



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101145447 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200710153326.8

(22) 申请日 2007.09.14

(30) 优先权数据

281923/2006 2006.09.15 JP

(73) 专利权人 太阳诱电株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 竹冈伸介

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 季向冈 龙淳

(51) Int. Cl.

H01G 4/008 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1402275 A, 2003.03.12, 全文.

CN 1309400 A, 2001.08.22, 全文.

US 2005/0260410 A1, 2005.11.24, 表1及其

相关说明.

US 2006/0087796 A1, 2006.04.27, [0037]、
[0040]、[0041]、[0080], 说明书附图1.

CN 1404080 A, 2003.03.19, 全文.

审查员 张馨芳

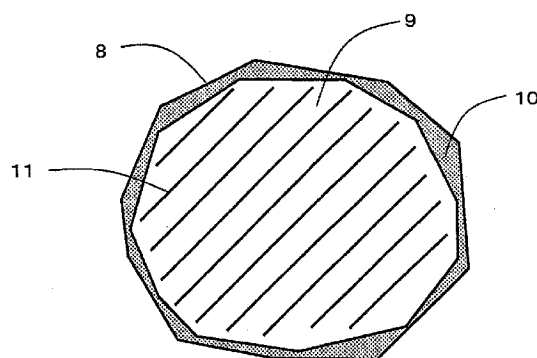
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

层合陶瓷电容器

(57) 摘要

本发明提供可以在还原气氛下、于 1080℃ 以下进行烧结, 并且介电常数为 2000 以上, 温度特性满足 X7R 特性或 X8R 特性、寿命特性良好的层合陶瓷电容器, 其特征在于, 内部电极 4 由 Cu 或 Cu 合金构成, 电介质陶瓷 3 由在截面处观察时的直径平均值为 400nm 以下的粒子 8 和晶粒边界 12 构成, 上述粒子 8 由具有磁畴图案 11 的电介质 9 和形成于该电介质表面的壳 10 构成, 设在截面处观察时的上述粒子的直径平均值为 D、上述壳的厚度平均值为 t 时, t/D 为 2% ~ 10%。



1. 一种层合陶瓷电容器,具有大致长方体形状的陶瓷层合体、在所述陶瓷层合体中间隔电介质陶瓷相对置并交替引出到不同的端面而形成的内部电极、和形成于所述陶瓷层合体的两个端面并与引出到该端面的所述内部电极分别电连接的外部电极,其特征在于,

所述内部电极由 Cu 或 Cu 合金构成,

所述电介质陶瓷由在截面处观察时的直径平均值为 400nm 以下的粒子和晶粒边界构成,是在还原气氛下在 1080℃ 以下的温度烧结的以 BaTiO_3 为主体的钙钛矿型电介质材料的烧结体,

所述粒子由具有磁畴图案的电介质和形成于所述电介质表面的壳构成,

夹持在所述内部电极中的所述电介质陶瓷中分布有 Cu。

2. 如权利要求 1 所述的层合陶瓷电容器,其特征在于,设在截面处观察时的所述粒子的直径平均值为 D 、所述壳的厚度平均值为 t 时, t/D 为 2%~10%。

层合陶瓷电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及内部电极由贱金属构成的层合陶瓷电容器,特别涉及使用 Cu 作为内部电极的层合陶瓷电容器。

背景技术

[0002] 用于便携设备、通信设备等电子设备中的层合陶瓷电容器越来越要求小型化和大容量化。另外,也提高了对可靠性的要求,所以需要介电常数的温度特性(TC)平坦、高温加速寿命特性(以下称为寿命特性)良好的层合陶瓷电容器。

[0003] 作为得到上述小型大容量的层合陶瓷电容器的方法,例如,有使用特开平 5-9066 号公报中公开的非还原性电介质陶瓷组合物的方法。但是,上述电介质陶瓷组合物为了具有耐还原性而添加了各种添加物。因此,为了烧结该电介质陶瓷组合物,需要 1100℃ 以上的烧成温度。另外,内部电极也必须使用熔点高的 Ni。

[0004] 另外,从能量效率方面考虑,提出了由能够在 1000℃ 左右的低温下烧成的材料构成的层合陶瓷电容器。例如,有使用特开平 5-217426 号公报中公开的能够与 Cu 等内部电极材料同时烧成的非还原性电介质陶瓷组合物的方法。上述电介质陶瓷组合物虽然温度特性平坦,但介电常数低,所以,难以得到小型大容量的层合陶瓷电容器。

[0005] 为了得到温度特性平坦、介电常数高($\epsilon \geq 2000$)的层合陶瓷电容器,例如,有使用特开平 10-308321 号公报中公开的由具有芯壳(Core-Shell)结构的烧结体粒子(grain)构成的电介质陶瓷的方法。上述芯壳结构必须使 Mg 等添加物在结晶粒子中扩散。但是,为了使添加物在结晶粒子中扩散,需要 1100℃ 以上的烧成温度。

[0006] [专利文献 1] 特开平 5-9066 号公报

[0007] [专利文献 2] 特开平 5-217426 号公报

[0008] [专利文献 3] 特开平 10-308321 号公报

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供能够在还原气氛下在 1080℃ 以下进行烧成、介电常数为 2000 以上、温度特性满足 X7R 特性或 X8R 特性的层合陶瓷电容器。

[0010] 本发明中,作为第一解决方案,提出一种层合陶瓷电容器,该层合陶瓷电容器具有大致长方体形状的陶瓷层合体、在该陶瓷层合体中间隔电介质陶瓷相对置并交替引出到不同的端面而形成的内部电极、和形成于上述陶瓷层合体的两个端面并与引出到该端面的上述内部电极分别电连接的外部电极,上述内部电极由 Cu 或 Cu 合金构成,上述电介质陶瓷由在截面处观察时的直径平均值为 400nm 以下的粒子和晶粒边界构成,是以 BaTiO₃(BT)为主体的钙钛矿型电介质材料的烧结体,上述粒子由具有磁畴图案(domain pattern)的电介质和形成于该电介质表面的壳构成。

[0011] 根据上述第一解决方案,能够得到温度特性满足 X7R 特性或 X8R 特性的层合陶瓷电容器。另外,通过在 1080℃ 以下较低温度的还原气氛中进行烧成,能得到介电常数为

2000 以上的电介质陶瓷,所以能得到小型大容量的层合陶瓷电容器。

[0012] 作为第二解决方案,提出设在截面处观察时的上述粒子的直径平均值为 D 、上述壳的厚度平均值为 t 时, t/D 为 2%~10% 的层合陶瓷电容器。根据上述第二解决方案,能得到温度特性满足 X7R 特性或 X8R 特性、具有在 $150^{\circ}\text{C}-20\text{V}/\mu\text{m}$ 的环境中 24 小时以上不劣化的寿命特性的层合陶瓷电容器。

[0013] 作为本发明的第三解决方案,提出夹持在上述内部电极中的上述电介质陶瓷中分布有 Cu 的层合陶瓷电容器。根据上述第三解决方案,通过在电介质陶瓷中分布 Cu,升高了壳和晶粒边界的势垒,所以,即使是在 1080°C 以下的较低温度的还原气氛下烧结的电介质陶瓷,也能得到充分的绝缘性,提高高温加速寿命特性。

[0014] 根据本发明能够得到下述层合陶瓷电容器,其能够在还原气氛下在 1080°C 以下进行烧结,介电常数为 2000 以上,温度特性满足 X7R 特性或 X8R 特性。

附图说明

[0015] [图 1] 本发明的层合陶瓷电容器的模式截面示意图。

[0016] [图 2] 图 1 中 A 部分的放大图。

[0017] [图 3] 粒子微细结构的模式示意图。

[0018] [图 4] 粒子的直径平均值与壳厚度平均值的测定方法示意图。

[0019] 符号说明

[0020] 1 层合陶瓷电容器

[0021] 2 陶瓷层合体

[0022] 3 电介质陶瓷

[0023] 4 内部电极

[0024] 5 外部电极

[0025] 6 第一镀层

[0026] 7 第二镀层

[0027] 8 粒子

[0028] 9 电介质

[0029] 10 壳

[0030] 11 磁畴图案

[0031] 12 晶粒边界

具体实施方式

[0032] 下面说明本发明的层合陶瓷电容器的实施方案。根据该实施方案得到的层合陶瓷电容器 1 如图 1 所示,具有由层状重叠的电介质陶瓷 3、间隔该电介质陶瓷相对向形成的内部电极 4 构成的陶瓷层合体 2。在陶瓷层合体 2 的两个端面上形成外部电极 5,使其与内部电极电连接,根据需要在外部电极上形成第一镀层 6、第二镀层 7。

[0033] 电介质陶瓷 3 如图 2 所示,由粒子 8 和晶粒边界 12 构成。上述粒子 8 如图 3 所示,由电介质 9 和形成于该电介质 9 表面上的壳 10 构成,电介质 9 具有条状磁畴图案 11。该磁畴图案是用 TEM(透射电子显微镜)观察电介质陶瓷的截面时看到的图案,是因结晶粒子自

发极化而呈现的图案。由于电介质 9 和壳 10 的光学特性不同,所以能比较明确地观察到其交界线。

[0034] 壳 10 是通过在烧成过程中,例如稀土类化合物或 Mn 化合物等添加物以及电介质 9 的一部分熔融于变成液相的烧结助剂中,形成固溶体,在电介质 9 表面再析出而形成的。该壳 10 的绝缘电阻高于电介质 9,所以,其厚度越厚越能提高寿命特性。作为稀土类化合物,可以举出选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及 Y 中的至少一种物质的氧化物。另外,作为 Mn 化合物,可以举出 MnO、MnCO₃ 或 Mn₃O₄ 等氧化物。晶粒边界 12 存在于粒子与粒子之间的部分,其中含有成为液相的烧结助剂、添加物。

[0035] 温度特性取决于粒子的大小、电介质和壳的平衡。为了得到 X7R 特性或 X8R 特性的层合陶瓷电容器,使用上述粒子的直径平均值为 400nm 以下的电介质陶瓷。粒子的直径平均值在 400nm 以下时,与直径平均值超过 400nm 的情形相比,粒子本身的介电常数降低,所以,介电常数的温度变化小,能够在较广温度范围内得到平坦的温度特性。另外,为了同时得到良好的寿命特性和 X7R 特性或 X8R 特性这样的温度特性,使用下述电介质陶瓷,设该电介质陶瓷的上述粒子的直径平均值为 D、上述壳的厚度平均值为 t 时,t/D 为 2%~10%。需要说明的是,所谓 X7R 特性是指以 25℃时的介电常数为基准,在 -55℃~125℃温度范围内介电常数的变化率为 ±15%的特性。所谓 X8R 特性是指以 25℃时的介电常数为基准,在 -55℃~150℃温度范围内介电常数的变化率为 ±15%的特性。

[0036] 下面基于图 4 说明计算粒子的直径平均值 D 以及壳的厚度平均值 t 的方法。首先,用 TEM 放大观察电介质陶瓷层的截面,如下所述对一个粒子 8 进行测定。画出包围粒子 8 的圆 X0,然后画出 4 条线段 X1、X2、X3 及 X4,将该圆 X0 八等分。测定线段 X1 落入粒子 8 中的长度 L。然后测定从电介质 9 和壳 10 的交界线至晶粒边界的宽 W1 及 W2,计算 (W1+W2)/2 = W。也对线段 X2、X3 及 X4 进行 L 和 W 的计算,从而计算出 1 个粒子的 L 和 W 的平均值。接下来,对 100 个粒子进行上述计算,由 L 的平均值求出粒子的直径平均值 D,由 W 的平均值求出 t。

[0037] 另外,电介质陶瓷 3 由以 BaTiO₃ 为主体的钙钛矿型电介质材料的烧结体构成时,能得到介电常数为 2000 以上的电介质陶瓷。作为以 BaTiO₃ 为主体的钙钛矿型电介质,除 BaTiO₃ 以外,还可以举出一部分 Ba 被 Ca 或 Sr 取代的钙钛矿型电介质、一部分 Ti 被 Zr 或 Hf 取代的钙钛矿型电介质等。

[0038] 需要说明的是,以 BaTiO₃ 为主体的钙钛矿型电介质通常大多在 1100℃以上的温度下烧成,使用烧结助剂等在 1080℃以下或 1000℃以下的还原气氛中致密化时,绝缘电阻降低,寿命特性降低。但是,由 Cu 或 Cu 合金形成内部电极 4 的情况下,内部电极 4 的一部分 Cu 扩散到电介质陶瓷 3、特别是夹持在内部电极 4 中的电介质陶瓷 3 中。上述扩散分布的 Cu 使壳 10 及晶粒边界 12 的势垒升高,能得到充分的绝缘性,提高高温加速寿命特性。作为 Cu 合金,可以举出 Cu-Ni 合金、Cu-Ag 合金等。

[0039] 需要说明的是,内部电极 4 是通过利用丝网印刷等方法在陶瓷印制电路基板上印刷导电糊料而形成的。另外,为了使一部分 Cu 由内部电极 4 扩散到电介质陶瓷 3 中,可以通过在烧结后(包括烧成工序中的降温期间)在氮气等气氛中在 700℃左右的温度下进行热处理而实现。

[0040] 外部电极 5 由 Cu、Ni、Ag、Cu-Ni 合金、Cu-Ag 合金构成,通过在经过烧成的陶瓷层

合体 2 上涂布导电糊料后进行烧结而形成,或者通过在未烧成的陶瓷层合体 2 上涂布导电糊料,与陶瓷层合体 2 同时烧结而形成。在外部电极 5 上,通过电镀等形成镀层 6、7。第一镀层 6 具有保护外部电极 5 的作用,由 Ni、Cu 等构成。第二镀层 7 具有改善钎料润湿性的作用,由 Sn 或 Sn 合金等构成。

[0041] 下面基于具体实施例说明本发明的效果。首先,如表 1 所示,准备 M1 ~ M14 的起始原料。

[0042] 表 1

[0043]

电介质材料	主成分	BT 粒子 大小 (μm)	添加物 (mol)		烧结助剂 (mol)		
			MnO	稀土类	B2O3	Li2O	SiO2
M1	BaTiO3	0.28	0.5	无	0.2	0.9	0.9
M2	BaTiO3	0.28	无	Dy2O3 : 0.5	0.2	0.9	0.9
M3	BaTiO3	0.28	0.5	Dy2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9
M4	BaTiO3	0.33	0.5	Dy2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9
M5	BaTiO3	0.40	0.5	Dy2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9
M6	BaTiO3	0.45	0.5	Dy2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9
M7	BaTiO3	0.28	0.5	Gd2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9
M8	BaTiO3	0.28	0.5	Ho2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9
M9	BaTiO3	0.28	0.5	Er2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9
M10	BaTiO3	0.28	0.5	Yb2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9
M11	BaTiO3	0.28	0.5	Y2O3 : 0.25	0.2	0.9	0.9

M12	Ba(Ti0.9Zr0.1)O3	0.28	0.5	Dy2O3:0.25	0.2	0.9	0.9
M13	(Ba0.9Sr0.1)TiO3	0.28	0.5	Dy2O3:0.25	0.2	0.9	0.9
M14	(Ba0.9Ca0.1)TiO3	0.28	0.5	Dy2O3:0.25	0.2	0.9	0.9

[0044] 其中添加物及烧结助剂的添加量以相对于 100 摩尔主成分的摩尔数表示。另外，BT 粒子的大小是通过用 SEM(扫描电子显微镜)放大观察主成分的原料粉末，测定 300 个粒子的粒径，取其平均值作为 BT 粒子的大小。

[0045] (实施例 1)

[0046] 准备表 1 的起始原料 M3,用球磨机将其湿式混合 15 小时,干燥后在 400℃下大气中煅烧 2 小时,进行干式粉碎,得到电介质材料粉末。然后向该粉末中加入聚乙烯醇缩丁醛、有机溶剂、增塑剂,进行混合,形成陶瓷浆液。利用辊涂法使该陶瓷浆液薄片化,得到厚度为 5 μm 的陶瓷印制电路基板。利用丝网印刷在该陶瓷印制电路基板上涂布 Cu 内部电极糊料(试样 1-1)或 Ni 内部电极糊料(试样 1-2),形成内部电极图案。层叠 20 片形成了内部电极图案的陶瓷印制电路基板,进行压接,切割成 4.0×2.0mm 大小,形成毛坯芯片(raw chip)。将该毛坯芯片在氮气气氛中进行脱粘合剂,然后在还原气氛中在表 2 所示的烧成温度下进行烧成。具体是在表中所示的温度下保持 2 小时,然后降低温度,在约 700℃时,将气氛变为氮气气氛,保持 2 小时后,降低至室温,形成的图案即为烧成图案。烧成后,在内部电极露出面涂布 Cu 外部电极糊料,在惰性气体中进行烧结。

[0047] 测定由此得到的大小为 3.2×1.6mm、内部电极间的电介质陶瓷的厚度为 4 μm 的层合陶瓷电容器的粒子直径平均值、t/D、介电常数、温度特性、高温加速寿命,结果示于表 2。需要说明的是,利用 LCR 测试仪测定 25℃时的静电电容,并根据试样的层合陶瓷电容器的交叉面积、电介质陶瓷厚度以及层数计算介电常数。另外,温度特性为以 25℃的静电电容为基准,在 -55℃~125℃(X7R)或 -55℃~150℃(X8R)静电电容的变化在 ±15%范围内的试样为合格。在 150℃、20V/μm 的负荷下,对各试样进行高温加速寿命测定,每个试样测定 15 个样品,绝缘电阻值降低至 1MΩ 以下的时间为 24 小时以上的情形标记为 o。

[0048] 表 2

[0049]

试样 No.	电介质 材料	搅拌时 间 (hr)	内部 电极	烧成温度 (°C)	粒子直 径 (μm)	t/D	介电特性		寿命 特性
							介电常数	温度特性	
1-1	M3	15	Cu	1000	0.28	5%	2010	X8R	○
1-2	M3	15	Ni	1000	0.28	5%	2100	X7R	×

[0050] 由上述结果可知,内部电极为 Cu 的层合陶瓷电容器的介电常数为 2000 以上,温度特性满足 X7R 或 X8R,高温加速寿命特性良好。另外,内部电极为 Ni 的电容器在 1000°C 下烧成时,高温加速寿命特性不能满足所希望的标准。

[0051] (实施例 2)

[0052] 准备表 1 的起始原料 M4, 在表 3 所示的湿式混合搅拌时间和烧成温度的条件下进行操作, 除此之外, 与实施例 1 相同地形成层合陶瓷电容器, 测定粒子直径的平均值、t/D、介电常数、温度特性、高温加速寿命, 结果示于表 3。

[0053] 表 3

[0054]

试样 No.	电介质 材料	搅拌时 间 (hr)	内部 电极	烧成温度 (℃)	粒子直 径 (μm)	t/D	介电特性		寿命 特性
							介电常数	温度特性	
2-1	M4	15	Cu	1000	0.33	4%	2520	X8R	○
2-2	M4	20	Cu	1000	0.33	5%	2540	X8R	○
2-3	M4	25	Cu	1000	0.35	7%	2680	X7R	○
2-4	M4	30	Cu	1000	0.35	10%	2700	X7R	○
2-5	M4	40	Cu	1000	0.35	15%	2750	NG	○
2-6	M4	15	Cu	980	0.33	2%	2480	X8R	○
2-7	M4	15	Cu	960	0.33	1%	2420	X8R	×

[0055] 由以上结果可知, 内部电极为 Cu、粒子直径的平均值为 400nm 以下、t/D 在 2 ~ 10% 范围内的层合陶瓷电容器的介电常数为 2000 以上, 温度特性满足 X7R 特性或 X8R 特性, 高温加速寿命特性良好。另外, t/D 小于 2% 时, 寿命特性降低, t/D 大于 10% 时, 温度特性不能满足 X7R 特性或 X8R 特性。另外, 由表 3 可知, t/D 可以通过调整烧成温度和搅拌时间进行控制。

[0056] (实施例 3)

[0057] 准备表 1 的起始原料 M1 和 M2, 与实施例 1 相同地形成层合陶瓷电容器, 测定粒子直径的平均值、t/D、介电常数、温度特性、高温加速寿命, 结果示于表 4。该实施例验证了添加物的效果。

[0058] 表 4

[0059]

试样 No.	电介质 材料	搅拌时 间 (hr)	内部 电极	烧成温度 (℃)	粒子直 径 (μm)	t/D	介电特性		寿命 特性
							介电常数	温度特性	
3-1	M1	15	Cu	1000	0.30	4%	2050	X8R	×
3-2	M2	15	Cu	1000	0.36	7%	2810	X7R	×

[0060] 由上述结果可知, 只含有 Mn 氧化物和稀土类氧化物中的任意一种添加物时, 寿命特性降低。

[0061] (实施例 4)

[0062] 准备表 1 的起始原料 M5 和 M6, 与实施例 1 相同地形成层合陶瓷电容器, 测定粒子

直径的平均值、t/D、介电常数、温度特性、高温加速寿命,结果示于表 5。

[0063] 表 5

[0064]

试样 No.	电介质 材料	搅拌时 间 (hr)	内部 电极	烧成温度 (℃)	粒子直 径 (μm)	t/D	介电特性		寿命 特性
							介电常数	温度特性	
4-1	M5	15	Cu	1000	0.40	5%	3010	X7R	○
4-2	M6	15	Cu	1000	0.45	4%	3530	NG	○

[0065] 由以上结果可知,内部电极为 Cu、粒子直径的平均值为 0.40 μm 即 400nm 的层合陶瓷电容器的温度特性满足 X7R 特性。而粒子直径平均值为 0.45 μm 的层合陶瓷电容器的温度特性不满足 X7R 特性或 X8R 特性。

[0066] (实施例 5)

[0067] 准备表 1 的起始原料 M7 ~ M14,与实施例 1 相同地形成层合陶瓷电容器,测定粒子直径的平均值、t/D、介电常数、温度特性、高温加速寿命,结果示于表 6。该实施例验证了改变稀土类的种类的情形以及改变主成分钙钛矿型电介质的情形。

[0068] 表 6

[0069]

试样 No.	电介质 材料	搅拌时 间 (hr)	内部 电极	烧成温度 (℃)	粒子直 径 (μm)	t/D	介电特性		寿命 特性
							介电常数	温度特性	
5-1	M7	15	Cu	1000	0.28	4%	2020	X8R	○
5-2	M8	15	Cu	1000	0.28	6%	2010	X8R	○
5-3	M9	15	Cu	1000	0.28	5%	2060	X8R	○
5-4	M10	15	Cu	1000	0.28	4%	2040	X8R	○
5-5	M11	15	Cu	1000	0.28	5%	2040	X8R	○
5-6	M12	15	Cu	1000	0.28	5%	2420	X7R	○
5-7	M13	15	Cu	1000	0.28	6%	2130	X7R	○
5-8	M14	15	Cu	1000	0.28	6%	2220	X7R	○

[0070] 由以上结果可知,即使将稀土类的种类改变为 Dy 以外的物质,以及即使改变主成分钙钛矿电介质,内部电极为 Cu、粒子直径的平均值为 400nm、t/D 在 2% ~ 10% 范围内的层合陶瓷电容器的温度特性也满足 X7R 特性或 X8R 特性,高温加速寿命特性也良好。

[0071] 由以上结果可知,只要是本发明范围内的层合陶瓷电容器,就能够在还原气氛下、于 1080℃ 以下进行烧结,并且得到的层合陶瓷电容器的介电常数为 2000 以上,温度特性满足 X7R 特性或 X8R 特性。

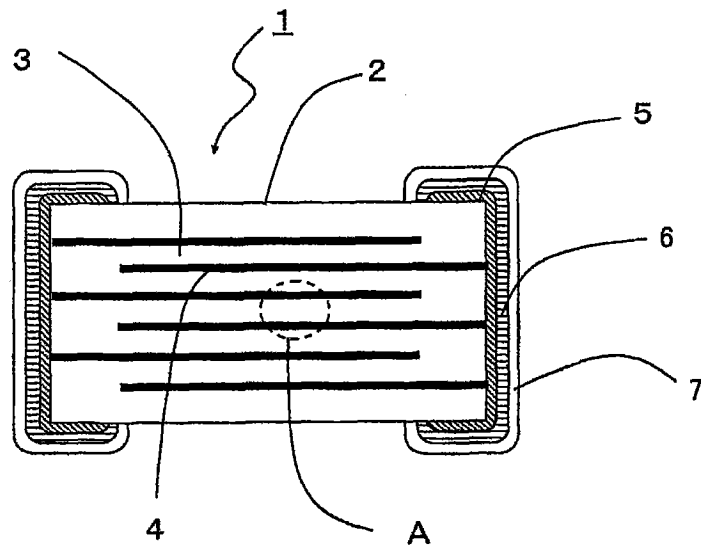


图 1

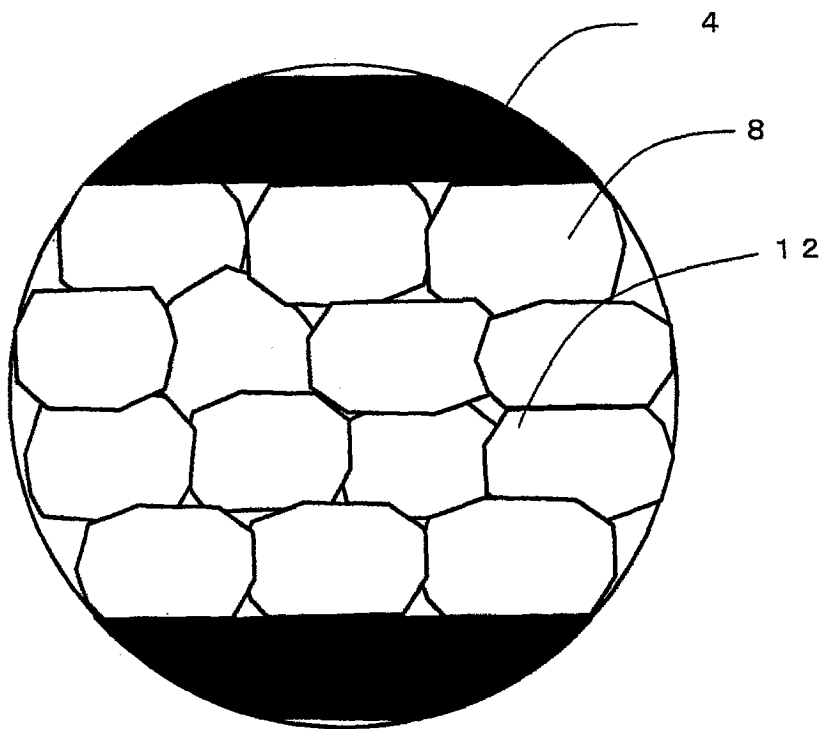


图 2

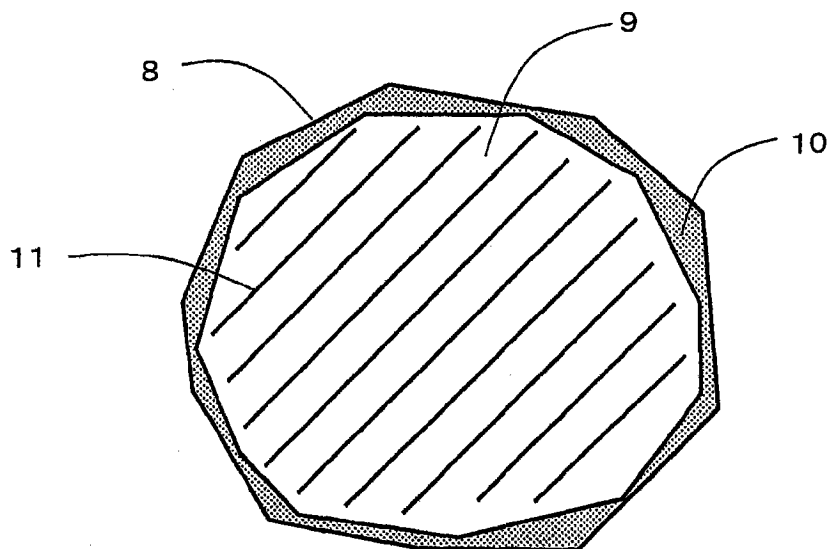


图 3

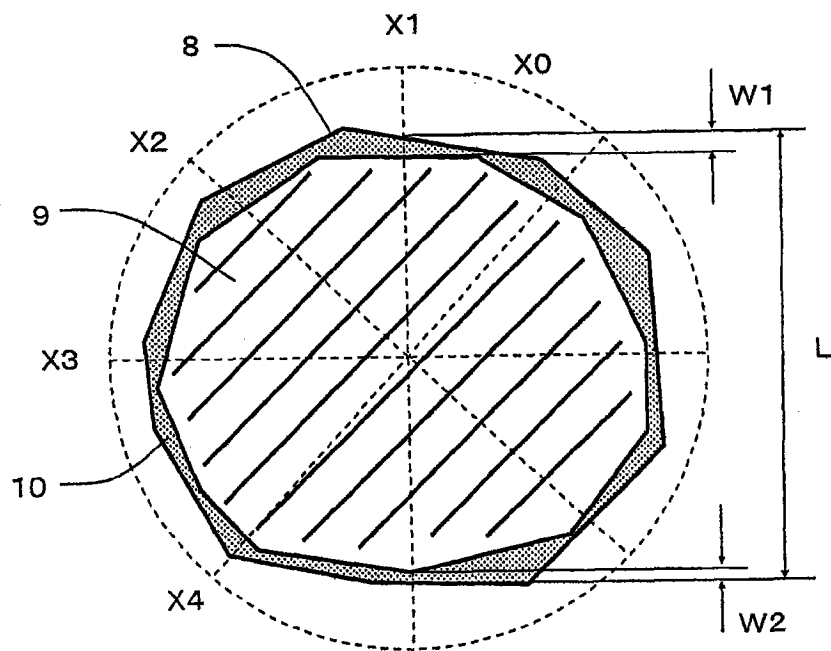


图 4