



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I613688 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：104135130

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. : H01G4/12 (2006.01)

H01G4/30 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/26 日本

2014-266258

(71)申請人：太陽誘電股份有限公司 (日本) TAIYO YUDEN CO., LTD. (JP)  
日本(72)發明人：川村知栄 KAWAMURA, CHIE (JP)；志村哲生 SHIMURA, TETSUO (JP)；龍穰  
RYU, MINORU (JP)；森田浩一郎 MORITA, KOUICHIRO (JP)；小西幸宏  
KONISHI, YUKIHIRO (JP)；岩崎譽志紀 IWAZAKI, YOSHIKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200417435A

TW 200424129A

TW 200831679A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 20 頁

(54)名稱

積層陶瓷電容器

(57)摘要

本發明提供一種積層陶瓷電容器，其即使介電層厚度為  $0.8\mu\text{m}$  以下，壽命特性亦優異，進而偏壓特性亦優異。

本發明係一種積層陶瓷電容器，其具備將介電層與極性不同之內部電極層交替積層而成之積層體，上述介電層包含具有 Ba、Ti 及 X(此處，X 為選自由 Mo、Ta、Nb 及 W 所組成之群中之至少一種元素)之陶瓷粒子，上述陶瓷粒子之上述 X 之濃度分佈為  $\pm 5\%$  以內。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

積層陶瓷電容器

## 【技術領域】

本發明係關於一種構成介電層之陶瓷粒子之特定之供體元素之濃度分佈大致均勻之積層陶瓷電容器。

## 【先前技術】

近年來，業界針對行動電話或平板電腦終端等數位電子機器所使用之電子電路之高密度化所伴隨之電子零件之小型化之要求較高，構成該電路之積層陶瓷電容器(MLCC)之小型化、大容量化急速發展。

積層陶瓷電容器之電容係與構成該電容器之介電層之構成材料之介電常數或介電層之積層數成正比例，與介電層每層之厚度成反比例。因此，為了響應小型化之要求，需要提高材料之介電常數，且減小介電層之厚度並增加其積層數。

但是，若將介電層薄層化，則每單位厚度所施加之電壓增加，介電層之壽命時間變短，積層陶瓷電容器之可靠性降低。因此，為了改善壽命，提出有添加作為供體元素之Mo或W之介電體組合物。

又，構成介電層之陶瓷粒子中之上述供體元素等添加元素之存在比率之分佈亦影響MLCC之性能。關於該方面，例如專利文獻1中記載有於自晶粒之晶界至中心之全域Mn、V、Cr、Co、Ni、Fe、Nb、Mo、Ta、W等添加元素大致均勻分佈之介電陶瓷作為可實現絕緣破壞電壓之提高之介電陶瓷。於該文獻之實施例中，混合碳酸鋇、氧化鈦及上述添加元素之氧化物，於1200°C下進行煅燒，加入其他添

加元素化合物，進而於氧化性氣氛中於1000°C下進行煅燒，利用所獲得之陶瓷原料混合物而製備胚片，將其積層並於還原性氣氛中於1200°C下燒成2小時，繼而於氧化性氣氛中於600°C下熱處理30分鐘而獲得積層電容器。該文獻中記載有：如此所獲得之積層電容器之介電陶瓷之添加元素之分佈雖然如上述般界定為大致均勻，但實際上晶界部分與中心部分存在7倍左右之差。

專利文獻2中，作為即便將介電層多層化、薄層化，亦無因絕緣破壞等引起之壽命降低、能夠實現小型大容量化之積層陶瓷電容器，提出有採用如下構成之積層陶瓷電容器：由結晶性之芯部與包圍該芯部之殼部構成陶瓷粒子，對該芯部添加Mn、V、Cr、Mo、Fe、Ni、Cu、Co等添加元素，且該等添加元素之濃度自芯部之中心向殼部變高。於該文獻之實施例中，混合碳酸鋇、氧化鈦及上述添加元素之化合物，於200°C下煅燒2小時，而合成包含添加元素之鈦酸鋇，繼而追加其他添加元素，於1000°C下煅燒2小時而獲得陶瓷粒子，利用其製備陶瓷胚片，將其積層，於還原性氣氛、1130°C下燒結3小時，繼而於氧化性氣氛、600°C下加熱30分鐘，而獲得積層陶瓷電容器。並且，所獲得之積層陶瓷電容器顯示出如下情況：形成介電層之陶瓷粒子之芯部之添加元素之濃度為290 ppm左右，殼部之添加元素之濃度為410 ppm左右。

又，專利文獻3中，作為能夠提供電容溫度特性良好且壽命特性優異之積層陶瓷電容器的介電體陶瓷，記載有一種鈦酸鋇系陶瓷粒子，其特徵在於：具備芯部及殼部，包含稀土類元素R、及M(M為選自由Mg、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Al、Mo、W及V所組成之群中之至少一種)作為副成分，R及M之合計濃度自晶界向芯部具有梯度，且具有該濃度成為極小之部分與成為極大之部分。

[先前技術文獻]

## [專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平10-330160號公報

[專利文獻2]日本專利特開2001-230150號公報

[專利文獻3]日本專利特開2011-256091號公報

## 【發明內容】

### [發明所欲解決之問題]

然而，於該等文獻所記載之發明中，介電層之厚度為 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下之情形時之壽命特性尚存改善餘地。具體而言，若於陶瓷粒子中存在添加元素之分佈之高低，則濃度較低部分之氧缺陷變多，壽命特性降低。

因此，本發明之目的在於提供一種即便介電層厚度為 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下，壽命特性亦優異，進而偏壓特性亦優異之積層陶瓷電容器。

### [解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決上述問題進行努力研究，結果判明尤其關於Mo、Ta、Nb及W之供體成分，若介電體陶瓷中存在濃度分佈之高低，則無法充分地發揮出其特性。若存在供體成分之存在量較少之部位，則於該處氧缺陷量變多，無法充分地獲得利用供體成分所獲得之壽命改善效果。

進而，於該等供體成分之濃度較高之部分，偏壓特性降低，結果判明積層陶瓷電容器整體之偏壓特性亦降低。

解決此種問題從而解決上述問題之本發明係一種積層陶瓷電容器，其係具備將介電層與極性不同之內部電極層交替積層而成之積層體者，並且上述介電層包含具有Ba、Ti及X(此處，X為選自由Mo、Ta、Nb及W所組成之群中之至少一種元素)之陶瓷粒子，上述陶瓷粒子之上述X之濃度分佈為 $\pm 5\%$ 以內。

上述介電層中之X之濃度就積層陶瓷電容器之壽命特性之觀點而

言，較佳為相對於 Ti 100 mol 為 0.05~0.3 mol。

又，上述陶瓷粒子之平均粒徑就介電層之薄層化之觀點而言，較佳為 80~800 nm。

上述陶瓷粒子通常主要由鈦酸鋇構成，作為添加元素之 X 於其中進行固溶等。

又，上述介電層就積層陶瓷電容器之壽命特性之觀點而言，較佳為具有 Mo 作為上述 X。

### [發明之效果]

根據本發明，可提供即便介電層厚度為 0.8 μm 以下，壽命特性及偏壓特性亦優異之積層陶瓷電容器。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 係本發明之一實施形態之積層陶瓷電容器之概略縱向剖視圖。

圖 2 係表示測定陶瓷粒子之供體元素 X 之濃度(與 Ba 及 Ti 之峰值強度比)之三個部位的模式圖。

### 【實施方式】

以下，對本發明之一實施形態之積層陶瓷電容器進行說明。圖 1 係本發明之積層陶瓷電容器 1 之概略縱向剖視圖。

### [積層陶瓷電容器]

積層陶瓷電容器 1 大致由具有規格所規定之晶片尺寸及形狀(例如  $1.0 \times 0.5 \times 0.5$  mm 之長方體)之陶瓷燒結體 10、與形成於陶瓷燒結體 10 之兩側之一對外部電極 20 所構成。陶瓷燒結體 10 以包含 Ba 及 Ti 之粒子結晶作為主成分，內部具有將介電層 12 與內部電極層 13 交替積層而成之積層體 11、與作為積層方向上下之最外層而形成之覆蓋層 15。

積層體 11 根據靜電電容或所需耐受電壓等規格，具有 2 片內部電極層 13 所夾之介電層 12 之厚度為 0.8 μm 以下，且全體之積層數為一百

～數百之高密度多層構造。

形成於積層體11之最外層部分之覆蓋層15保護介電層12及內部電極層13免受來自外部之濕氣或污染物等所污染，防止該等之經時性劣化。

又，內部電極層13之端緣被位於介電層12之長度方向兩端部之極性不同之一對外部電極20交替引出。

並且，本發明之積層陶瓷電容器1之介電層12包含具有Ba、Ti及供體元素X之陶瓷粒子，上述陶瓷粒子之上述供體元素X之濃度分佈為 $\pm 5\%$ 以內。上述X具體而言為選自由Mo、Ta、Nb及W所組成之群中之至少一種元素。

如此，藉由供體元素X之濃度分佈大致均勻，遍及構成介電層12之陶瓷粒子之整體而發揮出X之效果，幾乎不產生氧缺陷量之偏差，有效率地改善壽命特性或偏壓特性(施加DC電壓時之靜電電容之變化率小之程度)。進而，藉由此種均勻分佈，添加少量之供體元素X便獲得效果，因此與具有濃度分佈之情形相比，無論就供體元素X之添加量之方面、亦或就不存在濃度特別高之部位之方面而言，介電常數或偏壓特性之降低均得到抑制。

又，濃度分佈為 $\pm 5\%$ 以內具體係指利用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察上述陶瓷粒子時，沿其最大直徑之該直徑之中央部分、與鄰接陶瓷粒子之晶界部分、及中央部分與晶界部分之中間部分之X之濃度處於 $\pm 5\%$ 之偏差之範圍內(亦參考圖2)。

更具體而言，如下所述。即，針對上述3處，藉由TEM-EDS測定而求出X之峰值強度( $XK\alpha$ )及Ba與Ti之峰值強度( $BaL+TiK$ )，並計算其強度比( $XK\alpha/(BaL+TiK)$ )。結果算出3個強度比，該等強度比表示X相對於各測定部位之Ba及Ti之相對量。並且，於求出3個強度比之平均值(Ave)時，調查自各部位之峰值強度比( $P_i$ )之上述平均值(Ave)之偏

差(下式所定義者)是否全部處於 $\pm 5\%$ 之範圍內。

[數1]

$$\frac{Pi - Ave}{Ave} \times 100 (\%)$$

並且，對積層陶瓷電容器之任意之介電層之10個陶瓷粒子進行此種峰值強度比及平均值以及偏差之計算時，於本發明中，8個以上之粒子於上述中央部分、晶界部分及中間部分之全部部位，自峰值強度比之平均值之偏差處於 $\pm 5\%$ 之範圍內。實際上，於對一個陶瓷粒子求出偏差時，對於強度比之最大值與最小值求出自平均值之偏差即可。

再者，以上之峰值強度比等之測定係由積層陶瓷電容器1製作特定之試樣，並對該試樣觀察陶瓷粒子而進行。關於試樣之製作方法，於實施例中進行詳細說明。

就積層陶瓷電容器1之壽命特性或偏壓特性之觀點而言，於對積層陶瓷電容器之任意之介電層之10個陶瓷粒子進行峰值強度比及平均值以及偏差之計算時，較佳為9個以上之粒子於中央部分、晶界部分、及中間部分之全部部位，自峰值強度比之平均值之偏差處於 $\pm 5\%$ 之範圍內，更佳為10個全部粒子之偏差均處於上述範圍內。

又，介電層12中之X之濃度只要發揮出本發明之效果，則無特別限定，就積層陶瓷電容器1之壽命特性及偏壓特性之觀點而言，較佳為相對於介電層12中之Ti 100 mol為0.05~0.3 mol。

又，作為X，就積層陶瓷電容器1之壽命特性及偏壓特性之觀點而言，較佳為Mo。

本發明之積層陶瓷電容器1之介電層12包含以上所說明之供體元素X之濃度分佈均勻之新穎陶瓷粒子。

此種陶瓷粒子之平均粒徑無特別限定，就介電層12之薄層化之

觀點而言，較佳為80~800 nm。再者，於本說明書中，平均粒徑係指利用掃描式電子顯微鏡(SEM)或TEM觀察陶瓷粒子，以1幅圖像達到80個粒子左右之方式調整倍率，以合計達到300粒子以上之程度獲取複數張照片，並計測照片上之粒子總數而獲得之斐瑞特直徑之平均值。再者，斐瑞特直徑係指由夾住粒子之2條平行切線間之距離所定義之定方向切線直徑。

#### [積層陶瓷電容器之製造方法]

以下，對以上所說明之本發明之積層陶瓷電容器之製造方法進行說明。

首先，準備用以形成介電層之原料粉末。上述介電層包含Ba及Ti，其通常以鈦酸鋇之粒子之燒結體之形態包含於介電層中。

鈦酸鋇為具有鈣鈦礦構造之正方晶化合物，其顯示高介電常數。該鈦酸鋇一般係藉由使二氧化鈦等鈦原料與碳酸鋇等鋇原料進行反應來合成鈦酸鋇而獲得。再者，鈦原料之比表面積就微細鈦酸鋇之合成與介電層中之陶瓷粒子內之供體元素X之濃度偏差之抑制之觀點而言，較佳為處於10~300 m<sup>2</sup>/g之範圍，鋇原料之比表面積就微細鈦酸鋇之合成與介電層中之陶瓷粒子內之供體元素X之濃度偏差之抑制之觀點而言，較佳為處於10~50 m<sup>2</sup>/g之範圍。

作為上述鈦酸鋇之合成方法，先前已知有各種方法，已知有例如固相法、溶膠凝膠法、水熱法等。於本發明中，該等方法均可採用。

再者，於本發明中，為了使介電層中之陶瓷粒子之供體元素X之濃度分佈大致均勻，作為一個方法，對鈦原料與鋇原料混合包含X之化合物(例如氧化物)而實施鈦酸鋇之合成反應，製成預先使X大致均勻地固溶之鈦酸鋇粒子。

亦可視目的對所獲得之陶瓷粉末添加特定之添加化合物。作為

上述添加化合物，可列舉： $MgO$ 、 $MnCO_3$ 、稀土類元素(Y、Dy、Tm、Ho及Er)之氧化物、以及Y、Sm、Eu、Gd、Tb、Er、Tm、Cr、V、Mn、Co、Ni、Li、B、Na、K及Si之氧化物。

若採用使上述供體元素X預先固溶於鈦酸鋇粒子中之方法，則於鈦酸鋇粒子中，X之濃度分佈已成為±5%以內，因此與以下所列舉之其他方法之情形不同，於介電層之形成中亦可不如其他情形般使晶粒成長。因此，可減小介電層之陶瓷粒子之平均粒徑，藉此使介電層之進一步薄層化成為可能。

作為另一方法，於鈦酸鋇之合成中，不添加包含X之化合物而製造鈦酸鋇粒子後，再添加包含X之化合物，最終以介電層之陶瓷粒子之體積之平均值成為鈦酸鋇粒子之體積之平均值之8倍以上之方式實施燒成反應。如此，於介電層之形成中，使陶瓷粒子大幅地成長一定值以上，藉此粒子中之X之濃度分佈成為±5%以內。再者，上述體積之平均值係由各粒子之平均粒徑而以球之體積大致求出。

於本方法中，較佳為首先對鈦酸鋇粒子混合包含X之化合物，並於820～1150°C下進行煅燒。繼而，將所獲得之鈦酸鋇粒子與添加化合物(具體例與上述相同)一併進行濕式混合，並乾燥、粉碎而製備陶瓷粉末。

以上所說明之陶瓷粉末之製備方法中所使用之包含X之化合物之比表面積就介電層中之陶瓷粒子內之供體元素X之濃度偏差之抑制之觀點而言，較佳為 $2\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ 。

又，例如藉由以上所說明之方法所獲得之用以製造本發明之積層陶瓷電容器的鈦酸鋇粒子之平均粒徑就介電層之薄層化之觀點而言，較佳為50～150 nm。上述平均粒徑之測定方法係與陶瓷粒子之平均粒徑之測定方法相同。

針對藉由例如上述方式所獲得之陶瓷粉末，可視需要進行粉碎



處理而調節粒徑，或者亦可藉由與分級處理組合而調整粒徑。

然後，對上述陶瓷粉末加入聚乙稀丁醛(PVB)樹脂等黏合劑、乙醇及甲苯等有機溶劑、以及鄰苯二甲酸二辛酯(DOP)等塑化劑進行濕式混合。使用所獲得之漿料，藉由例如模嘴塗佈法或刮刀法於基材上塗佈厚度 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下之帶狀之介電體胚片，並使之乾燥。然後，藉由網版印刷或凹版印刷於介電體胚片之表面印刷包含有機黏合劑之金屬導電膏，藉此配置被極性不同之一對外部電極交替引出之內部電極層之圖案。作為上述金屬，就成本之觀點而言，廣泛採用鎳。再者，上述金屬導電膏中，亦可均勻地分散平均粒徑為 $50\text{ nm}$ 以下之鈦酸鋇作為共用材料。

其後，將印刷有內部電極層圖案之介電體胚片沖裁成特定大小，將所沖裁之上述介電體胚片於剝離基材之狀態下，以內部電極層13與介電層12相互交錯且內部電極層之端緣於介電層之長度方向兩端面上交替露出，被極性不同之一對外部電極交替引出之方式積層特定層數(例如 $100\sim 500$ 層)。於積層之介電體胚片之上下壓接成為覆蓋層15之覆蓋片，切割成特定晶片尺寸(例如 $1.0\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ )，其後將成為外部電極20之Ni導電膏塗佈於經切割之積層體之兩側面，並使之乾燥。藉此，獲得積層陶瓷電容器1之成型體。再者，亦可藉由濺鍍法於積層體之兩端面厚膜蒸鍍外部電極。

藉由將如此所獲得之積層陶瓷電容器之成型體於 $250\sim 500^\circ\text{C}$ 之氮氣氛圍中脫黏後，於還原氛圍中於 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 下燒成10分鐘~2小時，將構成上述介電體胚片之各化合物燒結，而進行晶粒成長。如此，獲得內部具有將包含燒結體之介電層12與內部電極層13交替積層而成之積層體11、與作為積層方向上下之最外層而形成之覆蓋層15的積層陶瓷電容器1。

再者，於本發明中，進而亦可於 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 下實施再氧化處

理。

又，於本發明中，於鈦酸鋇之製備中不預先使供體元素X固溶之情形時，以介電層之陶瓷粒子之體積之平均值成為鈦酸鋇粒子之體積之平均值之8倍以上之方式適宜調整燒成反應之溫度或時間。

又，作為與積層陶瓷電容器之製造方法相關之其他實施形態，亦可將外部電極與介電體於不同步驟中燒成。例如亦可於將積層有介電體之積層體進行燒成後，於其兩端部燒接導電膏而形成外部電極。

### [實施例]

以下，藉由實施例更詳細地說明本發明。然而，本發明不受該等實施例之任何限定。

#### [實施例1]

使用Mo作為供體元素X。向使七鉬酸六銨四水合物溶解於離子交換水中，並添加有分散劑之水溶液中，以Ba/Ti之莫耳比=1之方式加入 $\text{BaCO}_3(30 \text{ m}^2/\text{g})$ 及 $\text{TiO}_2(50 \text{ m}^2/\text{g})$ ，製成漿料，並使用珠磨機進行混合、分散。

再者，該漿料中，於鈦酸鋇設為100 mol時，Mo之添加量以 $\text{MoO}_3$ 換算設為0.05 mol。使上述漿料乾燥而去除水，於900°C下進行煅燒，而合成自SEM照片求出之平均粒徑為80 nm之含Mo之鈦酸鋇。

其次，相對於含Mo之鈦酸鋇100 mol，以 $\text{Ho}_2\text{O}_3 = 0.5 \text{ mol}$ 、 $\text{MnCO}_3 = 0.1 \text{ mol}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1 \text{ mol}$ 、 $\text{SiO}_2 = 1.0 \text{ mol}$ 之比率添加添加材料，又，添加 $\text{BaCO}_3$ 或 $\text{TiO}_2$ ，使Ba/Ti之莫耳比(Mo固溶鈦酸鋇及所添加之 $\text{BaCO}_3$ 或 $\text{TiO}_2$ 之合計之Ba與Ti之莫耳比)成為1.000，加入溶劑製成漿料。向其漿料中加入PVB黏合劑，於PET膜上以1.0  $\mu\text{m}$ 之厚度塗佈胚片。

繼而，將Ni導電膏印刷於上述胚片上作為內部電極，使用其製作1005形狀之400層之積層陶瓷電容器。進行脫黏處理後，關於燒



成，於1200°C還原氛圍下燒成0.5小時，於氮氣氛圍、800°C下進行再氧化處理。燒成後之介電層之層厚為0.8 μm，內部電極層之厚度為0.9 μm，積層陶瓷電容器之電容約為10 μF。

又，藉由ICP(inductively coupled plasma，交感耦合電漿)測定積層陶瓷電容器之介電層中所包含之Mo之量，將鈦酸鋇設為100 mol時，確認到以MoO<sub>3</sub>換算Mo之量為0.05 mol。

又，關於介電體陶瓷各部位之Mo之濃度分佈，利用TEM-EDS(日本電子(股份)製造之TEM JEM-2100F、EDS檢測器，日本電子(股份)製造之JED-2300T)實施測定。觀察用之試樣係藉由機械研磨(於與內部電極層成直角之面進行研磨)及離子研磨將再氧化處理後之積層陶瓷電容器薄片化而製作，試樣厚度設為0.05 μm。

EDS測定之區域係由Ni內部電極層所夾之介電體陶瓷部分，如圖2之模式圖所示，沿陶瓷粒子之最大直徑，分別以20 nm×20 nm之範圍對該直徑之中央部分、與鄰接陶瓷粒子之晶界部分(包含與相鄰粒子之界面)、及中央部分與晶界部分之中間部分之3個部位進行測定。

藉由EDS，自17.5 keV附近之MoKα峰值與4.5 keV之TiKα+BaLα之峰值之面積求出強度比MoKα/(TiKα+BaLα)。針對10個陶瓷粒子之各3處而進行。若揭示所獲得之強度比(面積)之結果之一，則如下所述。

$$\text{晶界} = 0.67 \times 10^{-4} ,$$

$$\text{中間部分} = 0.67 \times 10^{-4} ,$$

$$\text{中央部分} = 0.68 \times 10^{-4} .$$

如上所述，針對10個陶瓷粒子之各3處進行強度比之測定，對於各粒子，對求出3個強度比之平均值(Ave)時自各部位之峰值強度比(Pi)之上述平均值(Ave)之偏差(下式所定義者)是否全部處於±5%之範圍內進行調查。將結果示於下述表1。再者，下述表1中，於「Mo濃

度偏差」之行中揭示所求出之偏差之最大值。又，平均值及Mo濃度偏差之值分別表示四捨五入之值，但於Mo濃度偏差之計算中使用未四捨五入之平均值之值。

[數2]

$$\frac{Pi - Ave}{Ave} \times 100 (\%)$$

[表1]

表1 實施例1之測定結果

粒子No.	MoK $\alpha$ /(BaLa+TiK $\alpha$ )強度比 $\times 10^{-4}$				Mo濃度偏差
	粒子中央	中間	晶界	平均值	
1	0.67	0.67	0.68	0.67	1.0%
2	0.67	0.68	0.68	0.68	-1.0%
3	0.66	0.67	0.68	0.67	-1.5%
4	0.67	0.68	0.68	0.68	-1.0%
5	0.66	0.67	0.67	0.67	-1.0%
6	0.67	0.67	0.67	0.67	0.0%
7	0.65	0.68	0.68	0.67	-3.0%
8	0.67	0.68	0.68	0.68	-1.0%
9	0.68	0.68	0.68	0.68	0.0%
10	0.66	0.67	0.69	0.67	2.5%

如表1所示，自10個粒子之峰值強度比之平均值之偏差大致一致，全部處於 $\pm 5\%$ 以內。推測藉由預先使Mo化合物、BaCO<sub>3</sub>及TiO<sub>2</sub>混合反應，於介電體陶瓷中，粒子中央部、晶界部及該等之中間部之Mo濃度分佈成為 $\pm 5\%$ 以內。

又，由TEM觀察所求出之介電層之陶瓷粒子之平均粒徑為150 nm。

其次，測定所製作之積層陶瓷電容器之高溫加速壽命(於125°C、10 V/ $\mu$ m直流電場下，至絕緣電阻率( $\rho$ )成為 $1 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ 之時間)，結果為36000秒。又，25°C、1 kHz下之DC偏壓特性(相對於0偏壓時之電容的3 V/ $\mu$ m之電容之電容減少率)為50%。

包括以下所說明之實施例2~10以及比較例1及2在內，將測定結

果之一覽(原料鈦酸鋇(亦包括含X之鈦酸鋇)之平均粒徑、X成分之種類及量、介電層之陶瓷粒子之平均粒徑、介電層之厚度、X成分之濃度偏差為 $\pm 5\%$ 以內之粒子個數、高溫加速壽命試驗結果、DC-偏壓特性)示於下述表2。

#### [實施例2]

使用比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 $\text{MoO}_3$ 作為Mo材料，Mo之添加量以 $\text{MoO}_3$ 換算設為0.2 mol，除此以外，與實施例1同樣地製作積層陶瓷電容器。

針對介電層之陶瓷粒子10個粒子，於各3處測定峰值強度比，結果全部粒子之自Mo濃度之平均值之偏差均為 $\pm 5\%$ 以內。又，高溫加速壽命試驗之結果成為62100秒，DC偏壓之電容減少率為50%。

#### [實施例3]

Mo之添加量以 $\text{MoO}_3$ 換算設為0.3 mol，除此以外，與實施例1同樣地製作積層陶瓷電容器。

針對介電層之陶瓷粒子10個粒子，於各3處測定峰值強度比，結果自Mo濃度之平均值之偏差為 $\pm 5\%$ 以內之粒子為10個。又，高溫加速壽命試驗之結果成為65000秒，DC偏壓之電容減少率為50%。

#### [實施例4]

Mo之添加量以 $\text{MoO}_3$ 換算設為0.2 mol，於950°C下合成平均粒徑為150 nm之含Mo之鈦酸鋇粒子，將陶瓷電容器燒成溫度設為1300 °C，將介電體陶瓷粒子之平均粒徑設為800 nm，除此以外，與實施例1同樣地製作積層陶瓷電容器。

針對介電層之陶瓷粒子10個粒子，於各3處測定峰值強度比，結果發現自Mo濃度之平均值之偏差為 $\pm 5\%$ 以內之粒子為10個。又，高溫加速壽命試驗之結果為61600秒，DC偏壓之電容減少率為65%。可認為DC偏壓成為65%之原因在於陶瓷粒子之平均粒徑大至800 nm。

### [實施例5]

Mo之添加量以 $\text{MoO}_3$ 換算設為0.2 mol，將燒成後之介電層厚設為0.5  $\mu\text{m}$ 、層數設為250層，除此以外，與實施例1同樣地製作積層陶瓷電容器。

針對介電層之陶瓷粒子10個粒子，於各3處測定峰值強度比，結果發現自Mo濃度之平均值之偏差為 $\pm 5\%$ 以內之粒子為10個。又，高溫加速壽命試驗之結果為42000秒，DC偏壓之電容減少率為50%。

### [實施例6]

於添加有分散劑之水溶液中，以Ba/Ti之莫耳比=1之方式加入 $\text{BaCO}_3$ (比表面積50  $\text{m}^2/\text{g}$ )及 $\text{TiO}_2$ (300  $\text{m}^2/\text{g}$ )，製成漿料，並使用珠磨機進行混合、分散。使上述漿料乾燥而去除水，於890 °C下進行煅燒，而合成自SEM照片求出之平均粒徑為50 nm之鈦酸鋇。

使用該鈦酸鋇，相對於鈦酸鋇100 mol，以 $\text{MoO}_3 = 0.2 \text{ mol}$ 之比率加入 $\text{MoO}_3$ ，於895 °C下進行熱處理，晶粒成長至平均粒徑80 nm。相對於該鈦酸鋇100 mol，分別以 $\text{Ho}_2\text{O}_3 = 0.5 \text{ mol}$ 、 $\text{MnCO}_3 = 0.1 \text{ mol}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1 \text{ mol}$ 、 $\text{SiO}_2 = 1.0 \text{ mol}$ 之比率添加添加材料，又，添加 $\text{BaCO}_3$ 或 $\text{TiO}_2$ ，使Ba/Ti之莫耳比(Mo固溶鈦酸鋇及所添加之 $\text{BaCO}_3$ 或 $\text{TiO}_2$ 之合計中之Ba與Ti之莫耳比)成為1.000，加入溶劑而製成漿料，以後與實施例1同樣地製作積層陶瓷電容器。

再者，由於將燒成溫度設為1230 °C，故而介電體陶瓷粒子之平均粒徑為160 nm。自Mo濃度之平均值之偏差成為 $\pm 5\%$ 以內之粒子為8個。藉由使用較介電體陶瓷粒子足夠小之鈦酸鋇粒子(介電體陶瓷粒子之體積平均值/原料鈦酸鋇粒子體積之平均值=8倍以上)，介電體陶瓷粒子中之各部位之Mo之量變得均勻。

又，高溫加速壽命試驗之結果為62100秒，DC偏壓之電容減少率為55%。



[實施例7、8、9、10]

使用Ta、Nb、W、Mo+Ta作為X成分，關於X之量，鈦酸鋇設為100 mol時設為0.2 mol，除此以外，與實施例1同樣地製作積層陶瓷電容器。再者，X成分之原材料中使用比表面積為 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之氧化物。

針對介電層之陶瓷粒子10個粒子，於各3處測定峰值強度比，結果自成分X之濃度之平均值之偏差於實施例7、8、9中全部成為 $\pm 5\%$ 以內，於實施例10中，自成分X之濃度之平均值之偏差成為5%以內者為9個。高溫加速壽命試驗之結果與偏壓特性如表2所示為良好。

[比較例1]

不添加Mo，除此以外，與實施例1同樣地製作積層陶瓷電容器。

高溫加速壽命試驗之結果成為1500秒，DC偏壓之電容減少率為50%。由於未添加Mo，故而偏壓特性較良好，但壽命值成為較低之值。

[比較例2]

使用平均粒徑為80 nm之鈦酸鋇，相對於鈦酸鋇100 mol，添加 $\text{MoO}_3 = 0.2\text{ mol}$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3 = 0.5\text{ mol}$ 、 $\text{MnCO}_3 = 0.1\text{ mol}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1\text{ mol}$ 、 $\text{SiO}_2 = 1.0\text{ mol}$ ，又，添加 $\text{BaCO}_3$ 或 $\text{TiO}_2$ ，使 $\text{Ba}/\text{Ti}$ 之莫耳比( $\text{Mo}$ 固溶鈦酸鋇及所添加之 $\text{BaCO}_3$ 或 $\text{TiO}_2$ 之合計之 $\text{Ba}$ 與 $\text{Ti}$ 之莫耳比)成為1.000，加入溶劑，製成漿料。以後與實施例1同樣地製作積層陶瓷電容器。

介電層之陶瓷粒子之平均粒徑為150 nm，沒有自Mo濃度之平均值之偏差為 $\pm 5\%$ 以內之粒子。由於介電體陶瓷粒子之體積之平均值與原料所使用之鈦酸鋇粒子之體積相比約為7倍，故而介電體陶瓷粒子中之各部位之Mo之量不均勻。

又，高溫加速壽命試驗之結果成為12000秒，與不添加Mo之情形

相比壽命更長，但由於Mo之存在量於各部位不均勻，故而與實施例相比壽命較短，DC偏壓之電容減少率亦惡化，成為72%。

將以上之結果彙總於下述表2。

[表2]

例	起始鈦酸鋇 粒徑(nm)	X成分	陶瓷電容 器中之X 成分含量	介電陶瓷 粒徑(nm)	層厚 $\mu\text{m}$	X成分之 濃度偏差 為 $\pm 5\%$ 以 內之粒子 (個)	平均壽命	DC偏壓 特性
							(秒)	電容減少 率(%)
實施例1	80	Mo	0.05	150	0.8	10	36000	50
實施例2	80	Mo	0.2	150	0.8	10	62100	50
實施例3	80	Mo	0.3	150	0.8	10	65000	50
實施例4	150	Mo	0.2	800	0.8	10	61600	65
實施例5	80	Mo	0.2	150	0.5	10	42000	50
實施例6	50→80	Mo	0.2	160	0.8	8	62100	55
實施例7	80	Ta	0.2	150	0.8	10	40000	50
實施例8	80	Nb	0.2	150	0.8	10	40000	50
實施例9	80	W	0.2	150	0.8	10	50000	50
實施例10	80	Mo+Ta	0.1+0.1	150	0.8	9	50200	50
比較例1	80	無	0	150	0.8	無	1500	50
比較例2	80	Mo	0.2	150	0.8	0	12000	72

### 【符號說明】

- 1 積層陶瓷電容器
- 10 陶瓷燒結體
- 11 積層體
- 12 介電層
- 13 內部電極層
- 15 覆蓋層
- 20 外部電極

## 發明摘要



※ 申請案號：104135130

※ 申請日：104.10.26

※IPC 分類：H01G 4/12 (2006.03)  
H01G 4/30

## 【發明名稱】

積層陶瓷電容器

## 【中文】

本發明提供一種積層陶瓷電容器，其即使介電層厚度為 $0.8 \mu\text{m}$ 以下，壽命特性亦優異，進而偏壓特性亦優異。

本發明係一種積層陶瓷電容器，其具備將介電層與極性不同之內部電極層交替積層而成之積層體，上述介電層包含具有Ba、Ti及X(此處，X為選自由Mo、Ta、Nb及W所組成之群中之至少一種元素)之陶瓷粒子，上述陶瓷粒子之上述X之濃度分佈為 $\pm 5\%$ 以內。

## 【英文】

無

## 圖式

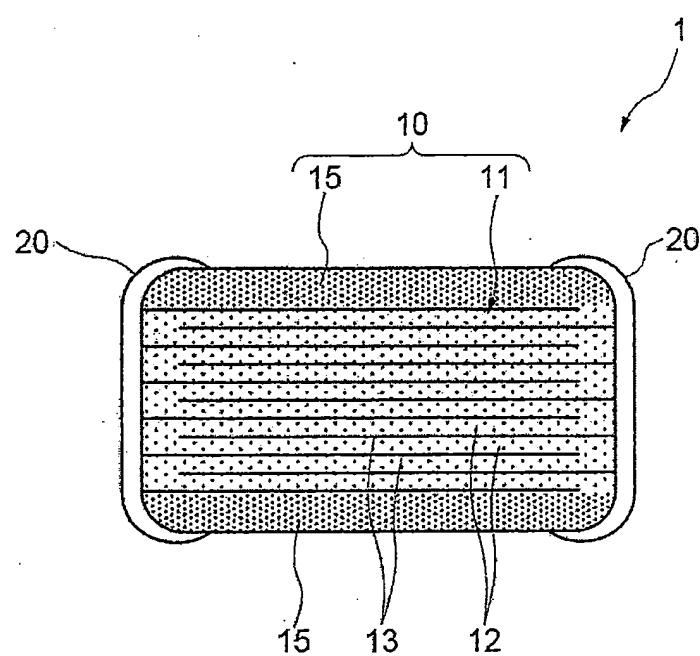


圖1

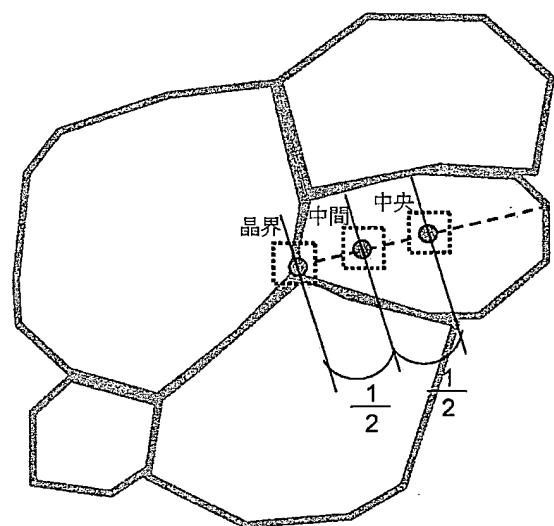


圖2

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

## 申請專利範圍

1. 一種積層陶瓷電容器，其係具備將介電層與極性不同之內部電極層交替積層而成之積層體者，並且

上述介電層包含具有Ba、Ti及X(此處，X為選自由Mo、Ta、Nb及W所組成之群中之至少一種元素)之陶瓷粒子，

當沿上述陶瓷粒子之最大直徑，對該直徑之中央部分、與鄰接陶瓷粒子之晶界部分、及中央部分與晶界部分之中間部分之3個部位，求出X之峰值強度(XK $\alpha$ )以及Ba與Ti之峰值強度(BaL+TiK)，計算其強度比(XK $\alpha$ /(BaL+TiK))，並且求出3個部位的強度比之平均值(Ave)時，在各部位之峰值強度比(Pi)與上述平均值(Ave)之偏差((Pi-Ave)/Ave×100%)為±5%以內。

2. 如請求項1之積層陶瓷電容器，其中上述介電層中之X之濃度相對於Ti 100 mol為0.05～0.3 mol。
3. 如請求項1之積層陶瓷電容器，其中上述陶瓷粒子之平均粒徑為80～800 nm。
4. 如請求項2之積層陶瓷電容器，其中上述陶瓷粒子之平均粒徑為80～800 nm。
5. 如請求項1至4中任一項之積層陶瓷電容器，其中上述陶瓷粒子主要由鈦酸鋇構成。
6. 如請求項1至4中任一項之積層陶瓷電容器，其中上述介電層具有Mo作為上述X。
7. 如請求項5之積層陶瓷電容器，其中上述介電層具有Mo作為上述X。