

公告本發明專利分割說明書

(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：93137854 (原90104899分割)

※申請日期：90.3.2

※IPC 分類：

C04B 35/468

H01G 4/30

原申請案號：090104899

一、發明名稱：(中文/英文)

鈦酸鋇及其製造方法、介電陶瓷及陶瓷電子元件

BARIUM TITANATE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR,
DIELECTRIC CERAMIC, AND CERAMIC ELECTRONIC
COMPONENT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商村田製作所股份有限公司

MURATA MANUFACTURING CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

村田 充弘

MICHIHIRO MURATA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 號

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

三好 利幸

TOSHIYUKI MIYOSHI

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；2000年03月02日；特願2000-057078

2. 日本；2001年01月24日；特願2001-015461

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】

本發明係有關於一種具有鈣鈦礦結構及鈦酸鋇的氧化物及其製造方法，介電陶瓷和陶瓷電子元件。

【先前技術】

具鈣鈦礦結構的氧化物(如鈦酸鋇)已用作為電子元件(如電容器)之介電材料。近來，要求具有鈣鈦礦結構的氧化物必須是粒徑較小的粉末。

例如，在單塊陶瓷電容器中，曾嘗試藉由降低介電陶瓷層的厚度來小型化和提高電容量，而為該目的，需要使用具有鈣鈦礦結構的氧化物，例如，不僅具有高介電常數，而且具有小粒徑的鈦酸鋇。至今為止，已經用濕法，如水解法和水熱合成法，製造粒徑為0.2微米或更小的鈦酸鋇。

但是，在習用濕法合成的鈦酸鋇中，存在著顆粒中含0.2-3重量%OH基團的問題，儘管粒徑較小，但是晶系仍是立方晶系或四方晶系，晶格中a軸與c軸之比(即c/a軸之比(x))很小不能滿足式 $x \geq 1 + (k-1) \times 0.3$ 關係所表示之(其中k代表c/a軸之比的理論值，而在鈦酸鋇中， $k=1.011$ ， $x \geq 1.0033$)，因此電容器材料不能顯現足夠的鐵電性。

為了解決上述問題，迄目前為止，曾嘗試對合成的鈦酸鋇進行再加熱以除去OH基團以製造具有大c/a軸比並顯現足夠鐵電性的鈦酸鋇。

但是，由於在有OH基團存在的位置產生空穴並且在再加熱過程中鈦酸鋇顆粒發生生長，因此遭遇難以製造粒徑小

至0.2微米或更小的鈦酸鋇的問題。同時，在使用這種鈦酸鋇的疊層陶瓷電子元件(例如單塊陶瓷電容器)中，當其介電陶瓷層的厚度降至數微米或更小時，還會遭遇短路和其它可靠性下降的問題。

【發明內容】

因此，本發明的目的是提供一種製造具有鈣鈦礦結構的氧化物，例如，鈦酸鋇的製造方法，該氧化物具有小的粒徑、具有很少量的OH基團、具有大的c/a軸之比並呈現足夠的鐵電性；以及提供一種用上述製造方法製成的具有鈣鈦礦結構的氧化物(例如鈦酸鋇)，利用這種氧化物製成的粉末製成的介電陶瓷以及使用這種介電陶瓷製成的疊層陶瓷電子元件。

本發明具有鈣鈦礦結構的氧化物的製造方法包括下列步驟：製備比表面積為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高的金屬氧化物粉末並製備金屬碳酸鹽粉末，將該金屬氧化物粉末與該金屬碳酸鹽粉末混合在一起，並在 $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 或更小的氧氣分壓下熱處理所得粉末混合物。

在所述方法中可分別使用至少兩種金屬氧化物粉末和金屬碳酸鹽粉末。

本發明亦係有關於一種具有鈣鈦礦結構的氧化物。這種氧化物較佳是粒徑為0.03-0.2微米並且晶格中OH基團之量可小於0.2重量%的粉末。

該氧化物晶格中用x表示的c/a軸之比的測定值與該氧化物用k表示的c/a軸之比的理論值較佳成為滿足式 $x \geq 1 + (k-1)$

×0.3所表示條件的關係。

上述具有鈣鈦礦結構的氧化物可利用例如上述製造方法有利地合成。

本發明具有鈣鈦礦結構的氧化物的製造方法係用於鈦酸鋇的製造方法。

用於製造鈦酸鋇的特定方法包括下列步驟：製備比表面積為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高的 TiO_2 粉末，並製備 BaCO_3 粉末，將氧化鈦粉末與碳酸鋇粉末混合在一起，以及熱處理所得粉末混合物。

在上述熱處理步驟在氧氣分壓為 $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 或更小但超過 $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ 下進行之情形時，可採用在 $700\text{-}1100^\circ\text{C}$ 範圍內之熱處理溫度；在上述熱處理步驟在氧氣分壓為 $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ 或更小下進行之情形時，可採用在 $600\text{-}1100^\circ\text{C}$ 範圍內之熱處理溫度。

本發明亦有關於鈦酸鋇。這種鈦酸鋇較佳是粒徑為 $0.03\text{-}0.2$ 微米的粉末，並且晶格中OH基團的量可小於 0.2 重量。

這種鈦酸鋇的 c/a 軸之比較佳為 1.0033 或更高。

上述鈦酸鋇可用例如上述製造方法有利地合成。

本發明亦有關於一種介電陶瓷，它是由具有鈣鈦礦結構的氧化物或鈦酸鋇製得的上述粉末進行燒製而製成。

本發明亦有關於一種陶瓷電子元件，它包括上述介電陶瓷和相互面對中間隔以該介電陶瓷的電極。

本發明亦有關於一種疊層陶瓷電子元件，它包括由許多

疊合的介電陶瓷層和沿該介電陶瓷層之間的特定界面形成的內導體組成的層疊物。本文中，上述介電陶瓷層是由本發明介電陶瓷製成。

在本發明疊層陶瓷電子元件中，該介電陶瓷層可由粒徑為0.03-0.1微米、由具鈣鈦礦結構的氧化物或鈦酸鋇製成的粉末燒製而成的介電陶瓷製成。且介電陶瓷層的厚度較佳為1微米或更小。

在上述疊層陶瓷電子元件的一個具體實例中，進一步在上述層疊物端面提供相互以不同位置配置的多個外電極，並形成多個內導體，其端緣在疊層物的端面曝露以便分別與外電極中的一個電氣相連。此一疊層陶瓷電子元件的構型可適用於，例如，單塊陶瓷電容器。

【實施方式】

圖1是作為本發明疊層陶瓷電子元件的一個實例的單塊陶瓷電容器1的剖面圖。

單塊陶瓷電容器1係由疊層物3所提供，該疊層物包括許多疊合的介電陶瓷層2和分別在疊層物3的第一端面4和第二端面5上形成的第一外電極6和第二外電極7。

第一內電極8和第二內電極9交替地排列在疊層物3中作為內導體。第一內電極8沿介電陶瓷層2之間的許多特定界面形成，其每個邊緣在第一端面4露出以便與第一外電極6電氣相連。第二內電極9沿介電陶瓷層2之間的許多特定界面形成，其每個邊緣在第二端面5露出以便與第二外電極7電氣相連。

如有必要，外電極6和7可分別塗覆由鎳、銅、鎳-銅合金等製成的第一電鍍層10和11，並可分別在第一電鍍層10和11上形成由焊劑、錫等形成的第二電鍍層12和13。

在上述單塊陶瓷電容器1中，疊層物3帶有介電陶瓷層2，該介電陶瓷層是由本發明鈣鈦礦結構的氧化物製成的粉末燒製得到的介電陶瓷構成。下面將詳細說明該具有鈣鈦礦結構的氧化物。

為便形成內電極8和9，例如可使用主要含鎳的導電膠。

例如外電極6和7可藉由塗覆含 B_2O_3 - Li_2O - SiO_2 - BaO 玻璃料的銀膠並在還元氣氛中焙燒該銀膠等步驟而製成。

用作內電極8和9以及外電極6和7的材料不具體限於上述材料。例如，外電極6和7可由與形成內電極8和9的相同的材料製成。

根據本發明，具有鈣鈦礦結構的氧化物可藉由混合至少一種比表面積為 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 或更高的金屬氧化物和至少一種金屬碳酸鹽粉末，隨後在 $2\times 10^3\text{ Pa}$ 或更低的氧分壓下熱處理所得的混合粉末等步驟而製成。

如上所述，藉由在熱處理過程中降低氧氣的分壓，作為基本材料之金屬碳酸鹽即會在低溫下發生分解，從而合成高反應性的氧化物。所得高反應性氧化物與預先加入的金屬氧化物反應，形成具有鈣鈦礦結構的氧化物。在此一反應中，與熱解法和水熱合成法不同，OH基團並不參與反應過程。因此，合成後晶格中存在的OH基團僅限於作為基本材料的金屬碳酸鹽和金屬氧化物中所含的OH基團，從而OH

基團的量可控制在0.2重量%或更低。

上述OH基團的量是藉合成後試樣根據在150°C或更高溫度下加熱失重的熱重量分析測定。

為了藉由較低溫度的熱處理產生具有鈣鈦礦結構的小粒徑氧化物，較佳在 2×10^3 Pa或更低，更佳在 2×10^2 Pa或更低的氧氣分壓下進行熱處理。氧氣分壓超過 2×10^3 Pa時，製得的具有鈣鈦礦結構的氧化物的粒徑會增大，故非較佳的。

為了產生具有鈣鈦礦結構的小粒徑氧化物，較佳使用具比表面積為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高，更佳 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高的金屬氧化物作為基本材料。當金屬氧化物的比表面積小於 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 時，金屬氧化物的反應性即不夠。因此，在合成具有鈣鈦礦結構的目標氧化物時，或許需要較高的熱處理溫度且合成的具有鈣鈦礦結構的氧化物的粒徑會增加，故非較佳的。

由於金屬碳酸鹽的分解溫度隨金屬碳酸鹽的種類不同而不同，因此金屬碳酸鹽和金屬氧化物的混合方式，或者熱處理的氧氣分壓，溫度和時間並無特別的限制。熱處理溫度和時間之最佳條件最佳係根據低氧氣分壓下的熱分析等預先決定。

例如，在使用 TiO_2 和 BaCO_3 合成鈦酸鋇的情況下，當氧氣的分壓為 2×10^3 Pa或更低但超過 2×10^2 Pa並且熱處理的溫度低於700°C時，或者當氧氣的分壓為 2×10^2 Pa或更低並且熱處理的溫度低於600°C時，鈦酸鋇的合成反應不會充分地進行並且c/a軸之比不會提高。另一方面，當在上述任何一種氧氣分壓下熱處理的溫度超過1,100°C時，在合成的鈦酸鋇

中會發生顆粒生長和顆粒相互燒結，從而增加了粒徑。

因此，當氧氣分壓為 2×10^3 Pa或更低但超過 2×10^2 Pa時，熱處理的溫度較佳在700-1,100°C之間，而當氧氣的分壓為 2×10^2 Pa或更低時，熱處理的溫度較佳在600-1,100°C之間。

當在相同的金屬氧化物粉末粒徑和氧氣分壓條件下進行熱處理時，隨著熱處理溫度增加，製得的具有鈣鈦礦結構的氧化物的粒徑會跟著增大，儘管c/a軸之比會進一步增加。

根據上述本發明的製造方法，可製得具有鈣鈦礦結構並且粒徑為0.03-0.2微米的氧化物粉末。

根據本發明的製造方法，可製得晶格中OH基團之量少於0.2重量%的具鈣鈦礦結構的氧化物。當具有鈣鈦礦結構的氧化物的晶格中OH基團的量為0.2重量%或更高時，作為介電陶瓷使用需要進一步熱處理，否則用這種氧化物製得的電子元件中會發生短路或其它可靠性下降。

在用本發明製造方法製得的具鈣鈦礦結構的氧化物中，用x表示的該氧化物晶格中c/a軸之比的測量值及用k表示的該氧化物的c/a軸之比的理論值可成為滿足式 $x \geq 1 + (k-1) \times 0.3$ 表示的條件的關係。特定言之，在鈦酸鋇中c/a軸之比可為1.0033或更高。當由於缺乏作為電子元件的鐵電性，氧化物不能滿足上述公式表示的條件，或者鈦酸鋇中c/a軸之比小於1.0033時，需要進一步熱處理以提高c/a軸之比，從而發生顆粒的生長。

本發明具有鈣鈦礦結構的氧化物不限於其中金屬碳酸鹽中所含金屬原子(A)與金屬氧化中所含金屬原子(B)之比(即

原子比A/B)為1的氧化物。根據所需的用途，具有鈣鈦礦結構的氧化物可具有不同的原子比A/B，例如0.95-1.05。特定言之，此一原子比A/B較佳在1.000-1.035範圍內，以製得具非還原性並具有鈣鈦礦結構的氧化物。

上述具有鈣鈦礦結構的氧化物粉末燒製而成的介電陶瓷可以是根據所需性能在上述具有鈣鈦礦結構的氧化物中加入鈣、稀土元素、添加劑(如Zr、Mn、Mg、Si、Gd、Dy、Ho和Er)或者由Mg、Mn和Si組成的燒結促進劑而製成的介電陶瓷。

在上面說明中，係使用TiO₂和BaCO₃合成的鈦酸鋇作為本發明具有鈣鈦礦結構的氧化物的一個例子，儘管本發明適用於使用其它金屬氧化物和碳酸鹽的組合來合成具有鈣鈦礦結構的氧化物，如鈦酸鈣、鈦酸鋇、鈦酸鉛和鋇酸鉛，以及適用於合成其混合物和固體溶液。

下面將利用根據使用TiO₂和BaCO₃合成的鈦酸鋇的具體實例的特定實施例說明本發明。

實例1

製備BaCO₃粉末和比表面積為30 m²/g的TiO₂粉末作為原料。

稱取這些原料使得以莫耳計的Ba/Ti之比為1.00，並濕混之。

使所得混合物經歷蒸發及乾燥步驟，隨後在批式爐中在分別控制在1×10² Pa、1×10³ Pa、1×10⁴ Pa和大氣壓即以氧氣分壓該分別為2×10¹ Pa、2×10² Pa、2×10³ Pa和2×10⁴ Pa

的壓力及800°C下熱處理5小時，製得鈦酸鋇粉末。

關於所得鈦酸鋇粉末，使用電子顯微鏡觀測其粒徑，用熱重量分析法測定OH基團的量，用x-射線衍射分析法和Rietveld分析測定c/a軸之比。結果和總評價結果列於表1。

表 1

試樣	TiO ₂ 比表面積(m ² /g)	氧分壓(Pa)	熱處理溫度(°C)	粒徑(nm)	OH基團量(重量%)	c/a軸之比	評價
1	30	2×10 ¹	800	53	0.05	1.005	○
2		2×10 ²		54	0.06	1.005	○
3		2×10 ³		65	0.08	1.006	○
4		2×10 ⁴		210	0.08	1.009	×

如表1所示，分別在2×10¹ Pa、2×10² Pa和2×10³ Pa氧分壓下進行熱處理的試樣1-3表明可製得粒徑為0.03-0.2微米，OH含量小於0.2重量%並且c/a軸之比為1.0033或更高的鈦酸鋇粉末。

另一方面，在氧氣分壓為2×10⁴ Pa(超過2×10³ Pa)下進行熱處理的試樣4表明顆粒生長至粒徑超過0.2微米。

實施例2

製備BaCO₃粉末和比表面積分別為5 m²/g、10 m²/g、15 m²/g、20 m²/g和30 m²/g的TiO₂粉末作為原料。

稱取這些原料使得以莫耳計的Ba/Ti之比為1.00，並濕混之。

使所得混合物經歷蒸發及乾燥步驟，隨後在批式爐中在壓力控制在1×10³ Pa，即以氧氣分壓言之為2×10² Pa及溫度為800°C下熱處理5小時，製得鈦酸鋇粉末。

關於所得鈦酸鋇粉末，使用類似實施例1的方式測定粒

徑，OH基團的量，和c/a軸之比。結果和總評價結果列於表2。

表2

試樣	TiO ₂ 比表面積(m ² /g)	氧分壓(Pa)	熱處理溫度(°C)	粒徑(nm)	OH基團量(重量%)	c/a軸之比	評價
5	5	2×10 ²	800	361	0.06	1.009	×
6	10			181	0.06	1.008	○
7	15			121	0.05	1.007	○
8	20			90	0.05	1.006	○
9	30			54	0.06	1.005	○

如表2所示，分別使用比表面積為10 m²/g、15 m²/g、20 m²/g和30 m²/g的TiO₂的試樣6-9表明可製得粒徑為0.03-0.2微米，OH含量小於0.2重量%並且c/a軸之比為1.0033或更高的鈦酸鋇粉末。

另一方面，使用比表面積為5 m²/g(小於10 m²/g)的TiO₂的試樣5表明顆粒生長至粒徑超過0.2微米。

實施例3

製備BaCO₃粉末和比表面積為30 m²/g的TiO₂粉末作為原料。

稱取這些原料使得以莫耳計的Ba/Ti之比為1.00，並濕混之。

使所得混合物經歷蒸發及乾燥步驟，隨後在批式爐中在壓力控制在1×10³ Pa，即以氧氣分壓言之為2×10² Pa及溫度分別為500°C、600°C、700°C、800°C、900°C、1,000°C、1,100°C和1,200°C下熱處理5小時，製得鈦酸鋇粉末。

關於所得鈦酸鋇粉末，使用類似實施例1的方式測定粒

徑，OH基團的量，和c/a軸之比。結果和總評價結果列於表3。

表3

試樣	TiO ₂ 比表面積(m ² /g)	氧分壓(Pa)	熱處理溫度(°C)	粒徑(nm)	OH基團量(重量%)	c/a軸之比	評價
10	30	2×10 ²	500	--	--	--	×
11			600	43	0.18	1.004	○
12			700	45	0.10	1.004	○
13			800	54	0.06	1.005	○
14			900	74	0.05	1.006	○
15			1000	110	0.04	1.007	○
16			1100	164	0.04	1.008	○
17			1200	246	0.04	1.009	×

如表3所示，分別在600°C、700°C、800°C、900°C、1,000°C和1,100°C的溫度下進行熱處理的試樣11-16表明可製得粒徑為0.03-0.2微米，OH含量小於0.2重量%並且c/a軸之比為1.0033或更高的鈦酸鋇粉末。

相反地，在500°C(低於600°C)進行熱處理的試樣10，如表3中的"粒徑"、"OH基團量"和"c/a軸之比"欄空白所示，表明合成反應不完全。

另一方面，在1,200°C(超出1,100°C)的溫度進行熱處理的試樣17表明顆粒生長至粒徑超過0.2微米。

實施例4

製備BaCO₃粉末和比表面積為30 m²/g的TiO₂粉末作為原料。

稱取這些原料使得以莫耳計的Ba/Ti之比為1.00，並濕混之。

使所得混合物經歷蒸發及乾燥步驟，隨後在批式爐中控制在壓力 1×10^4 Pa，即以氧氣分壓言之為 2×10^3 Pa 及溫度為 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 、 $1,000^\circ\text{C}$ 、 $1,100^\circ\text{C}$ 和 $1,200^\circ\text{C}$ 下熱處理 5 小時，製得鈦酸鋇粉末。

關於所得鈦酸鋇粉末，使用類似實施例 1 的方式測定粒徑，OH 基團的量，和 c/a 軸之比。結果和總評價結果列於表 4。

試樣	TiO ₂ 比表面積(m ² /g)	氧分壓(Pa)	熱處理溫度(°C)	粒徑(nm)	OH基團量(重量%)	c/a軸之比	評價
18	30	2×10^3	600	--	--	--	×
19			700	54	0.12	1.005	○
20			800	65	0.08	1.006	○
21			900	88	0.06	1.006	○
22			1000	132	0.06	1.007	○
23			1100	198	0.05	1.008	○
24			1200	298	0.05	1.009	×

在上面的實施例 3 中，熱處理係在氧氣分壓為 2×10^2 Pa 下進行，而在本實施例 4 中，熱處理是在氧氣分壓為 2×10^3 Pa (超過 2×10^2 Pa) 下進行。

如表 4 所示，在溫度分別為 700°C 、 800°C 、 900°C 、 $1,000^\circ\text{C}$ 和 $1,100^\circ\text{C}$ 進行熱處理的試樣 19-23 表明可製得粒徑為 0.03-0.2 微米，OH 含量小於 0.2 重量 % 並且 c/a 軸之比為 1.0033 或更高的鈦酸鋇粉末。

相反地，在 600°C (低於 700°C) 的溫度下進行熱處理的試樣 18 表明如同表 3 中的試樣 10 一樣合成反應不完全。

另一方面，在 $1,200^\circ\text{C}$ (超出 $1,100^\circ\text{C}$) 的溫度進行熱處理的試樣 24 表明顆粒生長至粒徑超過 0.2 微米。

實施例 5

製備 BaCO_3 粉末和比表面積為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 TiO_2 粉末作為原料。

稱取這些原料使得以莫耳計的 Ba/Ti 之比為 1.00，並濕混之。

使所得混合物經歷蒸發及乾燥步驟，隨後在批式爐中在溫度 800°C 下熱處理 5 小時，此時用氮氣代替大氣，並將氧氣分壓控制在 1 Pa ，以製得試樣 25 的鈦酸鋇粉末。

另外，將上述經歷過蒸發及乾燥步驟的混合物，在批式爐中在溫度 800°C 下熱處理 5 小時，此時用含 95% 氮氣和 5% 氫氣的混合氣體代替大氣，並將氧氣分壓控制在 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ，以製得試樣 26 的鈦酸鋇粉末。

關於所得鈦酸鋇粉末，使用類似實施例 1 的方式測定粒徑，OH 基團的量，和 c/a 軸之比。結果和總評價結果列於表 5。

表 5

試樣	TiO_2 比表面積 (m^2/g)	氧分壓 (Pa)	熱處理溫度 ($^\circ\text{C}$)	粒徑 (nm)	OH 基團量 (重量%)	c/a 軸之比	評價
25	30	氮/1	800	58	0.05	1.005	○
26		氮-氫混合氣體 $/1 \times 10^{-7}$		55	0.04	1.005	○

如表 5 所示，在熱處理係在氮氣已加入後進行之情形以及熱處理係在氮-氫混合氣體已加入後進行的情形時，可製得粒徑為 0.03-0.2 微米，OH 含量小於 0.2 重量% 並且 c/a 軸之比為 1.0033 或更高的鈦酸鋇粉末。

在上述實施例1-5中，係使用由銳鈦礦相之二氧化鈦製成的二氧化鈦粉末，儘管可使用金紅石相之二氧化鈦，或者銳鈦礦相和金紅石相的混合物之二氧化鈦製成之二氧化鈦以產生相似的效果。

在實施例1-5中，係使用比表面積為7 m²/g的碳酸鋇粉末，儘管在反應過程中碳酸鋇會分解，而分解所產生的鋇原子會擴散至二氧化鈦顆粒中合成BaTiO₃，在使用具有更大比表面積的碳酸鋇粉末之情形時，以及使用具有更小比表面積的碳酸鋇粉末的情形時，可獲得相似的效果。

實施例6

製備BaCO₃粉末和比表面積為30 m²/g的TiO₂粉末作為原料。

稱取這些原料使得以莫耳計的Ba/Ti之比為1.01，並濕混之。

使所得混合物經歷蒸發及乾燥步驟，隨後在批式爐中在壓力控制在1×10⁻¹ Pa，即以氧氣分壓言之為1×10⁻² Pa及溫度為900°C下熱處理5小時，製得鈦酸鋇粉末。

關於所得試樣27鈦酸鋇粉末，使用類似實施例1的方式測定粒徑，OH基團的量，和c/a軸之比。結果和總評價結果列於表6。

表6

試樣	TiO ₂ 比表面積(m ² /g)	氧分壓(Pa)	熱處理溫度(°C)	粒徑(nm)	OH基團量(重量%)	c/a軸之比
27	30	2×10 ²	900	70	0.05	1.007

另外，亦製備表3所示的試樣12-14的鈦酸鋇粉末。

試樣 12-14 和 27 的粒徑為在 0.03-0.1 微米範圍內。

將試樣 12-14 和 27 的各種鈦酸鋇分散在有機溶劑中，並相對於 1 mol 之鈦酸鋇，分別加入可溶於該有機溶劑中之醇鹽化合物形式的 0.02 mol Dy、0.015 mol Mg、0.005 mol Mn 和 0.03 mol Si 燒結促進劑。

除了醇鹽化合物以外，確認上述添加劑還可以其它化合物形式(如乙醯基丙酮酸鹽或金屬皂)加入以便溶解在有機溶劑中。

有機溶劑係藉蒸發和乾燥從上述方法製得的糊漿中除去，而其它有機化合物則係藉進一步熱處理以除去。

在加有上述每種添加劑的鈦酸鋇粉末試樣中加入聚乙烯醇縮丁醛黏合劑溶液和有機溶劑(如乙醇)，並使用球磨機進行濕法混合製得陶瓷糊漿。

使用刮刀法將所得的陶瓷糊漿模塑成片，製得厚 1.5 微米的矩形陶瓷坯料片。

用主要含鎳的導電膠網印該坯料片，形成對應於圖 1 所示的內電極 8 和 9 的導電膠薄膜。

將許多坯料片疊合在一起，使其塗覆上述導電膠薄膜的側面以交錯構型排成兩排，製得坯料疊層。

在氮氣中將該疊層加熱至 350°C 的溫度，以燒去黏合劑，隨後在由 H₂-N₂-H₂O 氣體組成的還原性氣氛中(氧氣分壓為 10⁻³-10⁻⁶ Pa)，在溫度 1050°C 下燒製 2 小時製得燒結的疊層物(如圖 1 所示的疊層物 3)。

在該疊層物的兩端面塗覆含 B₂O₃-Li₂O-SiO₂-BaO 玻璃料

的銀膠，並在氮氣氛中600°C的溫度下將銀膠焙燒，形成對應於圖1外電極6和7的外電極。

根據如上製得的試樣12-24和27的單塊陶瓷電容器的外尺寸為寬5.0 mm，長5.7 mm，厚2.4 mm，插入第一內電極和第二內電極之間的介電陶瓷層的厚度為1.0微米。有效的介電陶瓷層的總數為100，每一層極板(counter electrode)的面積為 $16.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 。

關於所得各個單塊陶瓷電容器，測定其電容量、介電損耗和電阻率。根據JIS 5102用自動橋式測量裝置測定電容量(C)和介電損耗($\tan \delta$)。使用絕緣電阻試驗器在25°C施加10 V直流電壓2分鐘測定絕緣電阻，並由絕緣電阻算得電阻率 ρ 。

關於所得單塊陶瓷電容器，評估平均壽命。也就是，在150°C施加6 V直流電壓進行高溫負載試驗。在該高溫負載試驗過程中，測定該單塊陶瓷電容器的絕緣電阻隨時間的變化，並將絕緣電阻(R)的值達到 $10^5 \Omega$ 或更小的時間定為發生故障的時刻。將發生故障的時間間隔視為壽命，其平均值視為平均壽命。

由一系列試樣測定故障率，其電氣性能不能按照上述方法進行評價。

上述電氣性能和故障率的結果如表7所示。

表 7

試樣	熱處理溫度(°C)	電容(μF)	介電損耗tan δ (%)	電阻率log ρ(Ωcm)	平均壽命(小時)	故障率(%)
12	1050	25.4	3.8	12.4	61.7	0.8
13	1050	27.4	3.5	12.8	63.9	0.6
14	1050	29.2	3.3	12.9	70.1	0.2
27	1050	31.8	2.5	13.0	72.5	0.2

如表 7 所示，根據試樣 12-14 和 27 的各個單塊陶瓷電容器呈現出優良的電氣性能。在該單塊陶瓷電容器中，即使介電陶瓷層的厚度如上所述小至 1.0 微米，實施例 6 中製得的試樣的故障率仍低至 0.8% 或更低。

如上所述，根據本發明具有鈣鈦礦結構的氧化物或鈦酸鋇的製造方法，可製得粒徑小至 0.03-0.2 微米，晶格中 OH 基團的量小於 0.2 重量%，並且用 x 表示的氧化物的 c/a 軸之比的測定值與 k 表示的氧化物的 c/a 軸之比的理論值滿足式 $x \geq 1 + (k-1) \times 0.3$ 所表示條件的關係的具有鈣鈦礦結構的氧化物或鈦酸鋇。另外，鈦酸鋇的 c/a 軸之比高至 1.0033 或更高並呈現了充足的鐵電性。

因此，使用具有鈣鈦礦結構的氧化物(例如鈦酸鋇)，可以相對低的燒製溫度製得具高介電常數並表現出高性能的陶瓷電子元件，例如疊層陶瓷電子元件(如單塊陶瓷電容器)。

再者，在本發明更明確用於含疊層物(此疊層物的構型係由許多介電陶瓷層和許多內電極層疊在一起)的疊層陶瓷電子元件(例如單塊陶瓷電容器)的情形時，可進一步降低介電陶瓷層的厚度。特定言之，使用粒徑例如為 0.03-0.1 微米

由具鈣鈦礦結構的氧化物或鈦酸鋇製成的更細的粉末時，即使陶瓷層的厚度降至例如1微米或更小，也能以高可靠性且毫無問題地製得疊層陶瓷電子元件。因此，當將本發明用於單塊陶瓷電容器時，可容易地製得小型化和大電容的單塊陶瓷電容器。

【圖式簡單說明】

圖1是本發明一個具體實例的單塊陶瓷電容器1的剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	單塊陶瓷電容器
2	介電陶瓷層
3	疊層物
4	第一端面
5	第二端面
6, 7	外電極
8, 9	內電極
10, 11	第一電鍍層
12, 13	第二電鍍層

五、中文發明摘要：

提供一種具有鈣鈦礦結構的氧化物(如鈦酸鋇)，其粒徑小至0.03-0.2微米，晶格中OH的量小於0.2重量%，c/a軸之比高至1.003或更高並顯現足夠的鐵電性。鈦酸鋇係藉混合BaCO₃和比表面積為10 m²/g的TiO₂粉末及熱處理混合之粉末等步驟製成。在熱處理中，在氧分壓降至2×10³ Pa或更低但高於2×10² Pa之情形時，熱處理係在溫度在700-1100°C範圍內進行，而在氧分壓降至2×10² Pa或更低時，熱處理係在溫度在600-1100°C範圍內進行。

六、英文發明摘要：

An oxide having a perovskite structure, for example, barium titanate is provided, in which a particle diameter is as small as 0.03 to 0.2 μm, an amount of OH groups in a crystal lattice is less than 0.2% by weight, a c/a axial ratio is as large as 1.0033 or more and sufficient ferroelectricity is exhibited. Barium titanate is produced with steps of mixing a BaCO₃ powder and a TiO₂ powder having a specific surface area of 10 m²/g or more and heat-treating the mixed powder. In the heat treatment, in the case in which a partial pressure of oxygen is decreased to 2 × 10³ Pa or less and more than 2 × 10² Pa, the heat treatment is performed at a temperature within the range 700 to 1100°C, and in the case in which a partial pressure of oxygen is decreased to 2 × 10² Pa or less, the heat treatment is performed at a temperature within the range 600 to 1100°C.

公告本

十一、圖式：

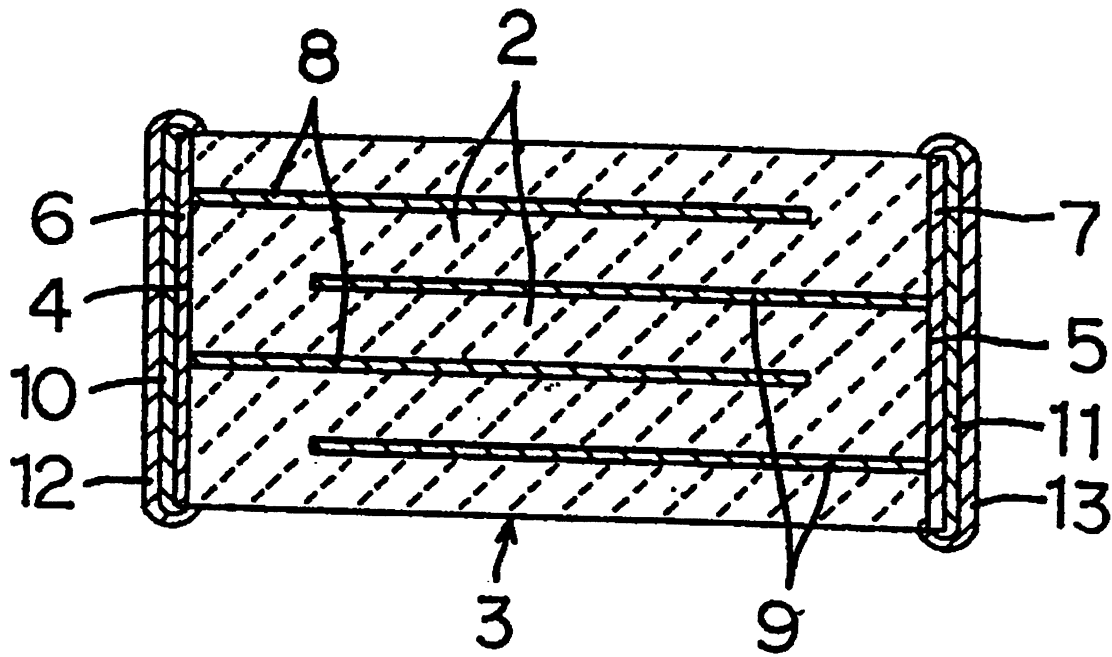


圖 1

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 單塊陶瓷電容器
- 2 介電陶瓷層
- 3 疊層物
- 4 第一端面
- 5 第二端面
- 6, 7 外電極
- 8, 9 內電極
- 10, 11 第一電鍍層
- 12, 13 第二電鍍層

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)

十、申請專利範圍：

公告本

修正
97. 4. 7

1. 一種製造鈦酸鋇的方法，其包括下列步驟：
製備比表面積為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高的 TiO_2 粉末，並製備 BaCO_3 粉末；
將該 TiO_2 粉末與該 BaCO_3 粉末混合在一起；及
在 $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 或更低但超過 $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ 的氧氣分壓下且在 $700\text{-}1,100^\circ\text{C}$ 的溫度下，對所得混合粉末進行熱處理。
2. 一種製造鈦酸鋇的方法，其包括下列步驟：
製備比表面積為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高的 TiO_2 粉末，並製備 BaCO_3 粉末；
將該 TiO_2 粉末與該 BaCO_3 粉末混合在一起；及
在 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 至 $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ 的氧氣分壓下且在 $600\text{-}1100^\circ\text{C}$ 的溫度下，熱處理所得的混合粉末。
3. 如申請專利範圍第1或2項之鈦酸鋇的製造方法，其中該鈦酸鋇係粒徑為 $0.03\text{-}0.2$ 微米之粉末。
4. 如申請專利範圍第1或2項之鈦酸鋇的製造方法，其中該鈦酸鋇晶格中 OH 基團的量小於 0.2 重量%。
5. 如申請專利範圍第3項之鈦酸鋇的製造方法，其中該鈦酸鋇的 c/a 軸之比為 1.0033 或更高。
6. 如申請專利範圍第4項之鈦酸鋇的製造方法，其中該鈦酸鋇的 c/a 軸之比為 1.0033 或更高。
7. 一種介電陶瓷，其係藉燒製包含以如申請專利範圍第1或2項之製造方法所製得之鈦酸鋇的粉末而成者，該鈦酸鋇之粒徑為 $0.03\text{-}0.2$ 微米，晶格中 OH 基團的量小於 0.2 重量

%，c/a軸之比為1.003或更高。

8. 一種陶瓷電子元件，包括：

如申請專利範圍第7項的介電陶瓷；和

相互面對、中間隔以該介電陶瓷的電極。

9. 一種疊層陶瓷電子元件，其包括疊層物，而該疊層物包括：

複數個疊合的介電陶瓷層；和

內導體，其每一個皆沿該介電陶瓷層之間的特定界面形成，其中該介電陶瓷層包括如申請專利範圍第7項的介電陶瓷。

10. 如申請專利範圍第9項的疊層陶瓷電子元件，其中該介電陶瓷層包括介電陶瓷，其係由包含粒徑為0.03-0.1微米且具有鈣鈦礦結構的氧化物或鈦酸鋇的粉末燒製而成，該介電陶瓷層的厚度為1微米或更小。

11. 如申請專利範圍第9或10項的疊層陶瓷電子元件，尚包括排列在該疊層物兩端面上不同位置處的多個外電極，其中每個該內導體露出在該端面中的一端以便與該外電極之一電氣相連。