

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97129213

※ 申請日期：97.9.27

※IPC 分類：

H01G 4/12

H01G 4/30

一、發明名稱：(中文/英文)

介電質瓷器組合物、以及電子元件

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) TDK 股份有限公司/TKD CORPORATION

代表人：(中文/英文) 澤部肇/HAJIME SAWABE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文) 伊東和重/KAZUSHIGE ITO

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

姓 名：(中文/英文) 由利俊一/SHUICHI YURI

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

姓 名：(中文/英文) 中野幸惠/YUKIE NAKANO

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

姓 名：(中文/英文) 宮內真理/MARI MIYAUCHI

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

姓 名：(中文/英文) 日比貴子/TAKAKO HIBI

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

姓 名：(中文/英文) 岩永大介/DAISUKE IWANAGA

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

姓 名：(中文/英文) 細野雅和/MASAKAZU HOSONO

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2003/9/30、2003-340577

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用作諸如層積陶瓷電容器的介電質層等的介電質瓷器組合物、以及使用此介電質瓷器組合物作為介電質層的電子元件。

【先前技術】

層積型陶瓷電容器被廣泛利用於小型、大容量、高可靠性的電子元件中，且在電機器及電子機器中使用的個數也高達多數個。近年來，隨著機器的小型及高可靠性化，對於層積陶瓷電容器也有越來越嚴格的小型化、大容量化、低價格化、高可靠性化的要求。

層積型陶瓷電容器通常係以層壓法或印刷法層積、燒結內部電極膏及介電質漿（膏）而製造成形。如此的內部電極一般是使用鈰或鈰合金，由於鈰較為高價，因此目前正在使用比較便宜的鎳或鎳合金。

可是，內部電極由鎳或鎳合金所形成之際，在大氣中進行燒結時，電極會發生氧化的問題。為此，一般在脫除膠合劑後，必須於中性或還原性氣氛下燒結。

然而，具有鎳或鎳合金製內部電極的層積陶瓷電容器與具有大氣中燒結製得之鈰製內部電極的層積陶瓷電容器相比，會有絕緣阻抗之壽命性能縮短及可靠性降低等問題。

對於具有鎳或鎳合金製內部電極的層積陶瓷電容器而言，特許文獻 1：日本專利特開平 3-133116 號公報及特

許文獻 2：日本專利特許第 2787746 號公報揭露了可提高絕緣阻抗之壽命性能的介電質瓷器組合物。

在特許文獻 1 中，係為含有具有特定組成的介電質氧化物，使用添加有特定量之選自釔(Y)、釷(Gd)、銩(Tb)、鐿(Dy)、鋯(Zr)、鈮(V)、鉬(Mo)、鋅(Zn)、鎘(Cd)、鉍(Tl)、錫(Sn)、磷(P)及前述物質之氧化物、及/或由前述氧化物燒結而成的化合物所組成之族群其中之一的介電質瓷器組合物可以提高絕緣阻抗之壽命性能。

再者，在特許文獻 2 中，係為含有具有特定組成的介電質氧化物，使用添加有特定量之錳(Mn)的氧化物及/或由此氧化物燒結而成的化合物、以及釔的氧化物及/或由此氧化物燒結而成的化合物等的介電質瓷器組合物可以提高絕緣阻抗之壽命性能。

另外，關於上述特許文獻 1 或特許文獻 2 中所揭露之介電質瓷器組合物，主要記載有以 $\{\{\text{Ba}_{(1-x-y)}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-z)}\text{Zr}_z\}_B\text{O}_2$ 為主成分，並添加鎂氧化物為副成分。然而，此類文獻，並未揭露任何關於薄層化層積陶瓷電容器（例如是 4.5 微米(μm)以下）之際，因鎂量與鈣量的組成範圍而降低絕緣電阻(Insulation Resistance、IR)不良率亦即初期絕緣阻抗不良率等的敘述。而且特許文獻 1 所記載之介電質瓷器組合物也有因鈣含量較多而致之比介電率較低的問題。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種介電質瓷器組合物，使用為層積陶瓷電容器之介電質層，薄層化層積陶瓷電容器之際，不僅可以抑制而降低絕緣電阻不良率，也可以具有較高的比介電率。

而且，本發明之目的係提供一種使用此類介電質瓷器組合物所製造且可靠性較高的層積陶瓷電容器等的電子元件，尤其是本發明提供一種可對應薄層化、小型化的層積陶瓷電容器。

關於用作為層積陶瓷電容器等電子元件的介電質層的介電質瓷器組合物而言，使用為層積陶瓷電容器之介電質層，薄層化層積陶瓷電容器之際，不僅可以抑制而降低絕緣電阻不良率，也可以具有較高的比介電率，本發明之發明人等銳意探討具有上述情形的介電質瓷器組合物的結果顯示，在由主成分與副成分所構成之介電質瓷器組合物中，以含有鎂原子且組成式 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ 所示之介電質材料為主成分，對此主成分之組成比進行限定，而達成本發明之目的，之後完成本發明。

亦即，本發明之介電質瓷器組合物中主成分係為組成式 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ (其中 A 、 B 、 x 、 y 、 z 係為 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$ 、 $0.0001 \leq x \leq 0.07$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.01$)。

而副成分則含有如氧化錳(MnO)之錳的氧化物、如三氧化二釷(Y_2O_3)之釷的氧化物、如五氧化二釩(V_2O_5)之釩的

氧化物、如二氧化矽(SiO_2)之矽的氧化物。相對於主成分為 100 莫爾(mol)時，氧化錳換算為 0.03 莫爾至 1.7 莫爾、三氧化二釷換算為 0.05 莫爾至 0.5 莫爾、五氧化二釷換算為 0.007 莫爾至 0.4 莫爾、二氧化矽換算為 0 莫爾至 0.5 莫爾。

本發明之介電質瓷器組合物中，副成分較佳更包括如二氧化鎢(WO_2)之鎢的氧化物。相對於主成分為 100 莫爾時，二氧化鎢換算為 0.005 莫爾至 0.3 莫爾。

本發明之電子元件係具有由上述所記載之介電質瓷器組合物所構成介電質層。電子元件並未特別加以限制，例如是層積陶瓷電容器、壓電元件、片式電感、片式可變電阻、片式熱敏電阻、片式電阻器、其他表面安裝(SMD)片式電子元件。

本發明之層積陶瓷電容器係具有由上述所記載之介電質瓷器組合物所構成介電質層、以及介電質層與內部電極層交替層積的電容器元件本體。

本發明之層積陶瓷電容器中，前述內部電極層內含之導電材料較佳是鎳或鎳合金。

本發明之層積陶瓷電容器中，前述內部電極層之層積數較佳是 50 以上。

本發明之層積陶瓷電容器中，前述介電質層之厚度較佳是 4.5 微米以下。

本發明之層積陶瓷電容器中，構成前述介電質層之介電質粒子之平均結晶粒徑(R)與前述介電質層之厚度(d)之比(R/d)較佳是 $0.5 < R/d < 3$ 。

本發明之層積陶瓷電容器中，前述內部電極層被前述介電質層披覆的面積披覆率較佳是百分之 60 至百分之 100。

據此，本發明所提供之介電質瓷器組合物具有在薄層化、多層化層積陶瓷電容器之介電質層之際，可抑制而降低絕緣電阻不良率及具有較高的比介電率。而且，本發明提供即使薄層化也具有絕緣電阻不良率低、比介電率高的層積陶瓷電容器等的電子元件。

【實施方式】

如第 1 圖所示本發明一較佳實施例之層積陶瓷電容器 1 具有由介電質層 2 與內部電極層 3 交替層積而構成的電容器元件本體 10。在此電容器元件本體 10 之兩端部，形成有與交替配置於元件本體 10 內部之各內部電極層個別導通的一對外部電極 4。電容器元件本體 10 之形狀並未特別加以限定，通常為矩形體。而且，元件本體 10 之尺寸並未特別加以限定，只要對應用途之適當尺寸即可。

內部電極層 3 係以各端面朝電容器元件本體 10 之相對的兩端部表面交替露出的方式層積而得。一對外部電極 4 形成於電容器元件本體 10 之兩端部上，並與交替配置的內部電極層 3 的露出端連接，而構成電容器線路。

介電質層 2 含有本發明之介電質瓷器組合物。本發明之介電質瓷器組合物係以 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ 所示之組成的介電質

氧化物為主成分，並以錳的氧化物、鈮的氧化物、釩的氧化物、矽的氧化物為副成分。此時，氧(O)量也可以隨著上式之化學計量組成而有若干偏差。

上式中， x 為 0.0001 以上、0.07 以下，較佳是 0.0001 以上、不足 0.05。

而且， y 為 0.1 以上、0.3 以下，較佳是 0.15 以上、0.20 以下。

而且， z 為 0.0005 以上、0.01 以下，較佳是 0.003 以上、0.01 以下。

而且， A/B 為 0.995 以上、1.020 以下，較佳是 1.000 以上、1.015 以下。

在此組成中， x 係表示鈣的比率， z 係表示鎂的比率。本發明之介電質瓷器組合物的特徵點再於主成分中含有鎂原子，更甚之，上式中之 x 值與 z 值也就是鈣的比率與鎂的比率在上述既定的範圍內。亦即，主成分中所含有鎂原子，且鈣的比率與鎂的比率在上述既定的範圍內，薄層化陶瓷電容器之際，可以降低絕緣電阻不良率，且可以提高比介電率。

鈣的功用主要是作為提高燒結穩定性及提高絕緣電阻值的元素。設表示鈣的比率之 x 為不足 0.0001 而燒結時，容易有產生介電質層之異常顆粒生長的傾向。設 x 超過 0.07 時，則會有比介電率變低的傾向。因此， x 的值係為 $0.0001 \leq x \leq 0.07$ 。從提高比介電質的觀點來看，較佳係為 $0.0001 \leq x \leq 0.05$ 。

鎂的功用是作為減少絕緣電阻不良率的元素。設表示鎂的比率之 z 為不足 0.0005 時，會有提高絕緣電阻不良率的傾向。設 z 超過 0.01 時，則會有比介電率變低的傾向。因此， z 值的範圍較佳係為 $0.0005 \leq z \leq 0.01$ 。

在前述組成式中， y 係表示鋇的比率，此鋇的功用主要是使居里(Curie)點朝低溫側移動的移動裝置。設 y 不足 0.1 時，會有提高介電損失的傾向。再者，設 y 超過 0.3 時，則會有比介電率變低的傾向。因此， y 的值較佳係為 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 。

在前述組成式中，設 A/B 不足 0.995 時，燒結時容易伴隨產生介電質層之異常顆粒成長，及絕緣電阻值降低的傾向。設 A/B 超過 1.020 時，則會有燒結性降低的傾向，而得不到細緻的燒結體。因此， A/B 的範圍較佳是 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$ 。

前述錳的氧化物具有促進燒結的效果、提高絕緣電阻的效果、提高絕緣電阻壽命的效果。相對於主成分為 100 莫爾時，氧化錳換算為 0.03 莫爾至 1.70 莫爾，較佳是 0.3 莫爾至 1.4 莫爾。設錳的氧化物含量過少時，會有無法得到添加效果的傾向，而過多時，則會有比介電率降低的傾向。

前述鈮的氧化物具有提升絕緣電阻壽命的效果。相對於主成分為 100 莫爾時，三氧化二鈮換算為 0.05 莫爾至 0.5 莫爾，較佳是 0.085 莫爾至 0.48 莫爾。設鈮的氧化物含量過少時，此種效果不明顯，且有絕緣電阻壽命劣化的傾向，

而過多時，則會有燒結性劣化的傾向。

前述釩的氧化物具有提升絕緣電阻壽命的效果。相對於主成分為 100 莫爾時，五氧化二釩換算為 0.007 莫爾至 0.4 莫爾，較佳是 0.01 莫爾至 0.27 莫爾。設釩的氧化物含量過少時，會有此種效果不明顯的傾向，而過多時，則會有絕緣電阻顯著降低的傾向。

前述矽的氧化物作用是燒結輔助劑。相對於主成分為 100 莫爾時，二氧化矽換算為 0 莫爾至 0.5 莫爾，較佳是 0 莫爾至 0.4 莫爾。設矽的氧化物含量過多時，會有比介電率降低的傾向。

再者，副成分中較佳是包含鎢的氧化物。鎢的氧化物具有平坦化居里溫度以上之容量溫度特性的效果，以及提高絕緣電阻壽命的效果。相對於主成分為 100 莫爾時，二氧化鎢較佳是換算為 0.005 莫爾至 0.3 莫爾，更佳是 0.01 莫爾至 0.20 莫爾。設鎢的氧化物含量過少時，會有無法得到添加效果的傾向，而過多時，則會有絕緣電阻顯著降低的傾向。

而且，在本說明書中，構成主成分及各副成分的各氧化物雖以化學計量組成表示，但各氧化物之氧化狀態也可以用化學計量組成以外的方式表示。例如：各副成分之上述比率，也可以改由構成各副成分之氧化物中所含的金屬含量，換算上述化學計量組成之氧化物而求得。

介電質層 2 之厚度，並未特別限定，一層厚度較佳是 6.0 微米以下，更佳是 4.5 微米以下，最佳是 3.5 微米以下。

厚度之下限，並未特別限定，例如是 0.5 微米左右。

介電質層 2 的層積數，並未特別限定，較佳是 20 以上，更佳是 50 以上，最佳是 100 以上。層積數之上限，並未特別限定，例如是 2000 左右。

在本較佳實施例中，介電質層 2 之厚度係為薄至 4.5 微米以下的情形，此時所得之層積陶瓷電容器具有較低的絕緣電阻不良率及較高的比介電率。

介電質層 2 所含有之介電直粒子的平均結晶粒徑，並未特別限定，設平均結晶粒徑為 R 且介電質層 2 之厚度為 d ，平均結晶粒徑 R 與介電質層厚度 d 的比 (R/d) 較佳是 $0.5 < R/d < 3$ ，更佳是 $0.5 < R/d < 1.5$ 。

設平均結晶粒徑 R 與介電質層厚度 d 的比 (R/d) 為 0.5 以下時，會有比介電率降低的傾向，設超過 3 時，則會有絕緣電阻不良率提高的傾向。

在本較佳實施例中，藉由平均結晶粒徑 R 與介電質層厚度 d 的比 (R/d) 為 $0.5 < R/d < 3$ ，而增加電極間之介電質粒子數為 1 個粒子或 2 個粒子等部分的比例，進而可以增加層積陶瓷電容器之體積左右的靜電容量。而且，電極間之介電質粒子數係意味著從一個內部電極垂直引導至與前述內部電極相對峙的內部電極下，直線通過的粒子數。

在內部電極層 3 所含有之導電材料，並未特別限定，由於介電質層 2 之構成材料需具有耐還原性，因此可使用賤金屬 (base metal)。用作為導電材料的賤金屬較佳為鎳或鎳合金。鎳合金較佳是由選自於錳、鉻、鈷及鋁中至少一

種以上，與鎳合成而得的合金。合金中之鎳含量較佳係為 95 重量百分比。而且，在鎳或鎳合金中，磷等各種微量成分也可以為 0.1 重量百分比左右以下。內部電極層 3 之厚度是對應用途等而適當地決定，通常是 0.1 微米至 3 微米，較佳是 0.2 微米至 2.0 微米左右。

外部電極層 4 所含有之導電材料，並未特別限定，在本發明中也可以使用便宜的鎳、銅及前述物質之合金。外部電極 4 的厚度是對應用途而適當地決定，通常是 10 微米至 50 微米左右。

使用有本發明之介電質瓷器組合物的層積陶瓷電容器，與習知層積陶瓷電容器相同，藉由使用膏狀之通常印刷法或層壓法，以製作綠色晶片，燒結前述物質後，再以印刷或轉寫燒結而製造得到外部電極。以下，對製造方法進行具體的說明。

首先，準備介電質層用膏所含之介電質瓷器組合物粉末，再將前述粉末予以塗料化，以調整為介電質層用膏。

介電質層用膏也可以為由介電質瓷器組合物粉末與有機賦形藥混練而成的有機系塗料，也可以為水系塗料。

介電質瓷器組合物粉末除了可以使用上述氧化物或上述氧化物之混合物、複合氧化物之外，也可以使用其他藉由燒結方式由上述氧化物或複合氧化物所構成之各種化合物。例如：從碳酸鹽、草酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物、有機金屬化合物等中適當選擇所需混合而得之粉末。介電質瓷器組合物粉末中之各化合物的含量也可以決定燒結後之

上述介電質瓷器組合物的組成。在塗料化前之狀態，介電質瓷器組合物粉末的粒徑通常為 0.1 微米至 1 微米左右。

有機賦形藥係為膠合劑溶解於有機溶劑中的物質。有機賦形藥所使用之膠合劑，並未特別限定，可以適當地選擇乙基纖維素、聚乙烯丁縮醛等通常的各種膠合劑。而且，所使用之有機溶劑，並未特別限定，可以對應所利用之印刷法或層壓法，而適當地選擇松油醇、丁基二甘醇、丙酮、甲苯等各種有機溶劑。

而且，介電質層用膏為水系塗料之際，以水溶性的膠合劑或分散劑等作為可溶於水的水系賦形藥，再與介電質原料進行混練。水系賦形藥所使用之水溶性膠合劑，並未特別限定，例如是使用聚乙烯醇、纖維素或水溶性壓克力樹脂。

內部電極層用膏係由上述各種導電性金屬或合金所構成之導電材料或燒結後由上述導電材料所形成之各種氧化物、有機金屬化合物、樹脂酸鹽等，與上述有機賦形藥混練調製而成。

外部電極用膏也可以用與上述內部電極層用膏相同的方式調製而得。

上述各膏中的有機賦形藥含量，並未特別限制，通常的含量例如是膠合劑為 1 重量百分比至 5 重量百分比左右，溶劑為 10 重量百分比至 50 重量百分比左右。而且，在各膏中，也可以對應必要之情形，而含有選自於各種分散劑、可塑劑、介電質、絕緣體等添加物。此類添加物之

總含量較佳是 10 重量百分比以下。

使用印刷法之際，將介電質層用膏及內部電極層用膏層積印刷於聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）等基板上，切斷成既定形狀之後，從基板剝離而得綠色晶片。

而且，使用層壓法時，使用介電質層用膏以形成綠色薄板，再於此綠色薄板上印刷內部電極層用膏後，層積前述薄板而得到綠色晶片。

在燒結前，對綠色晶片施加脫膠合劑處理。脫膠合劑處理是對應內部電極層膏中之導電材料種類而作適合的決定。設導電材料使用鎳或鎳合金等賤金屬時，脫膠合劑氣氛中之氧分壓較佳是 $10^{-4.5}$ 帕 (Pa) 至 10^6 帕。設氧分壓不足前述範圍時，會降低脫膠合劑效果。而且，設氧分壓超過前述範圍時，會有內部電極層被氧化的傾向。

而且，除此之外的脫膠合劑條件，昇溫速度較佳是攝氏 5 度/小時至攝氏 300 度/小時，更佳是攝氏 10 度/小時至攝氏 100 度/小時。維持溫度較佳是攝氏 180 度至攝氏 400 度，更佳是攝氏 200 度至攝氏 850 度。溫度維持時間較佳是 0.5 小時至 24 小時，更佳是 2 小時至 20 小時。而且，燒結氣氛較佳是空氣或還原性氣氛，其中還原性氣氛氣體例如是氮與氫的混合氣體加濕而得。

綠色晶片燒結時之氣氛較佳是對應內部電極層用膏中之導電材料的種類，而適當的決定。設導電材料是使用鎳或鎳合金等的賤金屬之際，燒結氣氛中之氧分壓較佳是 10^{-9} 帕至 10^{-4} 帕。設氧分壓不足前述範圍時，內部電

極層會發生異常燒結，甚至中斷。而且，設氧分壓超過前述範圍時，會有內部電極層氧化的傾向。

再者，燒結時之維持溫度，較佳是攝氏 1100 度至攝氏 1400 度，更佳是攝氏 1200 度至攝氏 1300 度。設維持溫度不足前述範圍時，會有細緻化不完全的情形發生。設維持溫度超過前述範圍時，會因內部電極層之異常燒結而發生電極的中斷、因內部電極層構成材料的擴散而發生容量溫度特性的劣化、介電質瓷器組合物的還原。

除此之外的燒結條件，昇溫速度較佳是攝氏 50 度/小時至攝氏 500 度/小時，更佳是攝氏 200 度/小時至攝氏 300 度/小時。溫度維持時間較佳是 0.5 小時至 8 小時，更佳是 1 小時至 3 小時。冷卻速度較佳是攝氏 50 度/小時至攝氏 500 度/小時，更佳是攝氏 200 度/小時至攝氏 300 度/小時。而且，燒結氣氛較佳是還原性氣氛，其中還原性氣氛氣體例如是氮與氫的混合氣體加濕而得。

在還原性氣氛中燒結之情形下，較佳是在電容器元件本體上施加退火處理。退火處理係為用以將介電質層再氧化的處理，藉此可以顯著地增長絕緣電阻壽命，並提高可靠性。

退火處理氣氛中的氧分壓較佳是 10^{-2} 帕以上，更佳是 10^{-2} 帕至 10 帕。設氧分壓不足前述範圍時，會使介電質層的再氧化變得困難，而超過前述範圍時，則會有氧化內部電極層的傾向。

退火處理時的維持溫度較佳是攝氏 1100 度以下，更

佳是攝氏 500 度至攝氏 1100 度。設維持溫度不足前述範圍時，會因介電質層之氧化不完全，而導致絕緣電阻較低且絕緣電阻壽命易變短。另一方面，設維持溫度超過前述範圍時，不僅內部電極層受到氧化而降低容量，甚至內部電極層會與介電質基質反應，而容易有容量溫度特性的劣化、絕緣電阻的降低、絕緣電阻壽命的降低等情形發生。尚且，退火處理也可以由昇溫過程與降溫過程所構成。亦即，退火處理之溫度維持時間也可以為零。此時，維持溫度與最高溫度係為相同的含意。

除此之外的退火處理條件，溫度維持時間較佳是 0 小時至 20 小時，更佳是 2 小時至 10 小時。冷卻速度較佳是攝氏 50 度/小時至攝氏 500 度/小時，更佳是攝氏 100 度/小時至攝氏 300 度/小時。而且，退火處理之氣氛氣體例如是使用加濕的氮氣。

在上述脫膠合劑處理、燒結及退火處理中，雖以將氮氣或混合氣體等加濕為例進行說明，然也可以改用例如是潤濕劑等。此時，水溫較佳是攝氏 5 度至攝氏 75 度左右。

脫膠合劑處理、燒結及退火處理，可以連續進行，也可以獨自進行。

在由上述所得之電容器元件本體上，可以施加例如是滾筒研磨或噴沙等的端面研磨，再以印刷及轉寫方式燒結外部電極用膏，而形成外部電極 4。外部電極用膏之燒結條件，例如是在加濕的氮與氫的混合氣體中，以攝氏 600 度至攝氏 800 度左右，燒結 10 分鐘至 1 小時左右。接著，

可以對應必要之情形，於外部電極 4 表面上形成鍍金等覆蓋層。

以上述方式所製造之本發明陶瓷電容器，可以藉由焊接等實際裝設於印刷電路板上、使用於各種電子機器等中。

由於本發明在主成分中含有鎂原子，甚至主成分中之鈣的比率與鎂的比率在既定的範圍內，因此薄層化陶瓷電容器之際，不僅可以降低絕緣電阻不良率，也可以提高比介電率。而且，介電質瓷器組合物藉由上述結構，而降低絕緣電阻不良率的原因已詳細說明如上。可以得知的是，其中一個主要原因是藉由在主成分中添加鎂原子，而提高介電質瓷器組合物的耐還原性。

以上雖以本發明之較佳實施例進行說明，然本發明並不限於上述較佳實施例，只要是不脫離本發明之主旨的範圍內，也可以作各種變化。

例如在上述較佳實施例中，本發明之電子元件係以層積陶瓷電容器為例進行說明，然本發明之電子元件並不限定於層積陶瓷電容器，也可以為具有由上述組成之介電質瓷器組合物所構成的介電質層的任何物質。

實施例：

接著，以更詳細之實施例進一步說明本發明，且本發明不以下述實施例為限。

實施例 1

以溶膠凝膠法合成製作主成分為 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ 所示組成的介電質氧

化物，其中表示組成比的記號 x 、 z 之值係如表 1 及表 2 所示。再者，其他的記號 A 、 B 、 y 係為 $A/B = 0.989$ 至 1.004 ， $y = 0.16$ 。而且，關於處於本發明範圍內的實施例試樣係為 $A/B = 0.995$ 至 1.004 。

而且，相對於主成分為 100 莫爾時，副成分由以氧化錳為 0.4 莫爾、三氧化二釷為 0.3 莫爾、五氧化二釩為 0.04 莫爾、二氧化鎢為 0.08 莫爾、二氧化矽為 0.8 莫爾所構成。於球磨機中濕式粉碎 20 小時，再於攝氏 900 度及 4 小時的條件下，於大氣氣氛中進行預燒結，之後，使用為了裂解的球磨機濕式粉碎 20 小時，而得副成分之添加物。

然後，以球磨機同時濕式粉碎主成分與副成分 19 小時，再乾燥之，即得到表 1 及表 2 所示之試樣編號 1 至 32 的介電質材料。

分別使用前述試樣號碼 1 至 32 的介電質材料，以球磨機混合介電質原料 100 重量單位、壓克力樹脂 5.0 重量單位、苝基丁基鄰苯二甲酸 2.5 重量單位、石油溶劑 6.5 重量單位、丙酮 4.0 重量單位、三氯乙烷 20.5 重量單位及亞甲基二氯 41.5 重量單位，以得到膏化的介電質層用膏。

接著，以三口滾筒混練鎳粒子 44.6 重量單位、松油醇 52 重量單位、乙基纖維素 3 重量單位及苯並三唑 0.4 重量單位，以得到薄膜化的內部電極層用膏。

使用前述所得之膏，藉由下述方法製造出如第 1 圖所示之層積型片式陶瓷電容器 1。

使用所得之介電質層用膏，於聚對苯二甲酸乙二醇酯

薄膜上形成綠色薄板(green sheet)。於前述綠色薄板上印刷內部電極用膏後，從聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜將薄板剝離。接著，層積此類綠色薄板與保護用綠色薄板（未印刷有內部電極層用膏的綠色薄板），再進行壓著，而得到綠色晶片。

接著，將綠色晶片依既定尺寸切斷，再以下述條件進行脫膠合劑處理、燒結及退火處理，而得到層積陶瓷燒結體。脫膠合劑處理的條件是昇溫速度：攝氏 30 度/小時、維持溫度：攝氏 260 度、溫度維持時間：2 小時、氣氛氣體：空氣。燒結條件是昇溫速度攝氏 200 度/小時、溫度維持時間：2 小時、冷卻速度：攝氏 300 度/小時、氣氛氣體：加濕的氮+氫的混合氣體（氧分壓： 10^{-2} 帕）。而且，燒結時的維持溫度如表 1 及表 2 所示。

退火處理的條件是昇溫速度攝氏 200 度/小時、維持溫度：攝氏 1000 度、溫度維持時間：2 小時、冷卻速度：攝氏 300 度/小時、氣氛氣體：加濕的氮氣（氧分壓： 10^{-1} 帕）。而且，燒結及退火處理時的氣氛氣體的加濕係使用水溫為攝氏 5 度至攝氏 75 度的潤濕劑。

接著，以噴沙的方式研磨所得之層積陶瓷燒結體的端面之後，塗佈銦(In)-鎵(Ga)作為外部電極，而得到如第 1 圖所示之層積陶瓷電容器的試樣 1 至 32。

所得之電容器試樣尺寸係為 3.2 毫米(mm)× 1.6 毫米× 0.6 毫米，內部電極層中夾持有介電質層的數量為 4，單層的介電質層厚度（層間厚度）為 3.0 微米，內部電極層

的厚度為 1.2 微米。而且各試樣之介電質層中，查出平均結晶粒徑為 2.5 微米。平均結晶粒徑(R)與前述介電質層厚度(d)之比(R/d)為 0.83。

而且，介電質層厚度之量測方法是先將所得之電容器試樣以垂直於內部電極之面的方式切斷，再以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)照片的方式對前述切面進行拍攝。接著，於掃描式電子顯微鏡照片上，導入垂直於內部電極的線，量測此內部電極與相鄰內部電極間的距離。以此方式進行 20 次，求出所得之量測值的平均，即以此為介電質層的厚度。

再者，介電質粒子平均結晶粒徑的量測方法是從上述所拍攝的掃描式電子顯微鏡照片上，再藉由編碼法及假設介電質粒子之形狀為球形的方式計算得到。掃描式電子顯微鏡的視野為 23 微米 $\times$ 30 微米，每一試樣約有 80 個粒子，計算出個別的粒徑，再以此平均值作為平均結晶粒徑。

所得之各電容器試樣藉由下述方法，進行比介電率及絕緣電阻不良率的量測。

比介電率

於基準溫度攝氏 20 度下，以頻率為 120 赫(Hz)、輸入信號水平（量測電壓）為 1.0 均方根值電壓/微米($V_{rms}/\mu m$)的條件下，以數位電感-電流-電阻（VCR）電表（YHP 公司製的 4274A）對電容器試樣量測靜電容量 C 及介電損失 $\tan \delta$ 。然後，從所得之靜電容量計算出比介電率（無單位）。

比介電率 ε_r 是為了作成小型高介電率電容器的重要特性。在本實施例中，比介電率 ε_r 的值係使用電容器試樣數為 10 個的情形下所量得之值的平均值而算出。比介電率愈大愈佳。結果如表 1 及表 2 所示。

絕緣電阻不良率

使用絕緣電阻計（advanteste 公司製的 R8340A），於攝氏 20 度下，量測於電容器試樣上施加直流電（DC）20 伏特(V) 60 秒之後的絕緣電阻 IR。量測的結果，以絕緣電阻 IR 在 1.0×10^{10} 歐姆(Ω)以下的試樣為不良品，不良品之發生比例以 % 表示。此值越小時，絕緣電阻不良率越低，亦即良品較多。結果如表 1 及表 2 所示。

表 1

試樣號碼		x (鈣量)	z (鎂量)	比介電率	絕緣電阻 不良率	判別	燒結溫度
1	比較例	0.01	0	20020	80	×	1240
2	比較例	0.08	0	14000	80	×	1240
3	比較例	0.005	0.0001	21324	異常顆粒生成	×	1240
4	比較例	0.01	0.0001	19345	80	×	1240
5	實施例	0.0001	0.0005	19567	35	○	1240
6	實施例	0.005	0.0005	19234	30	○	1240
7	實施例	0.01	0.0005	18245	30	○	1240
8	實施例	0.05	0.0005	17651	30	○	1240
9	比較例	0	0.001	19865	異常顆粒生成	×	1240
10	實施例	0.0001	0.001	19002	15	○	1240
11	實施例	0.005	0.001	18700	15	○	1240
12	實施例	0.01	0.001	17029	15	○	1240
13	實施例	0.05	0.001	15671	15	○	1240
14	實施例	0.06	0.001	13233	15	○	1240
15	比較例	0	0.003	17890	異常顆粒生成	×	1260
16	實施例	0.0001	0.003	19007	0	○	1240

17	實施例	0.005	0.003	17533	0	○	1240
18	實施例	0.01	0.003	16090	0	○	1240
19	實施例	0.05	0.003	13245	0	○	1240
20	實施例	0.06	0.003	11903	0	○	1240
21	實施例	0.07	0.003	10090	0	○	1240
22	比較例	0.08	0.003	8900	0	×	1240
23	比較例	0	0.01	15671	異常顆粒生成	×	1300
24	實施例	0.0001	0.01	13430	0	○	1260
25	實施例	0.005	0.01	12200	0	○	1260
26	實施例	0.01	0.01	11231	0	○	1260
27	實施例	0.05	0.01	10590	0	○	1260
28	實施例	0.06	0.01	10050	0	○	1260
29	比較例	0.2	0.01	2231	-	×	1260
30	比較例	0.005	0.012	9879	0	×	1280
31	比較例	0.01	0.012	9007	0	×	1260
32	比較例	0.05	0.012	9598	0	×	1280
33	比較例	0.01	0.015	8500	0	×	1300

其中

相對於 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ (A/B 為 0.989 至 1.004、 $y=0.16$) 100 莫爾，氧化錳為 0.4 莫爾、三氧化二鈮為 0.3 莫爾、五氧化二釩為 0.04 莫爾、二氧化鎢為 0.08 莫爾、二氧化矽為 0.8 莫爾

表中的「-」為無法算出

表 2

試樣號碼		x (鈣量)	z (鎂量)	比介電率	絕緣電阻 不良率	判別	燒結溫度
1	比較例	0.01	0	20020	80	×	1240
4	比較例	0.01	0.0001	19345	80	×	1240
7	實施例	0.01	0.0005	18245	30	○	1240
12	實施例	0.01	0.001	17029	15	○	1240
18	實施例	0.01	0.003	16090	0	○	1240

26	實施例	0.01	0.01	11231	0	○	1260
31	比較例	0.01	0.012	9007	0	×	1260
33	比較例	0.01	0.015	8500	0	×	1300

其中

相對於 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ (A/B 為 0.989 至 1.004、 $y=0.16$) 100 莫爾，氧化錳為 0.4 莫爾、三氧化二釷為 0.3 莫爾、五氧化二釩為 0.04 莫爾、二氧化鎢為 0.08 莫爾、二氧化矽為 0.8 莫爾

評價 1

在表 1 中顯示出，對表示主成分之組成式 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ (A/B 為 0.989 至 1.004、 $y=0.16$) 而言，改變 x 值（即為鈣量）及 z 值（即為鎂量）之試樣 1 至 33 的組成比、燒結溫度、比介電率及絕緣電阻不良率。而且，請參照表 1 所示，對各試樣而言，比介電率為 10000 以上且絕緣電阻不良率不足 50% 的試樣以 ○ 表示，除此之外的試樣以 × 表示。

而且，第 2 圖係繪示 z 值為 0.003 的試樣 15 至 22 的 x 值與比介電率的關係。

對 z 值分別為 0.0005、0.001、0.003、0.01 之實施例及比較例的試樣 5 至 29 而言， x 值係在 0.0001 至 0.007 的範圍內之際，試樣可以得到絕緣電阻不良率為 0% 至 35%、比介電率為 10000 以上的良好結果。再者，由第 2 圖可知，表示鎂量的 z 值為定值的情形下，會有表示鈣量的 x 值增加，而比介電率降低的關係。

另一方面，對於 x 值為 0 的比較例試樣 9、15、23 而言，燒結時會有介電質層之異常顆粒成長，而 x 值為 0.08、0.2 的試樣 22、29 則為比介電率不足 10000 的情形。

由此結果可以確認，設 z 值為 $0.0005 \leq z \leq 0.01$ ， x 值為 $0.0001 \leq x \leq 0.07$ ，較佳為 $0.0001 \leq x \leq 0.05$ 之際，可降低絕緣電阻不良率並具有較高的比介電率。

z 值為 0 或 0.0001 的比較例試樣 1 至 4，不管 x 值為何，仍會有絕緣電阻不良率高於 80%，甚至燒結時有介電質層之異常顆粒成長的情形發生。由此結果可以確認， z 值較理想為 0.0005 以上。

z 值為 0.012 或 0.015 的比較例試樣 30 至 33，不管 x 值為何，仍會有比介電率不足 10000 的情形發生。由此結果可以確認， z 值較理想為 0.01 以下。

評價 2

表 2 所示為表示鈣量之 x 值為定值 0.001 的試樣組成比、燒結溫度、比介電率及絕緣電阻不良率。而且在第 3 圖及第 4 圖中，係針對 x 值為定值 0.001 的試樣，繪示 z 值與比介電率之關係（第 3 圖）以及 z 值與絕緣電阻不良率的關係（第 4 圖）。

設表示鈣量的 x 值為定值之際，增加表示鎂量的 z 值，如第 3 圖所示，會降低比介電率，另一方面，對絕緣電阻不良率而言，如同第 4 圖所示，確認有助於改善。再者，如表 2 所示， z 值為 0.0005 至 0.01 的實施例試樣，比介電率、絕緣電阻不良率皆有良好的結果。 z 值為 0 或

0.0001 的比較例試樣 1、4，會有絕緣電阻不良率增高至 80 % 的情形，而 z 值為 0.012 或 0.015 的比較例試樣 31、33，則會有比介電率為 10000 以下的情形。由此結果確認， z 值係為 $0.0005 \leq z \leq 0.01$ ，較佳為 $0.003 \leq z \leq 0.01$ 之情形下，可降低絕緣電阻不良率並具有較高的比介電率。

實施例 2

除了副成分未添加諸如二氧化鎢的鎢的氧化物之外，其餘與實施例 1 相同，製作如表 3 所示之試樣號碼 34 至 41 的電容器試樣。同樣地，量測前述試樣的比介電率及絕緣電阻不良率。

表 3

試樣號碼		x (鈣量)	z (鎂量)	比介電率	絕緣電阻不良率	判別	燒結溫度
34	比較例	0	0.003	17950	異常顆粒生成	×	1260
35	比較例	0.0001	0.003	19113	0	○	1240
36	實施例	0.005	0.003	17654	0	○	1240
37	實施例	0.01	0.003	16293	0	○	1240
38	實施例	0.05	0.003	13378	0	○	1240
39	實施例	0.06	0.003	12005	0	○	1240
40	比較例	0.07	0.003	10145	0	○	1240
41	比較例	0.08	0.003	9003	0	×	1240

其中

相對於 $\{\{\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\}\text{O}\}_A\{\text{Ti}_{(1-y-z)}\text{Zr}_y\text{Mg}_z\}_B\text{O}_2$ (A/B 為 0.989 至 1.004、 $y=0.16$) 100 莫爾，氧化錳為 0.4 莫爾、三氧化二釧為 0.3 莫爾、五氧化二釧為 0.04 莫爾、二氧化矽為 0.8 莫爾

評價 3

在表 3 中，係表示實施例 2 中所製作之電容器試樣 34 至 41 的組成比、燒結溫度、比介電率及絕緣電阻不良率。再者，同樣的請參照表 1 所示，對各試樣而言，比介電率為 10000 以上且絕緣電阻不良率不足 50% 的試樣以 ○ 表示，除此之外的試樣以 × 表示。而且對實施例 2 之各試樣而言，z 值（即鎂量）為定值，僅變化 x 值（即鈣量）。

由表 3 可知，副成分中未含有鎢的氧化物的實施例試樣 35 至 40，x 值分別在 0.0001 至 0.007 的範圍內時，可以得到絕緣電阻不良率為 0%、比介電率為 10000 以上的好結果。

另一方面，對 x 值為 0 的比較例試樣 34 而言，燒結時介電質層會有異常顆粒生長。而 x 值為 0.08 的試樣 41，則是比介電率不足 10000。

藉此結果可知，在未含有鎢的氧化物之情形下，薄層化介電質層之際，確認可以達到所謂之降低絕緣電阻不良率並提高比介電率的本發明目的。

表 4

x(鈣量)	z(鎂量)	二氧化鎢 0.08 莫爾		無二氧化鎢	
		試樣號碼	比介電率	試樣號碼	比介電率
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

評價 4

表 4 係顯示含有鎢的氧化物之試樣 16 至 21 及未含有鎢的氧化物之試樣 35 至 40 的 x 值、z 值及比介電率。

由表 4 可知，含有鎢的氧化物或未含有鎢的氧化物之情形下，對比介電率而言，具有同樣的結果。但是，含有鎢的氧化物之試樣 16 至 21，絕緣電阻壽命（高溫負荷壽命）為 12 小時，而未含有鎢的氧化物之試樣 35 至 40，絕緣電阻壽命則減為 10 小時。由此可知，未含有鎢的氧化物之情形時，絕緣電阻壽命會縮短。

而且絕緣電阻壽命（高溫負荷壽命）在薄層化介電質層之際，係為特別重要的因素。絕緣電阻壽命（高溫負荷壽命）的量測方法，係為在攝氏 180 度下，將電容器試樣維持在施加 20 伏特/微米的直流電壓的狀態下進行量測。於本實施例中，從開始施加直流電壓起至電阻值大幅滑落為止的時間壽命，係定義為絕緣電阻壽命。如此對 10 個電容器試樣進行前述測試，以前述結果的平均值為壽命時間。

由此結果可以確認，在未含有鎢的氧化物之情形下，即可達成本發明之目的。然為了提高絕緣電阻壽命（高溫負荷壽命）並得到更佳可靠性的層積陶瓷電容器，較佳是副成分中含有鎢的氧化物。

由本實施例所示，薄層化介電質層至 4.5 微米、甚至是 3.0 微米以下之際，可以藉由在主成分中含有鎂原子，並使鈣的比率與鎂的比率落於上述既定的範圍內，即確認可得到絕緣電阻不良率較低且比介電率較高的層積陶瓷電

容 器 。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係繪示本發明一較佳實施例之層積陶瓷電容器的剖面圖。

第 2 圖係繪示主成分中鈣含量與比介電率之間的關係圖。

第 3 圖係繪示主成分中鎂含量與比介電率之間的關係圖。

第 4 圖係繪示主成分中鈣含量與絕緣電阻不良率之間的關係圖。

【主要元件符號說明】

1～層積陶瓷電容器；

2～介電質層；

3～內部電極層；

4～外部電極；

10～元件本體。

五、中文發明摘要：

一種介電質瓷器組合物，具有在薄層化層積陶瓷電容器之際，抑制而降低絕緣電阻不良率並具有較高的比介電率。此介電質瓷器組合物中主成分係為組成式 $\{\{Ba_{(1-x)}Ca_x\}O\}_A\{Ti_{(1-y-z)}Zr_yMg_z\}_BO_2$ ，副成分是含有錳的氧化物、鈮的氧化物、釩的氧化物、矽的氧化物。在組成式中，A、B 為 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$ ，x 為 $0.0001 \leq x \leq 0.07$ 、較佳為 $0.001 \leq x \leq 0.05$ ，y 為 $0.1 \leq y \leq 0.3$ ，z 為 $0.0005 \leq z \leq 0.01$ 、較佳為 $0.003 \leq z \leq 0.01$ 。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種介電質瓷器組合物，其特徵在於包括：

主成分為組成式 $\{\{Ba_{(1-x)}Ca_x\}O\}_A\{Ti_{(1-y-z)}Zr_yMg_z\}_BO_2$
 (其中 A 、 B 、 x 、 y 、 z 係為 $0.995 \leq A/B \leq 1.020$ 、 $0.0001 \leq x \leq 0.07$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.01$)；以及

副成分為氧化錳等之錳的氧化物、三氧化二鉍等之鉍的氧化物、五氧化二釩等之釩的氧化物、二氧化矽等之矽的氧化物，其中相對於主成分為 100 莫爾時，氧化錳換算為 0.03 莫爾至 1.7 莫爾、三氧化二鉍換算為 0.05 莫爾至 0.5 莫爾、五氧化二釩換算為 0.007 莫爾至 0.4 莫爾、二氧化矽換算為 0 莫爾至 0.5 莫爾。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電質瓷器組合物，其中該副成分更包括二氧化鎢等之鎢的氧化物，其中相對於主成分為 100 莫爾時，二氧化鎢換算為 0.005 莫爾至 0.3 莫爾。

3. 一種電子元件，具有介電質層，且該介電質層係由如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的介電質瓷器組合物所構成。

4. 一種層積陶瓷電容器，包括：

介電質層，由如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的介電質瓷器組合物所構成；以及

電容器主體，由該介電質層與內部電極層交替層積而成。

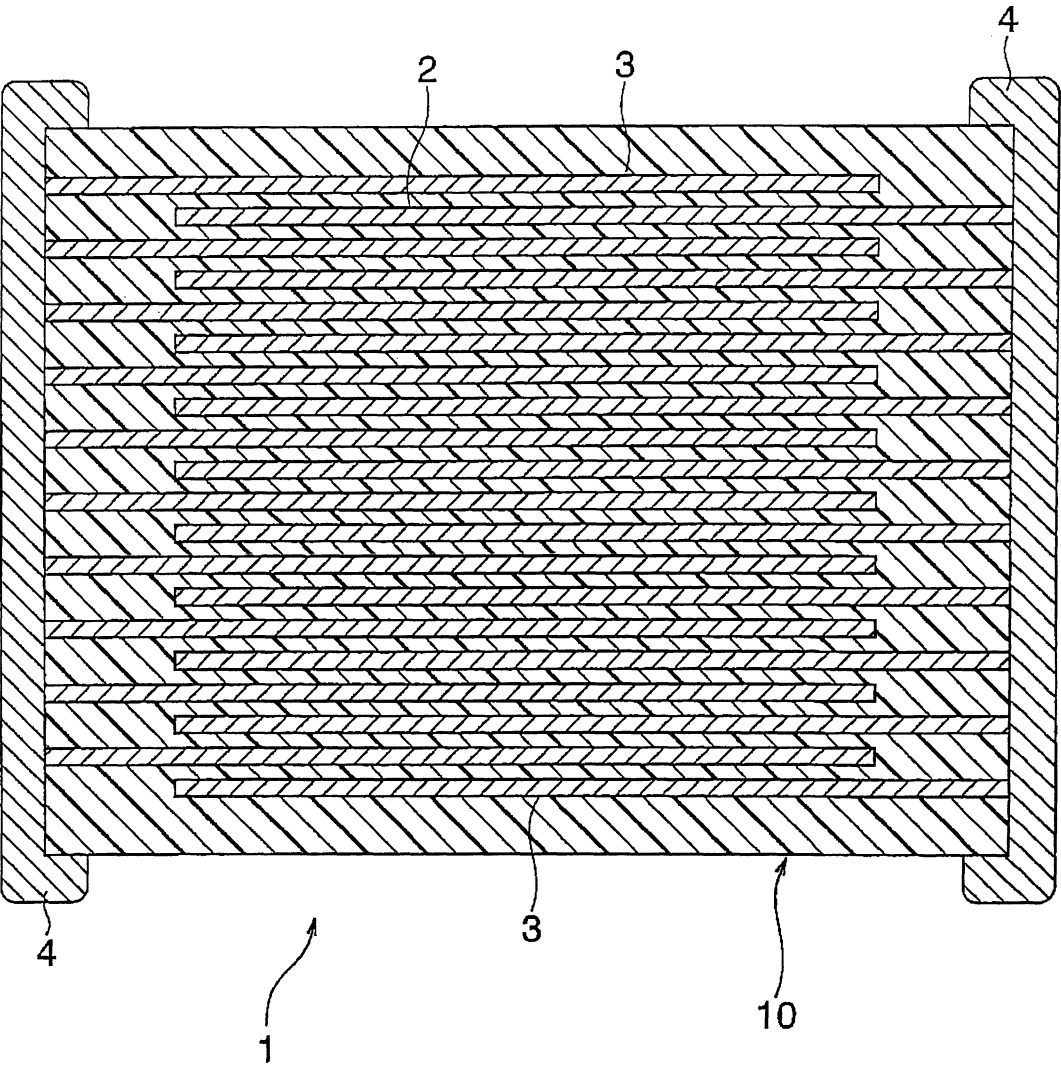
5. 如申請專利範圍第 4 項所述的層積陶瓷電容器，

其中該內部電極層含有導電材料，導電材料為鎳或鎳合金。

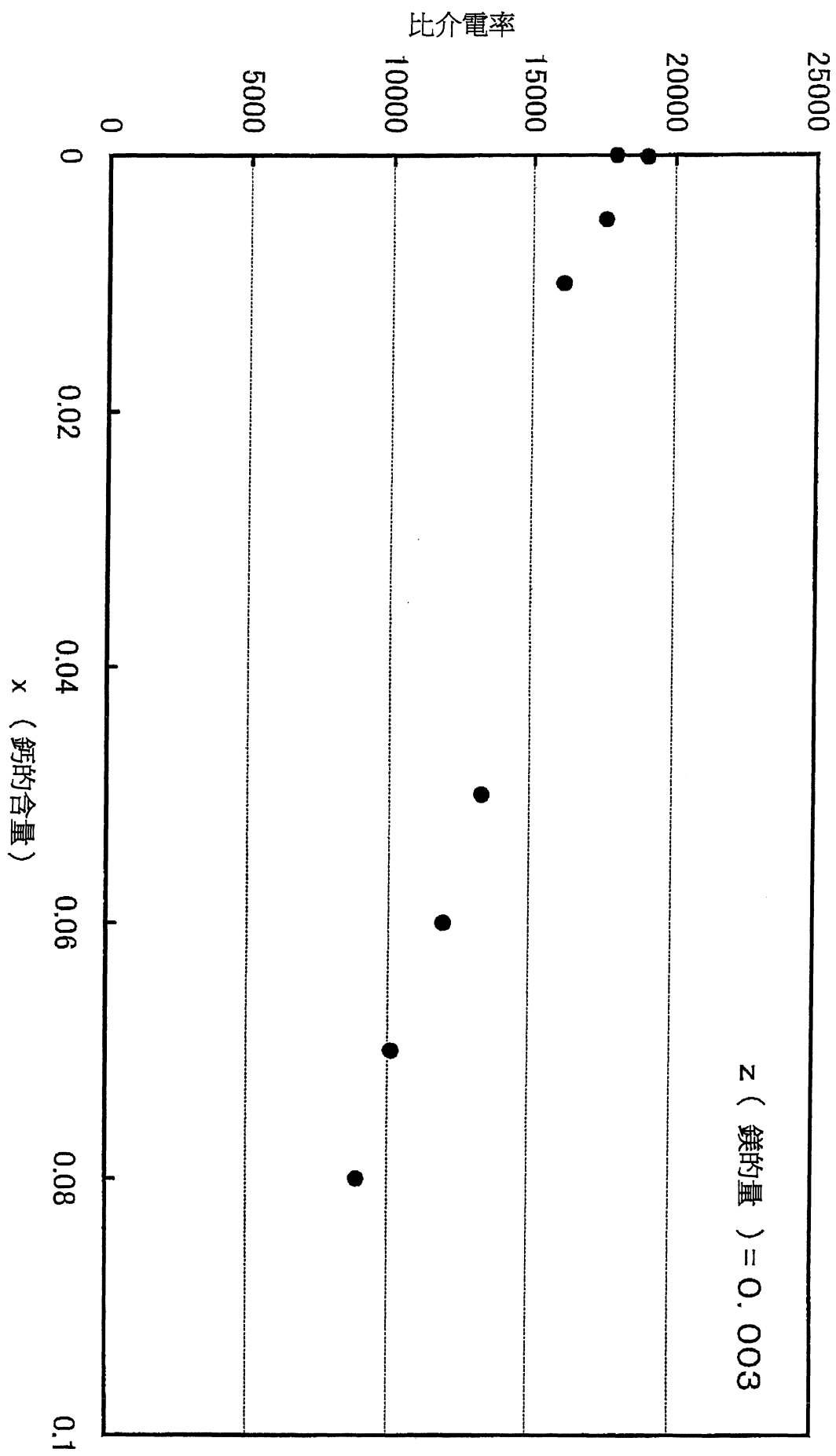
6. 如申請專利範圍第 5 項所述的層積陶瓷電容器，其中該介電質層之層積數為 50 以上。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的層積陶瓷電容器，其中該介電質層之厚度為 4.5 微米以下。

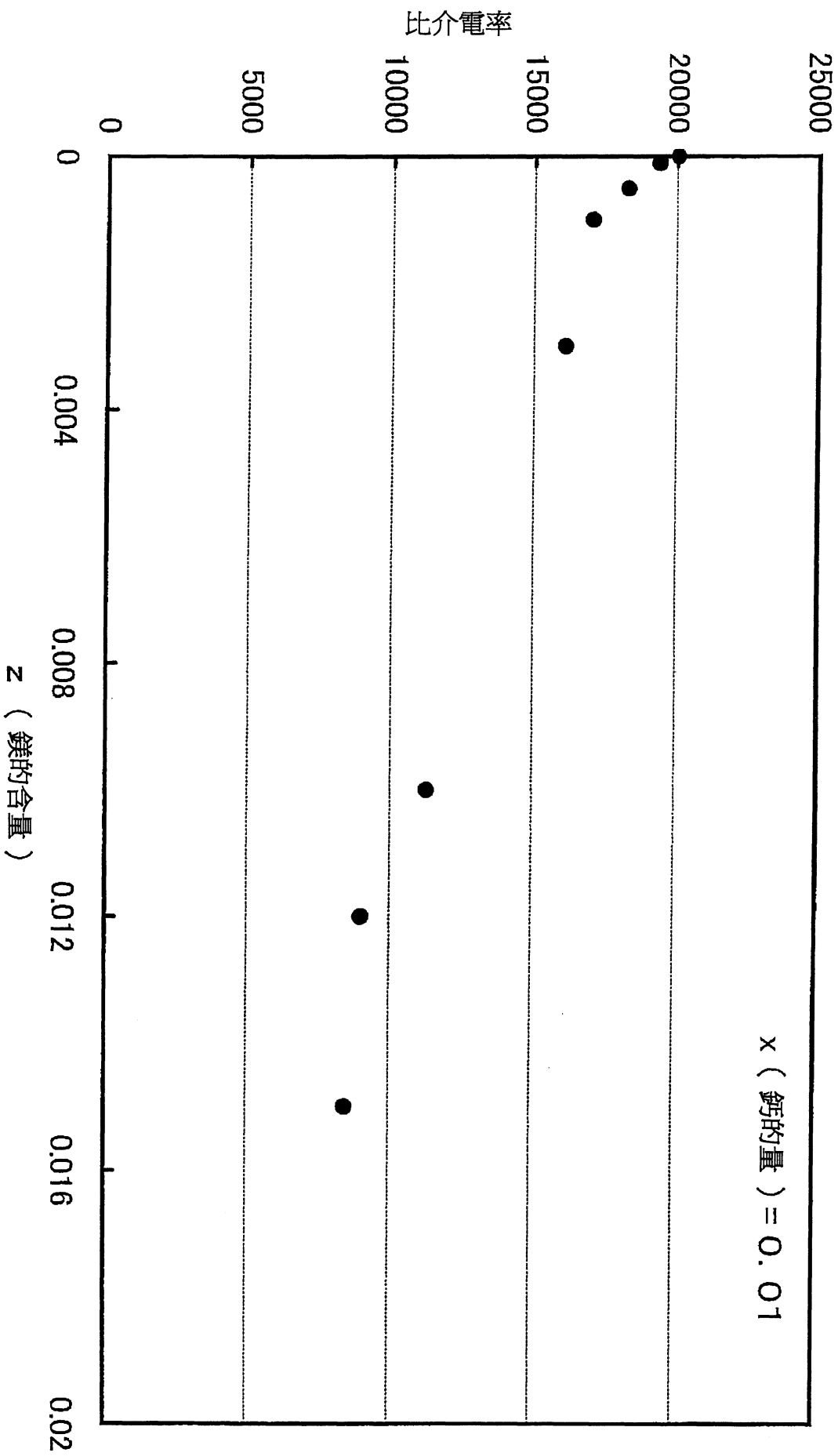
8. 如申請專利範圍第 7 項所述的層積陶瓷電容器，其中構成該介電質層之介電質粒子之平均結晶粒徑(R)與該介電質層之厚度(d)之比(R/d)是 $0.5 < R/d < 3$ 。



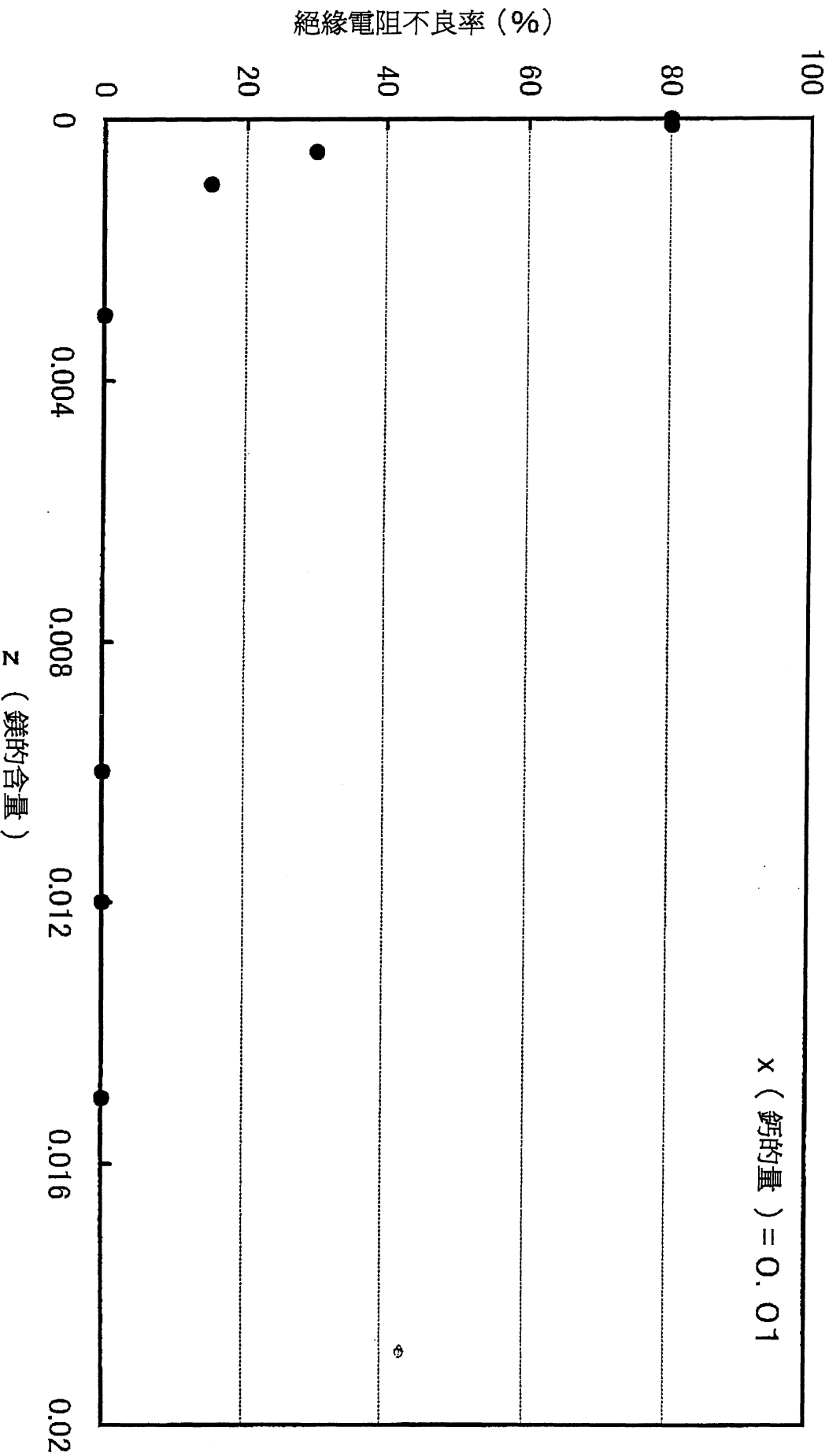
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1～層積陶瓷電容器；

2～介電質層；

3～內部電極層；

4～外部電極；

10～元件本體。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無