反应受到抑制，作为主要晶相的钙钛矿晶相的合成受阻，产生非钙钛矿型的晶相。应注意平均粒径的下限无限制。

材料粉末较好在 1000–1300℃ 的温度下焙烧。当焙烧温度低于 1000℃ 时，固体相反应受到抑制，作为主要晶相的钙钛矿晶相的合成受阻。残留未反应的物质，从而形成非钙钛矿型的晶相。当焙烧温度超过 1300℃ 时，焙烧的材料粉末的平均粒径过分增大，抑制了烧结过程中的固体相反应，阻止了作为主要晶相的钙钛矿晶相的形成。

应注意尽管实施例中烧结的介电陶瓷层的厚度为 10 微米，但是其厚度可降至 5 微米或更低以形成更小型的高容量单块陶瓷电容器。在这种情况下由于材料粉末中加有上述复合氧化物，因此可防止粒径变化并改进烧结性。形成的电容器在高温负荷寿命试验和湿气电阻负荷试验中具有高的可靠性并具有实施例所述的优点。

应注意实施例中复合氧化物主要在无定形相中，并且术语“不同相”是指除钙钛矿结构的主要晶相以外的所有晶相，例如由各种添加剂形成的相和复合氧化物与主要组分反应形成的相。

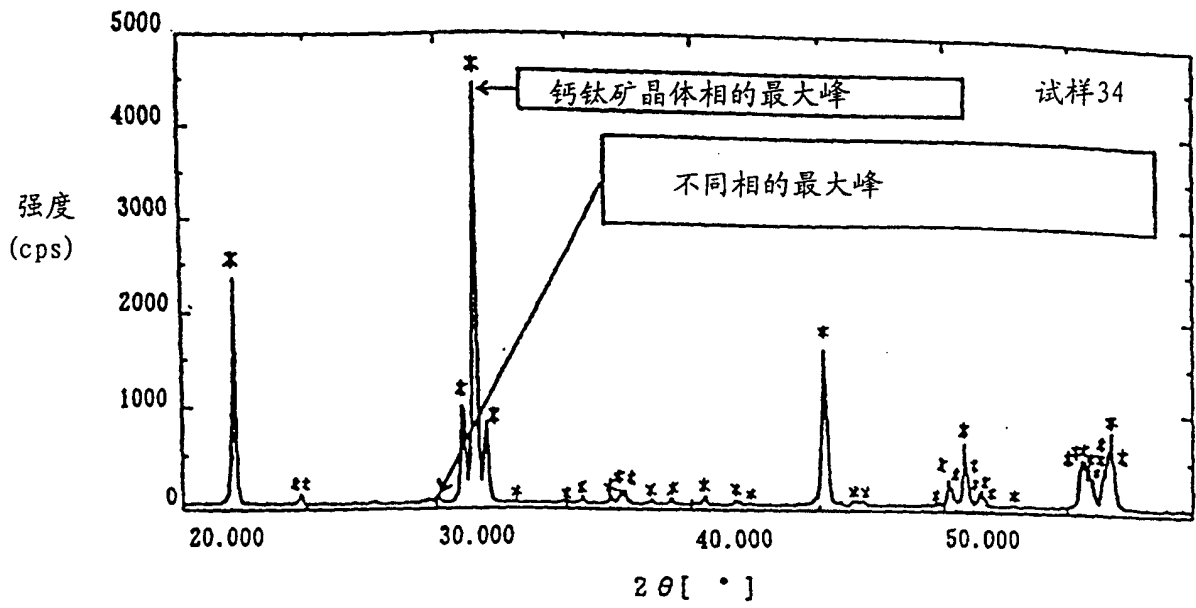


图 1

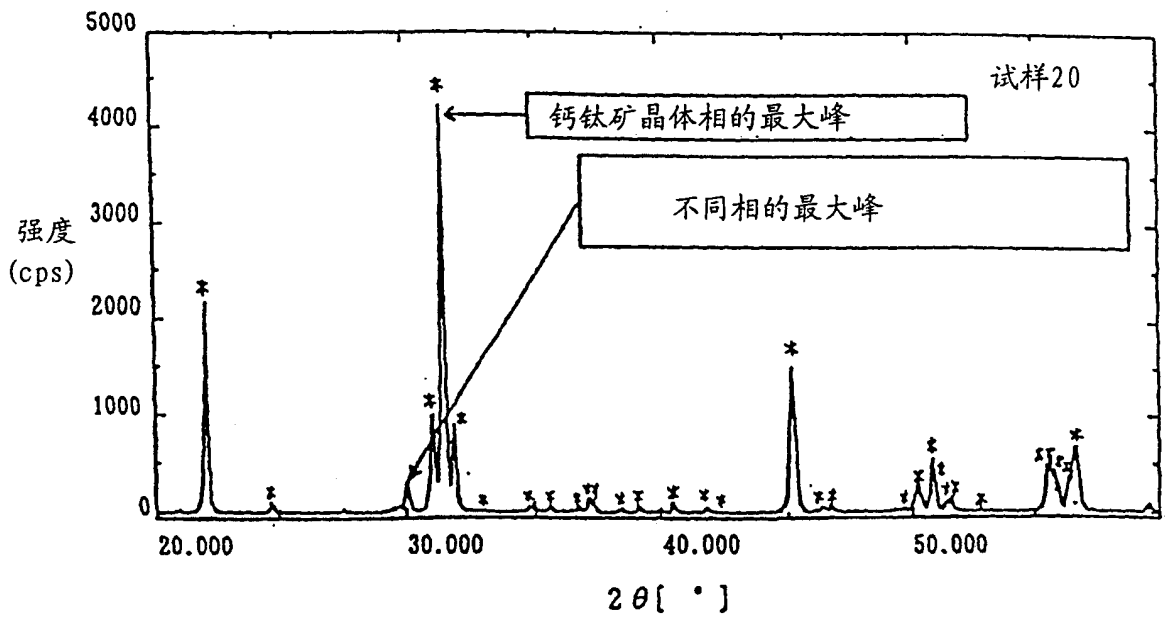


图 2

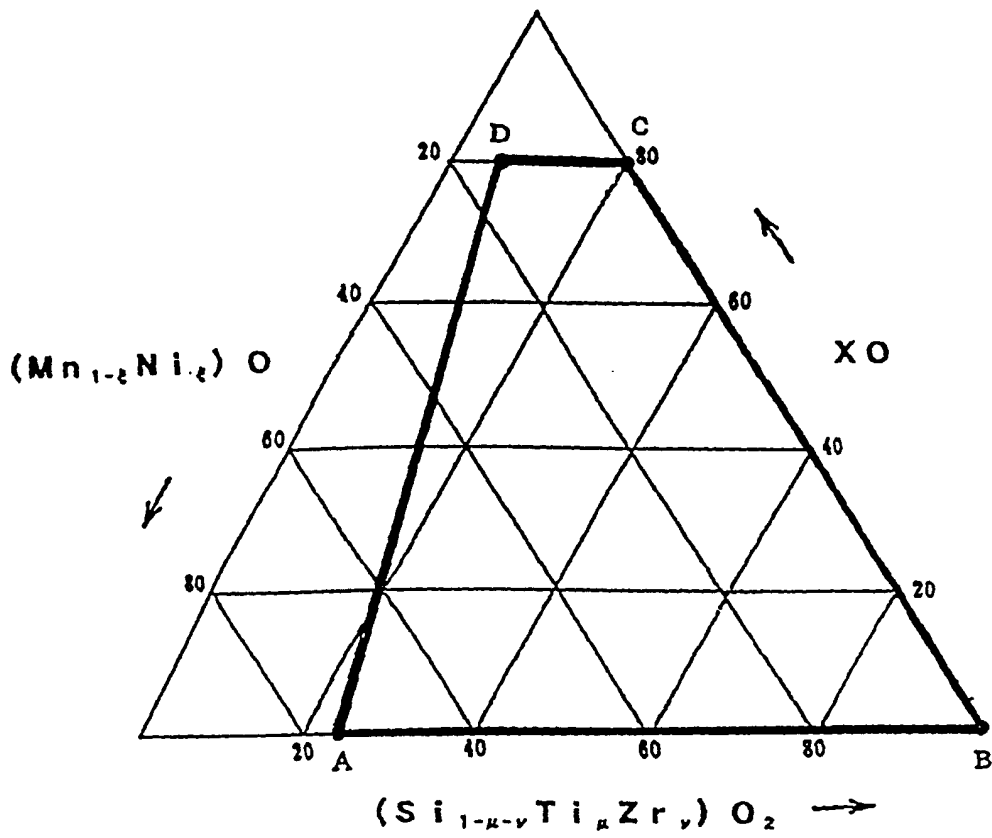


图 3

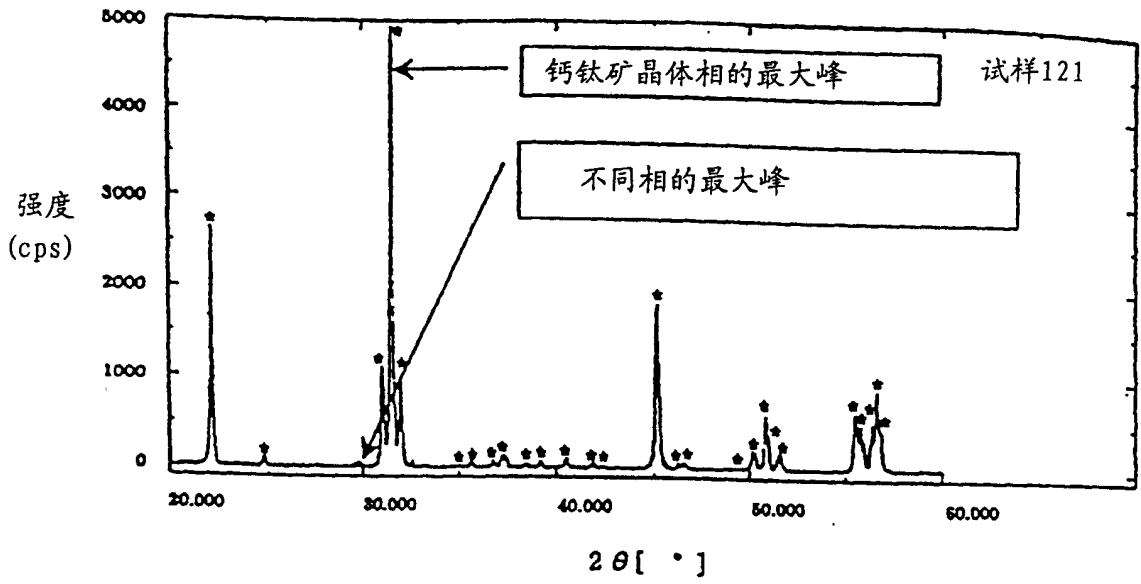


图 4

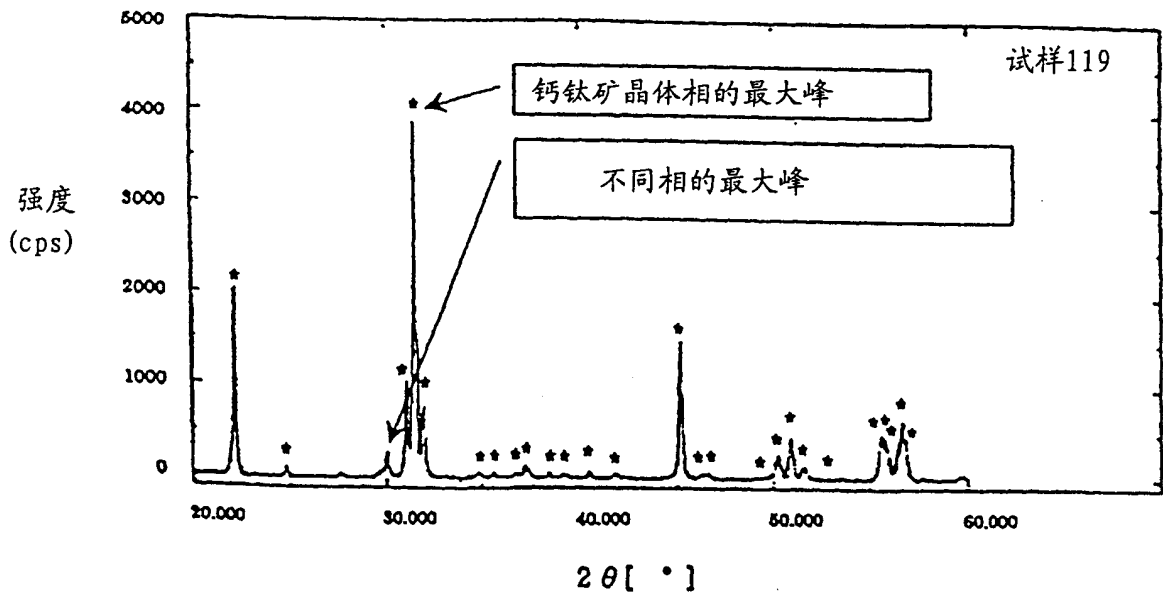


图 5

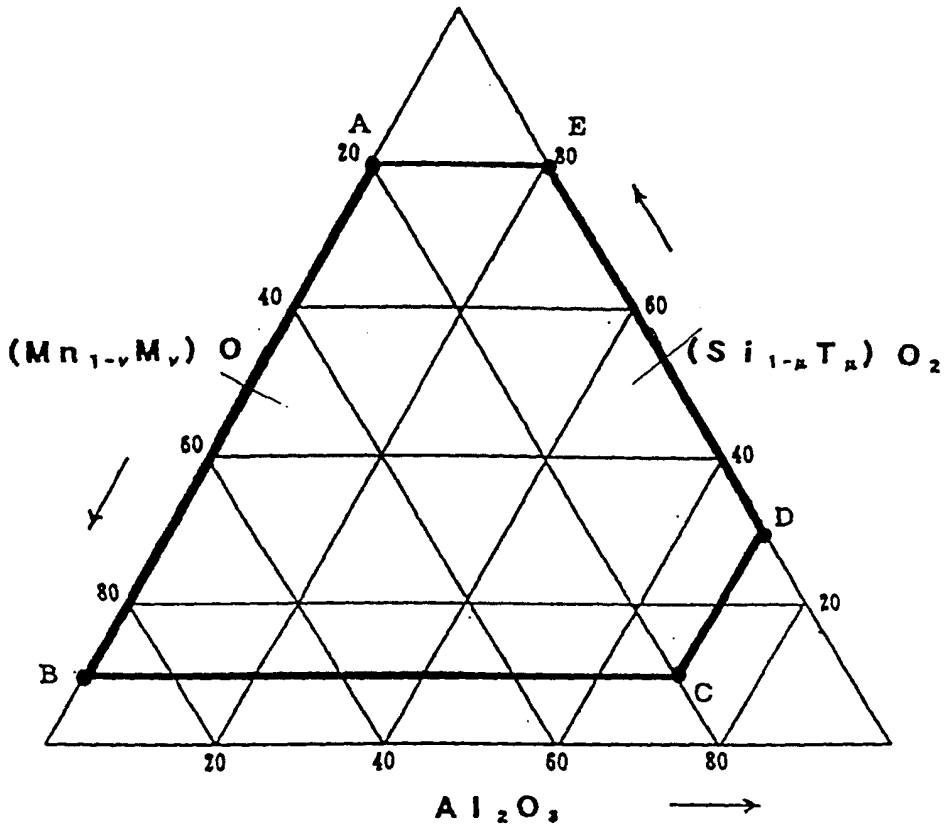


图 6