

公告本

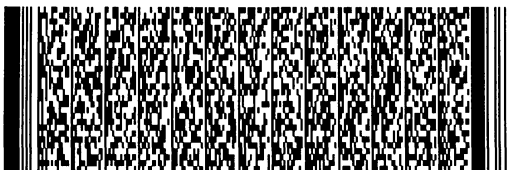
申請日期: 90 29	案號: 593206
類別: HOIG 4/12, C04B 35/46	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

593206


一、發明名稱	中文	積層陶瓷晶片型電容器及其製造方法
	英文	MULTILAYER CERAMIC CHIP CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME
二、發明人	姓名 (中文)	1. 增宮薰里 2. 增田健 3. 野村武史 4. 中野幸惠
	姓名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 中華民國 4. 中華民國
	住、居所	1. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號 2. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號 3. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號 4. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. TDK股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號
	代表人姓名 (中文)	1. 澤部肇
	代表人姓名 (英文)	1.



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 佐藤陽
	姓名 (英文)	5.
	國籍	5. 中華民國
	住、居所	5. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2000/03/31	2000-098507	有
日本 JP	2001/02/22	2001-046406	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明領域

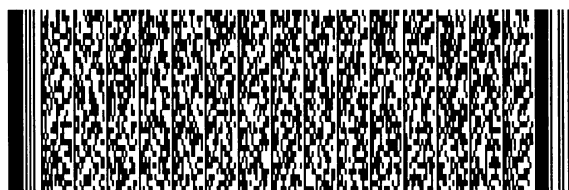
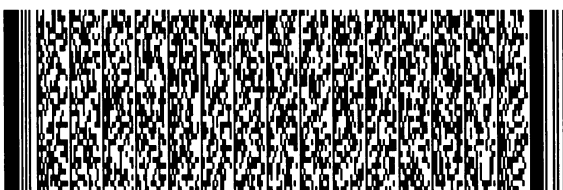
本發明係有關於一種積層陶瓷晶片型電容器及其製造方法，該電容器可使比電容率提高並令電容損失減少，且即使是在介電體層厚度薄的情況下電容溫度特性亦非常優異。

習知技術說明

積層陶瓷晶片型電容器係廣泛作為小型、大容量、高信賴性之電子零件來使用，且在1台電子機器中所使用的個數亦高達多數個。近年來，伴隨著機器的小型・高性能化，對於積層陶瓷晶片型電容器之更小型化、大容量化、低價格化及高信賴性化的要求亦愈趨嚴格。

積層陶瓷晶片型電容器通常係將內部電極用焊料膏(paste)與介電體用焊料膏利用片材(sheet)法或印刷法等進行層壓，並一體同時燒結來製造之。雖然內部電極用之導電材一般係使用Pd或Pd合金，但是由於Pd很貴，故也有使用比較便宜的Ni或Ni合金等之較便宜金屬的情形。使用上述較差金屬作為內部電極用之導電材時，由於若在大氣中進行燒結的話內部電極層會氧化掉，故必須在還原性氛圍中將介電體層與內部電極層同時燒結。但是，若在還原性氛圍中進行燒結的話，介電體層會還原而使比電阻降低。因此，非還原性之介電體材料陸續被開發。

為了實行積層陶瓷晶片型電容器之小型化及/或大容量化，故必須將介電體施行薄層化及/或多層化。此外，使用電容率高之介電體亦是必要的。以現今之狀況而言，



五、發明說明 (2)

薄層化係進展至層間 $3\ \mu\text{m}$ 以下。但是，若將介電體層薄層化的話，則施加電壓時由於作用於介電體層之電場會變強，故電容損失會明顯惡化，電容溫度特性亦會因此而劣化。

另一方面，為了製作出電容率高之介電體，故有將作為介電體層之主成份的原料粉末之粒徑加大等方法以及將介電體層之結晶粒徑加大之方法等等。

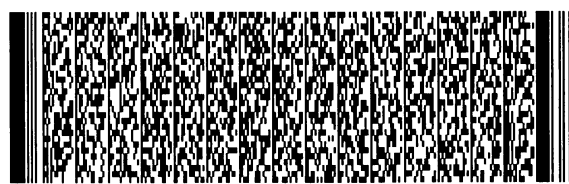
以可對應於 $3\ \mu\text{m}$ 以下般薄層化之非還原性介電體磁性組成物而言，有例如揭示於特開平9-241074號公報以及特開平9-241075號公報中之鈦酸鋇系物質。但是，由於上述物質之電容率為1000~2500左右，屬高電容率物質故電容損失會變得過大。

發明概要

本發明即係有鑑於上述之情況，故以提供一種積層陶瓷晶片型電容器及其製造方法為目的，該電容器可使比電容率提高並令電容損失減少，且即使是在介電體層厚度薄的情況下電容溫度特性亦非常優異。

為了達成上述目的，本發明之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，係用於製造具備有由介電體層與內部電極層交互地層壓所構成之電容器晶片體的積層陶瓷晶片型電容器，其特徵在於：

作為用以形成上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末，係使用在X光繞射圖中，(200)面之繞射線的尖峰強度($I_{(200)}$)



五、發明說明 (3)

相對於(002)面之繞射線的尖峰點角度與(200)面之繞射線的尖峰點角度之中間點的強度(I_b)之比(I₍₂₀₀₎/I_b)為4~16之原料粉末。上述比(I₍₂₀₀₎/I_b)並以5~15較佳。

在上述鈦酸鋇之原料粉末中，係以混合有於燒結後會變成氧化矽(第1副成份)之第1副成份原料較佳。

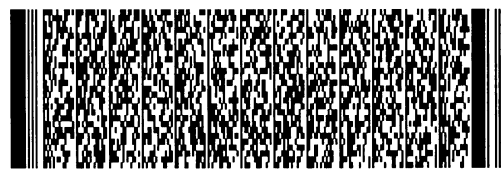
當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之BaTiO₃及氧化矽之SiO₂分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之BaTiO₃而言，第1副成份之莫耳比係以為2莫耳以上、12莫耳以下較佳，並以2莫耳以上、6莫耳以下更佳。

在上述鈦酸鋇之原料粉末中，係以混合有於燒結後會變成R氧化物(但是，R係擇自Sc、Y、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu中之至少1種者；第2副成份)之第2副成份原料較佳。

當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之BaTiO₃及上述R氧化物之R₂O₃分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之BaTiO₃而言，第2副成份之莫耳比係以為0莫耳以上、5莫耳以下較佳，並以0.1莫耳以上、3莫耳以下更佳。

在上述鈦酸鋇之原料粉末中，係以混合有於燒結後會變成擇自氧化鎂、氧化鋅以及氧化鉻中之至少1種成份(第3副成份)之第3副成份原料較佳。

當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之BaTiO₃、氧化鎂之MgO、氧化鋅之ZnO、氧化鉻之



五、發明說明 (4)

$1/2(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第3副成份之莫耳比係以為0莫耳以上、3莫耳以下較佳，並以大於0莫耳、2.5莫耳以下更佳。

在上述鈦酸鋇之原料粉末中，係以混合有於燒結後會變成氧化錳(第4副成份)之第4副成份原料較佳。

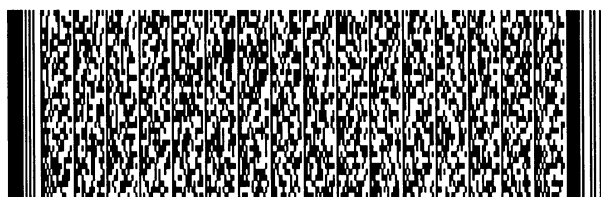
當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 及氧化錳之 MnO 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第4副成份之莫耳比係以為0莫耳以上、1莫耳以下較佳，並以大於0莫耳、0.5莫耳以下更佳。

在上述鈦酸鋇之原料粉末中，係以混合有於燒結後會變成擇自氧化鋇、氧化鈣以及氧化鋇中之至少1種成份(第5副成份)之第5副成份原料較佳。

當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 、氧化鋇之 BaO 、氧化鈣之 CaO 、氧化鋇之 SrO 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第5副成份之莫耳比係以為0莫耳以上、12莫耳以下較佳，並以2莫耳以上、6莫耳以下更佳。

在上述鈦酸鋇之原料粉末中，係以混合有於燒結後會變成氧化釩(第6副成份)之第6副成份原料較佳。

當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 及氧化釩之 V_2O_5 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第6副成份之莫耳比係以



五、發明說明 (5)

為0莫耳以上、0.5莫耳以下較佳，並以大於0莫耳、0.2莫耳以下更佳。

上述鈦酸鋇之原料粉末的比表面積係以為1.0~8.0m²/g較佳，並以1.0~4.0m²/g更佳。

若繞射線之尖峰強度的比($I_{(200)}/I_b$)不滿上述範圍的話，所得到之電容器的電容損失就會變大。又，若繞射線之尖峰強度的比($I_{(200)}/I_b$)超過上述範圍的話，就很難作成試料。

若比表面積不滿上述範圍的話，則原料粉末之粒子徑就會變大，使得IR加速壽命在施行薄層化之際有劣化之傾向。又，若比表面積超過上述範圍的話，就很難作成試料。

若第1副成份之含有量不滿上述範圍的話，燒結性就會惡化；又，若含有量超過上述範圍的話，電容率就會有降低之傾向。若第2副成份之含有量超過上述範圍的話，電容率就會降低，且燒結性會有惡化之傾向。若第3副成份之含有量超過上述範圍的話，電容率就會降低，且電容溫度特性會有惡化之傾向。若第4副成份之含有量超過上述範圍的話，電容率就會降低，且電容溫度特性會有惡化之傾向。若第5副成份之含有量超過上述範圍的話，燒結性就會有惡化之傾向。若第6副成份之含有量超過上述範圍的話，電容率就會有明顯降低之傾向。

藉由令用以構成介電體層之鈦酸鋇原料粉末其X光繞射之特性落在本發明之範圍內，即可提供出電容率高且電



五、發明說明 (6)

容損失小、電容溫度特性優良之大電容積層陶瓷晶片型電容器。

以下，配合圖式並基於實施例來對本發明進行說明。

圖式簡單說明

第1圖係本發明之一實施例的積層陶瓷晶片型電容器之概略剖面圖。

第2圖係本發明之一實施例的原料粉末之X光繞射圖。

第3圖係表示本發明之一實施例的電容器樣品其電容溫度變化率之圖。

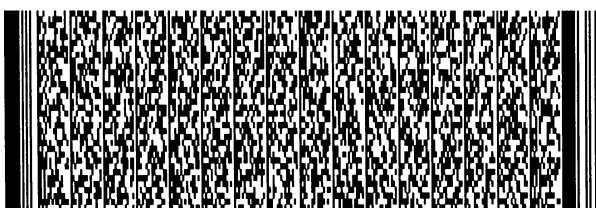
符號說明

- 1~積層陶瓷晶片型電容器； 2~介電體層
3~內部電極； 4~外部電極
10~電容器晶片體。

較佳實施例的詳細說明

積層陶瓷晶片型電容器

如第1圖所示，本發明之積層陶瓷晶片型電容器1係具有由介電體層2與內部電極3交互地層壓所構成之電容器晶片體10，而在上述電容器晶片體10之外表面則具有可與內部電極3導電之外部電極4。內部電極層3係由其端面與電容器晶片體10相向之2個表面交互地露出來層壓之，外部電極4則係形成於電容器晶片體10之上述相向的2個外表面



五、發明說明 (7)

以構成既定之電容器電路。

本發明之積層陶瓷晶片型電容器，係利用使用焊料膏之一般印刷法或片材法來作成綠晶片(green chip)並將其燒結之後，再藉由將外部電極印刷乃至於轉印並燒結來製造之。

< 介電體層2 >

介電體層2係包含有鈦酸鋇作為主成份。在常溫附近，鈦酸鋇之結晶係為正方晶系。此時，在例如第2圖所示之X光繞射圖中，分別觀察(002)面之繞射線為 $2\theta = 44.9^\circ$ 的附近以及(200)面之繞射線為 $2\theta = 45.4^\circ$ 的附近。令(002)面之繞射線尖峰點的角度及強度為 $2\theta_{(002)}$ 與 $I_{(002)}$ 、(200)面之繞射線尖峰點的角度及強度為 $2\theta_{(200)}$ 與 $I_{(200)}$ 時，在本發明中之鈦酸鋇的原料粉末係使用 $I_{(200)}/I_b$ 為4~16、更佳為5~15的原料粉末。另外， $I_{(200)}/I_b$ 其定義如下。亦即，令(002)面之繞射線尖峰點的角度與(200)面之繞射線尖峰點的角度其中間之角度為 $2\theta_b$ ，也就是說 $2\theta_b = (2\theta_{(002)} + 2\theta_{(200)})/2$ ，並以其中間角度 $2\theta_b$ 之強度 I_b 為基準而與(200)面之繞射線尖峰強度 $I_{(200)}$ 之比即為 $I_{(200)}/I_b$ 。若 $I_{(200)}/I_b$ 太小，則電容損失就會變大。此外， $I_{(200)}/I_b$ 之上限並未特別限定，但若超過本發明之範圍就很難作成原料粉末。

又，鈦酸鋇原料粉末之比表面積係以為 $1.0 \sim 8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 較佳，並以 $1.0 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 更佳。若比表面積過小的話，則在施行薄層化之際IR加速壽命會劣化。又，若比表面積過



五、發明說明 (8)

大的話，則電容率就會降低，電容溫度特性會劣化。另外，原料粉末之比表面積若對應粉末之平均粒徑而將比表面積換算成粒徑的話，則本發明中之原料粉末的粒徑就以 $0.2\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 較佳、 $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 更佳。

又，在介電體層2中除了包含有作為主成份之鈦酸鋇以外，也可含有：

作為第1副成份之氧化矽、

作為第2副成份之R氧化物(但是，R係擇自Sc、Y、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu中之至少1種者)、

作為第3副成份之擇自氧化鎂、氧化鋅以及氧化鉻中之至少1種成份、

作為第4副成份之氧化錳、

作為第5副成份之擇自氧化鋇、氧化鈣以及氧化鋇中之至少1種成份、以及

作為第6副成份之氧化釩。

此時，當將鈦酸鋇之 BaTiO_3 、

氧化矽之 SiO_2 、

R氧化物之 R_2O_3 、

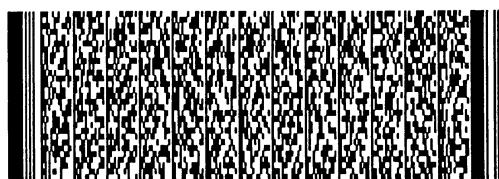
氧化鎂之 MgO 、氧化鋅之 ZnO 、氧化鉻之 $1/2(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 、

氧化錳之 MnO 、

氧化鋇之 BaO 、氧化鈣之 CaO 、氧化鋇之 SrO 、

氧化釩之 V_2O_5 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳之 BaTiO_3 而言的比例如下：

第1副成份：2莫耳以上、12莫耳以下，並以2莫耳以



五、發明說明 (9)

上、6 莫耳以下較佳；

第2副成份：0 莫耳以上、5 莫耳以下，並以0.1 莫耳以上、3 莫耳以下較佳；

第3副成份：0 莫耳以上、3 莫耳以下，並以大於0 莫耳、2.5 莫耳以下較佳；

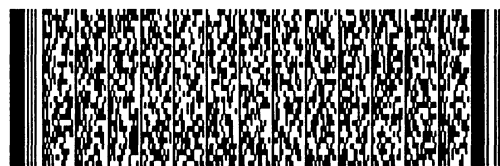
第4副成份：0 莫耳以上、1.0 莫耳以下，並以大於0 莫耳、0.5 莫耳以下較佳；

第5副成份：0 莫耳以上、12 莫耳以下，並以2 莫耳以上、6 莫耳以下較佳；以及

第6副成份：0 莫耳以上、0.5 莫耳以下，並以大於0 莫耳、0.2 莫耳以下較佳。

若氧化矽之含有量不滿上述範圍的話，燒結性就會惡化；又，若含有量超過上述範圍的話，電容率就會有降低之傾向。若R氧化物(稀土類氧化物)之含有量超過上述範圍的話，電容率就會降低，且燒結性會有惡化之傾向。若氧化錳以及氧化鎂之含有量過多的話，電容率就會降低，且電容溫度特性會有惡化之傾向。若氧化鋇+氧化鈣之含有量超過上述範圍的話，燒結性就會有惡化之傾向。各氧化物之氧化狀態並未特別限定，各成份之上述比率可由構成各氧化物之金屬元素的比率換算成上述之氧化物而求出。

另外，在鈦酸鋇之原料粉末中亦可含有其他之副成份原料。以其他之副成份原料而言，可舉例如：擇自Zr、Nb、Ta、La、Mo、W、Co、Ni、C、Pb、Bi、Al及Li等之中



五、發明說明 (10)

1種以上之元素的氧化物或是於燒結後會變成上述氧化物之化合物。

< 內部電極層3 >

在內部電極層3中所含有的導電材並未特別限定，但由於介電體層2之構成材料具有耐還原性，故可使用較便宜的金屬。以作為導電材來使用之較便宜的金屬而言，係以Ni或Ni合金較佳。以Ni合金而言，係以擇自Mn、Cr、Co以及Al中1種以上之元素與Ni之合金較佳，而合金中之Ni含有量係以95重量%以上較佳。

另外，在Ni或Ni合金中亦可含有0.1重量%程度以下之P等各種微量成份。

內部電極層之厚度可對應用途等來適宜選定之，通常係為0.5~5 μm ，並特別以0.5~2.5 μm 程度較佳。

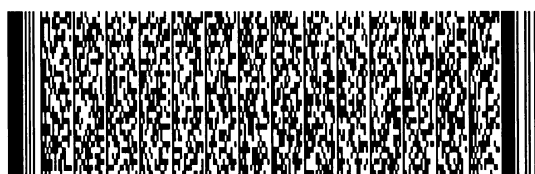
< 外部電極4 >

在外部電極4中所含有的導電材並未特別限定，在本發明中可使用便宜的Ni、Cu及上述等之合金。

外部電極之厚度可對應用途等來適宜選定之，通常係以10~50 μm 程度較佳。

積層陶瓷晶片型電容器之製造方法

本發明之積層陶瓷晶片型電容器，係利用使用焊料膏之一般印刷法或片材法來作成綠晶片(green chip)並將其燒結之後，再藉由將外部電極印刷乃至於轉印並燒結來製造之。



五、發明說明 (11)

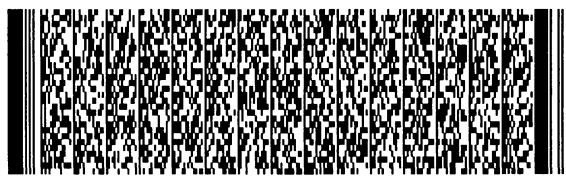
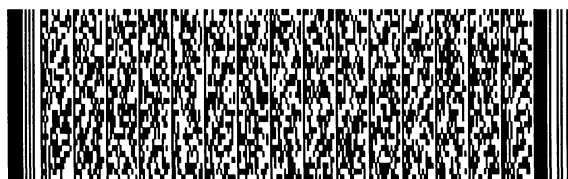
< 介電體層用焊料膏 >

介電體層用焊料膏係由介電體原料及有機展色劑所混煉而製造。在介電體原料中係對應介電體層用之組成而使用粉末。介電體原料之製造方法並未特別限定，可使用在利用水熱合成法等所合成之鈦酸鋇中混合副成份原料之方法較佳。又，也可使用將 BaCO_3 與 TiO_2 與副成份原料之混合物進行煨燒而使其發生固相反應之乾式合成法，亦可使用水熱合成法。此外，亦可將利用共沉澱法、溶膠·凝膠法、鹼加水分解法、沉澱混合法等所得到的沉澱物與副成份原料之混合物施行煨燒。另外，在副成份原料中亦可使用氧化物或因為燒結而變成氧化物之各種化合物，例如：可使用至少1種之碳酸鹽、乙二酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物及有機金屬化合物等。

有機展色劑係為將粘合劑溶解於有機溶劑中而成者。有機展色劑所使用的粘合劑並未特別限定，可由乙基纖維素等一般之粘合劑中適當選用之。又，所使用的有機溶劑亦未特別限定，可對應所利用之印刷法或片材法等方法而由萘品醇、二甘醇一丁醚、丙酮、甲苯等各種有機溶劑中適當選用之。

< 內部電極層用焊料膏 >

內部電極層用焊料膏，係將上述之各種導電性金屬或合金所構成之導電材或者是於燒結後會變成上述導電材之各種氧化物、有機金屬化合物、樹脂物等跟上述之有機展色劑進行混煉而調製成。



五、發明說明 (12)

< 外部電極層用焊料膏 >

外部電極層用焊料膏可利用與上述之內部電極用焊料膏同樣的方法來調整之。

< 有機展色劑含有量 >

上述各焊料膏中之有機展色劑的含有量並未特別限制，為一般的含有量即可，例如粘合劑為1~5重量%程度、溶劑為10~50重量%程度。又，在各焊料膏中必要時亦可對應含有擇自各種分散材、可塑劑、介電體及絕緣體等之添加物。上述物質之總含有量係以在10重量%以下較佳。

< 綠晶片之製作 >

使用印刷法時，係將介電體層用焊料膏以及內部電極層用焊料膏層壓印刷於PET等之基板上，並依既定形狀予以切斷之後，再由基板剝離而成綠晶片。

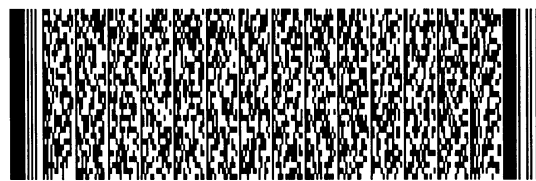
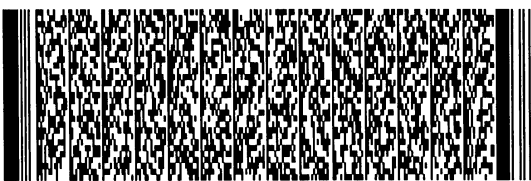
又，利用片材法時，係使用介電體層用焊料膏來形成綠片材，再於該綠片材上層壓已印刷有內部電極層用焊料膏之物後，依既定形狀予以切斷而成綠晶片。

< 去粘合劑處理步驟 >

在燒結前先對綠晶片施行去粘合劑處理。去粘合劑處理可在一般的條件下來進行，但是當內部電極層之導電材是使用Ni及Ni合金等較便宜金屬時，則特別以採用下述之條件下來進行較佳：

昇溫速度：5~300℃/小時，特別是10~100℃/小時；

保持溫度：180~400℃，特別是200~300℃；



五、發明說明 (13)

溫度保持時間：0.5~24 小時，特別是5~20 小時；

氛圍：空氣中。

< 燒結步驟 >

綠晶片燒結時之氛圍可對應內部電極層用焊料膏中之導電材的種類來適當選用之，當使用Ni及Ni合金等之較便宜金屬來作為導電材時，燒結氛圍中之氧分壓係以為 10^{-8} ~ 10^{-15} 大氣壓較佳。若氧分壓不滿上述範圍的話，則內部電極層之導電材就會發生異常燒結，而造成斷續現象。又，若氧分壓超過上述範圍的話，則內部電極層就會有氧化的傾向。

燒結時之保持溫度為1100~1400℃，並特別以1200~1320℃較佳。若保持溫度不滿上述範圍的話，就無法充份地緻密化；若超過上述範圍的話，就會因內部電極層之異常燒結而造成電極之斷續或者是因內部電極層構成材料之擴散而使電容溫度特性產生惡化之傾向。

上述條件以外之各種條件係以如下所述般較佳：

昇溫速度：50~500℃/小時，特別是200~300℃/小時；

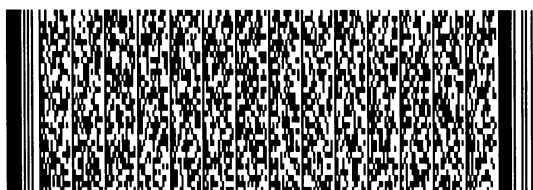
溫度保持時間：0.5~8小時，特別是1~3小時；

冷卻速度：50~500℃/小時，特別是200~300℃/小時。

燒結氛圍係以還原性氛圍較佳，而就氛圍氣體而言，則是以例如將 N_2 與 H_2 之混合氣體增濕來使用之較佳。

< 退火步驟 >

在還原性氛圍中進行燒結時，係以對電容器晶片體施行回火較佳。回火係用以將介電體層進行再氧化之處理，



五、發明說明 (14)

由於藉此可明顯令IR加速壽命增長，故可提高信賴性。

回火氛圍中之氧分壓係以為 10^{-9} 大氣壓以上、特別是 10^{-6} ~ 10^{-9} 大氣壓較佳。若氧分壓不滿上述範圍的話，則介電體層之再氧化就會很困難，若超過上述範圍的話，則內部電極層就會有氧化的傾向。

回火時之保持溫度為 1100°C 以下，並特別以 500 ~ 1100°C 較佳。若保持溫度不滿上述範圍的話，則介電體層之氧化就會變得不充份，而導致IR有降低之傾向；若超過上述範圍的話，則不僅內部電極層會氧化而使電容降低，內部電極層也會與介電體成份反應，而導致容易產生電容溫度特性之惡化及IR之降低。另外，回火亦可僅由昇溫過程以及降溫過程來構成。亦即，溫度保持時間也可為零。在此情況下，保持溫度即等同於最高溫度。

上述條件以外之各種條件係以如下所述般較佳：

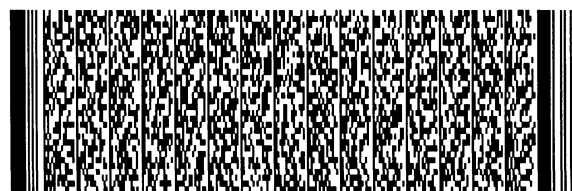
溫度保持時間： 0 ~ 20 小時，特別是 2 ~ 10 小時；

冷卻速度： 50 ~ $500^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，特別是 100 ~ $300^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 。

另外，在氛圍用氣體中係以使用已增濕之 N_2 氣體等較佳。

在上述之去黏合劑處理、燒結以及回火中，於施行 N_2 氣體或混合氣體等之增濕時，可使用例如濕潤器等。此情形下，水溫係以 5 ~ 75°C 的程度較佳。

去黏合劑處理、燒結以及回火可連續進行之，亦可獨自進行之。當連續進行上述步驟時，係以如下所述般較佳：於去黏合劑處理後，在不冷卻下改變氛圍，接著昇溫



五、發明說明 (15)

至燒結時之保持溫度進行燒結，再來冷卻之，當到達回火之保持溫度時改變氛圍以進行回火。另一方面，當獨自進行上述步驟時，係以如下所述般較佳：於燒結時，在 N_2 氣體或增濕之 N_2 氣體氛圍下昇溫至去黏合劑處理時之保持溫度後，改變氛圍並更進一步繼續昇溫，待到達回火時之保持溫度並冷卻之後，再改變為 N_2 氣體或增濕之 N_2 氣體氛圍並繼續冷卻。又，當回火之際，亦可在 N_2 氣體氛圍下昇溫至保持溫度後再改變氛圍，也可令回火之全程皆處於增濕之 N_2 氣體氛圍下。

< 外部電極之形成 >

利用例如桶狀(barrel)研磨或噴砂研膜等對由上述步驟所得到之電容器晶片體施以端面研磨，並將外部電極用焊料膏進行印刷乃至於轉印而燒結，以形成外部電極4。外部電極用焊料膏之燒結條件，係以例如在已增濕的 N_2 與 H_2 之混合氣體中於 $600\sim 800^\circ C$ 下燒結10分鐘~1小時左右較佳。然後，必要時可對應於外部電極4之表面利用電鍍等方式形成被覆層。

如上述般所製造出之本發明的積層陶瓷晶片型電容器，可藉由錫焊焊接等方式實裝於印刷基板等之上而用於各種電子機器等。

另外，本發明並不限於上述之實施型態，凡在不脫離本發明之範圍內均可做種種之變更及潤飾。

以下，基於更詳細的實施例來對本發明進行說明，然其並非用以限定本發明。



五、發明說明 (16)

實施例1

按照以下所示之順序來製作積層陶瓷晶片型電容器。

< 介電體層用焊料膏 >

首先，準備BaTiO₃原料粉末。上述原料粉末係利用固相法所製作出。亦即，將BaCO₃+TiO₂在1100℃下煅燒2小時所得之物質施行4小時濕式粉碎即得BaTiO₃原料粉末。上述BaTiO₃原料粉末之比表面積以及X光繞射圖中之I₍₂₀₀₎/I_b值係如表1所示。

另外，BaTiO₃原料粉末之比表面積係利用BET法來測定之。又，原料粉末之X光繞射圖係利用粉末X光(Cu-K α光)繞射裝置於下述之條件下來測定之。

X光產生條件：

輸出：45kV-40mA

掃描寬度：0.2°/分

X光檢測條件：

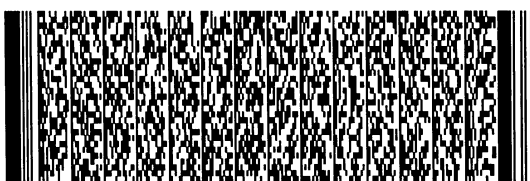
平行狹縫：1.0°

發散狹縫：1.0°

受光狹縫：0.30毫米

相對於上述之BaTiO₃原料粉末100莫耳而言，將作為第1~第6副成份原料之MnCO₃、MgCO₃、BaCO₃、CaCO₃、SiO₂、Y₂O₃及V₂O₅以下述之組成來添加之，並利用球銑床(ball mill)施行16小時濕式混合而作成介電體材料：

MnCO₃：0.37莫耳，MgCO₃：0莫耳，BaCO₃：1.8莫耳，



五、發明說明 (17)

CaCO_3 : 1.2 莫耳, SiO_2 : 3 莫耳, Y_2O_3 : 2 莫耳, 以及 V_2O_5 : 0.01 莫耳。

其次, 將各介電體原料及適量的有機展色劑再進一步以球銑床進行混合而膏化。

製作出使用上述介電體層用焊料膏之積層陶瓷晶片型電容器。首先, 在使用介電體層用焊料膏之PET膜上以燒結後介電體層之厚度會變為 $2\ \mu\text{m}$ 般來形成綠晶片, 並於其上印刷作為內部電極層之混煉有Ni及有機展色劑之Ni內部電極用焊料膏之後, 由PET膜將片材剝離。層壓利用上述步驟所製作出的複數片之片材, 並施行加壓接著而得到綠積層體。片材之積層數為4層。

其次, 將綠積層體依既定尺寸切斷而成為綠晶片, 並經去黏合劑處理後, 於下述之條件下連續地進行燒結以及回火, 即可製作出電容器晶片體。

< 去黏合劑處理 >

昇溫速度: $27\ ^\circ\text{C}/\text{小時}$;

保持溫度: $240\ ^\circ\text{C}$;

溫度保持時間: 8 小時;

氛圍: 空氣中。

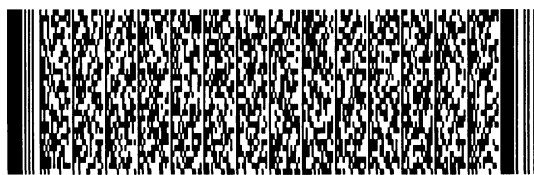
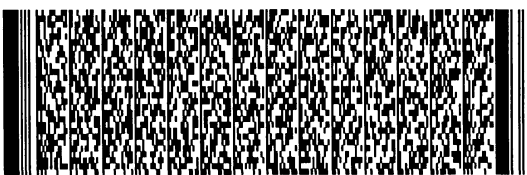
< 燒結 >

昇溫速度: $200\ ^\circ\text{C}/\text{小時}$;

保持溫度: 在 $1100\sim 1400\ ^\circ\text{C}$ 的範圍內適當選擇之;

溫度保持時間: 2 小時;

氛圍: 增濕之 N_2 與 H_2 之混合氣體。



五、發明說明 (18)

< 回火 >

保持溫度：1050 °C ；

溫度保持時間：2 小時 ；

氛圍：增濕之 N_2 氣體 ；

氧分壓： 10^{-6} 氣壓。

另外，於施行各個氛圍氣體之增濕時係使用濕潤器，水溫為30 °C。

< 電容器樣品 >

外部電極，係將所得到的電容器晶片體之端面利用噴砂法研磨之後，再藉由把作為外部電極之In-Ga電極塗佈於上述端面來形成，如此即得到如第1圖所示之積層陶瓷晶片型電容器樣品。

如上述步驟所製造出的積層陶瓷晶片型電容器樣品之尺寸為3.2微米×1.6微米×0.5微米。

< 測定 >

針對各樣品進行下述之測定。其結果如表2所示。

· 比電容率 ϵ_r ：

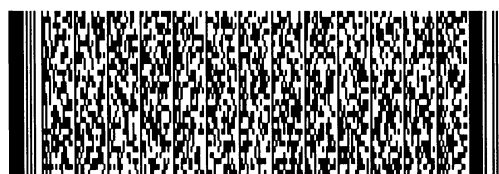
在25 °C下，利用LCR量測器於頻率1kHz、電壓1Vrms的條件下測定出電容器樣品之電容，再算出比電容率 ϵ_r 。

· 電容損失 $\tan \delta$ ：

在25 °C下，利用LCR量測器於頻率1kHz、電壓1Vrms的條件下測定出電容器樣品之電容損失。

· CR積 ：

在25 °C下，測定施加10V之電壓1分鐘下之絕緣電阻



五、發明說明 (19)

IR，並算出跟在上述條件下所測定出之電容測定值之積的CR積。

· 電容溫度特性：

利用LCR量測器，針對 $-25\sim+85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，於頻率1kHz、電壓1Vrms、測定電壓1V下測定電容，並以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作為基準溫度而算出電容變化率 $\Delta C/C$ 。

【表 1】

樣品編號	BaTiO ₃	
	比表面積 (m ² /g)	I ₍₂₀₀₎ /I _b
實施例 1	1.8	9.8
比較例 1	1.7	2.1
實施例 2	2.3	14.1
實施例 3	2.5	8.9
比較例 2	2.6	3.4
實施例 4	3.6	9.4
比較例 3	3.5	2.3
實施例 5	3.5	5.5



五、發明說明 (20)

【表 2】

樣品編號	電容率 ϵ_r	電容損失 $\tan\delta$ (%)	CR 積 ($M\Omega \cdot \mu F$)	電容變化率 $\Delta C/C$ (%)	
				-25°C	+85°C
實施例 1	4120	7.5	1297	-4.0	-9.2
比較例 1	3240	10.9	1118	-3.0	-10.0
實施例 2	3723	5.5	1241	-3.9	-9.3
實施例 3	3820	6.7	1433	-5.1	-8.8
比較例 2	3247	9.6	1214	-2.2	-8.6
實施例 4	3404	6.2	262	-6.6	-0.4
比較例 3	3004	9.2	1545	-8.2	-0.5
實施例 5	3352	7.8	2015	-7.2	-1.0

比較例 1

如表 1 所示般，除了使用比表面積為 1.7 及 X 光繞射圖中之 $I_{(200)}/I_b$ 值為 2.1 之 $BaTiO_3$ 原料粉末(利用水熱合成法所得到之市售品)以外，其餘步驟皆與實施例 1 相同而製作出電容器樣品，並施行同樣的試驗。其結果如表 2 所示。

實施例 2

如表 1 所示般，除了使用比表面積為 2.3 及 X 光繞射圖中之 $I_{(200)}/I_b$ 值為 14.1 之 $BaTiO_3$ 原料粉末(利用水熱合成法所得到之市售品)以外，其餘步驟皆與實施例 1 相同而製作出電容器樣品，並施行同樣的試驗。其結果如表 2 所示。



五、發明說明 (21)

實施例3

如表1所示般，除了使用比表面積為2.5及X光繞射圖中之 $I_{(200)}/I_b$ 值為8.9之 $BaTiO_3$ 原料粉末(利用水熱合成法所得到之市售品)以外，其餘步驟皆與實施例1相同而製作出電容器樣品，並施行同樣的試驗。其結果如表2所示。另外，本實施例之 $BaTiO_3$ 原料粉末的X光繞射圖係如第2圖所示，電容器之電容溫度變化率則如第3圖所示。

比較例2

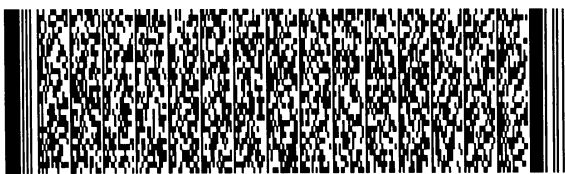
如表1所示般，除了使用比表面積為2.6及X光繞射圖中之 $I_{(200)}/I_b$ 值為3.4之 $BaTiO_3$ 原料粉末(利用水熱合成法所得到之市售品)以外，其餘步驟皆與實施例1相同而製作出電容器樣品，並施行同樣的試驗。其結果如表2所示。另外，本比較例之 $BaTiO_3$ 原料粉末的X光繞射圖係如第2圖所示。

實施例4

如表1所示般，除了使用比表面積為3.6及X光繞射圖中之 $I_{(200)}/I_b$ 值為9.4之 $BaTiO_3$ 原料粉末(利用水熱合成法所得到之市售品)以外，其餘步驟皆與實施例1相同而製作出電容器樣品，並施行同樣的試驗。其結果如表2所示。

比較例3

如表1所示般，除了使用比表面積為3.5及X光繞射圖



五、發明說明 (22)

中之 $I_{(200)}/I_b$ 值為2.3之 $BaTiO_3$ 原料粉末(利用乙二酸鹽法所得到之市售品)以外，其餘步驟皆與實施例1相同而製作出電容器樣品，並施行同樣的試驗。其結果如表2所示。

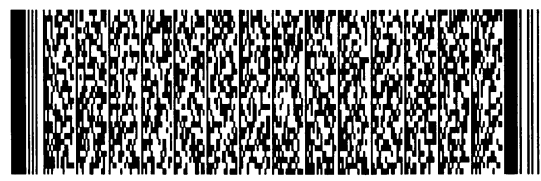
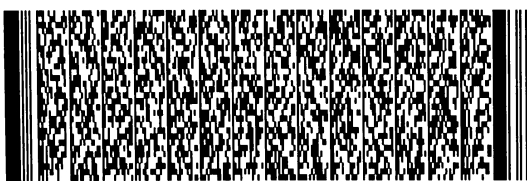
實施例5

如表1所示般，除了使用比表面積為3.5及X光繞射圖中之 $I_{(200)}/I_b$ 值為5.5之 $BaTiO_3$ 原料粉末(利用與實施例1相同的固相法所得到之原料粉末，濕式粉碎時間為16小時)以外，其餘步驟皆與實施例1相同而製作出電容器樣品，並施行同樣的試驗。其結果如表2所示。

評鑑

將表1中所示之實施例1與比較例1(或實施例3與比較例2、實施例4以及實施例5與比較例3)來作比較，在原料的比表面積幾乎相同的情形下，當 $I_{(200)}/I_b$ 為4~16時，即如表2所示般，電容率會向上提昇，同時可減少電容損失。此外，在本發明之實施例中，於CR積向上提昇的同時，電容溫度變化率亦可滿足JIS之B特性。

如上所述，若依據本發明的話，即可製造出可使比電容率提高(例如3000以上)並令電容損失減少，且即使是在介電體層厚度薄(例如3 μm 以下)的情況下電容溫度特性亦非常優異之積層陶瓷晶片型電容器。



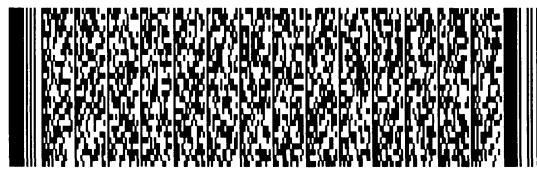
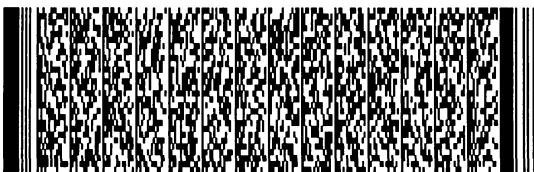
四、中文發明摘要 (發明之名稱：積層陶瓷晶片型電容器及其製造方法)

一種積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，係用於製造具備有由介電體層與內部電極層交互地層壓所構成之電容器晶片體的積層陶瓷晶片型電容器，其中：

作為用以形成介電體層之鈦酸鋇的原料粉末，係使用在X光繞射圖中，(200)面之繞射線的尖峰強度($I_{(200)}$)相對於(002)面之繞射線的尖峰點角度與(200)面之繞射線的尖峰點角度之中間點的強度(Ib)之比($I_{(200)}/Ib$)為4~16之原料粉末。

英文發明摘要 (發明之名稱：MULTILAYER CERAMIC CHIP CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME)

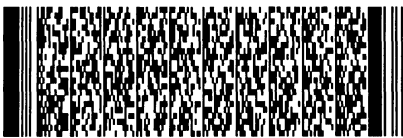
A method of production of a multilayer ceramic chip capacitor having a capacitor body configured by alternately stacked dielectric layers and internal electrode layers, comprising using as a power ingredient of barium titanate for forming the dielectric layers a powder ingredient having a ratio ($I_{(200)}/Ib$) of a peak intensity ($I_{(200)}$) of a diffraction line of a (200) plane with respect to an intensity (Ib) at an intermediate point between an angle of a peak point of diffraction line of a



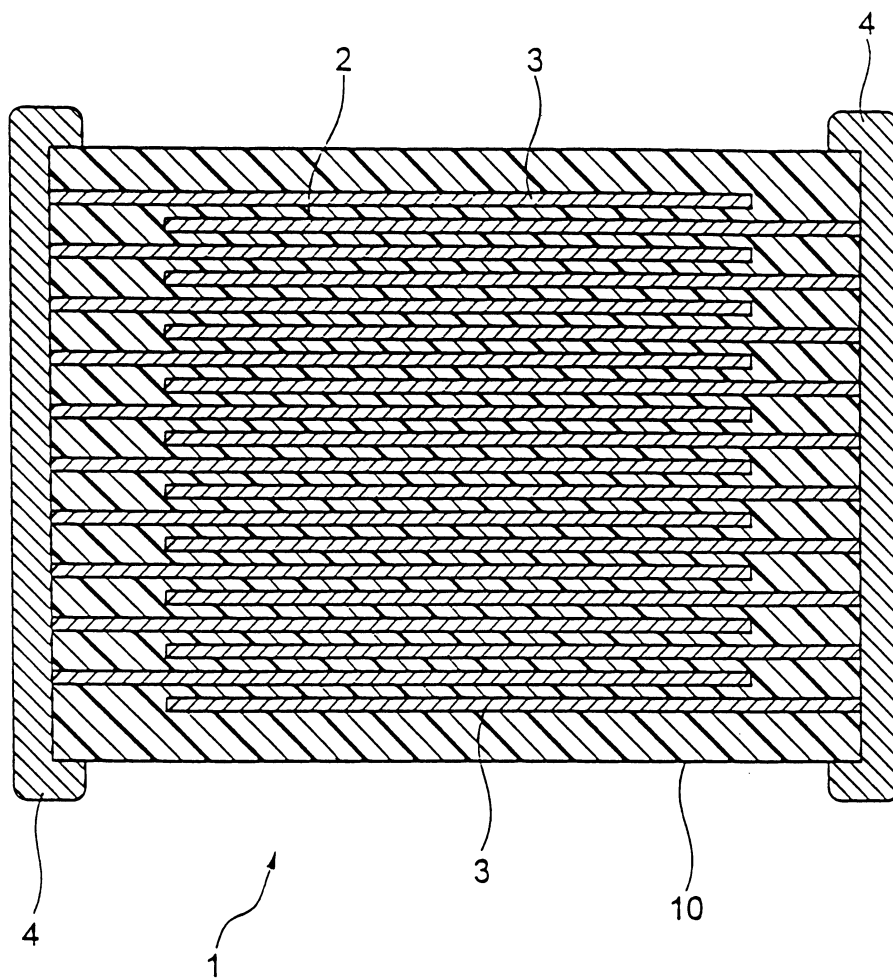
四、中文發明摘要 (發明之名稱：積層陶瓷晶片型電容器及其製造方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：MULTILAYER CERAMIC CHIP CAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME)

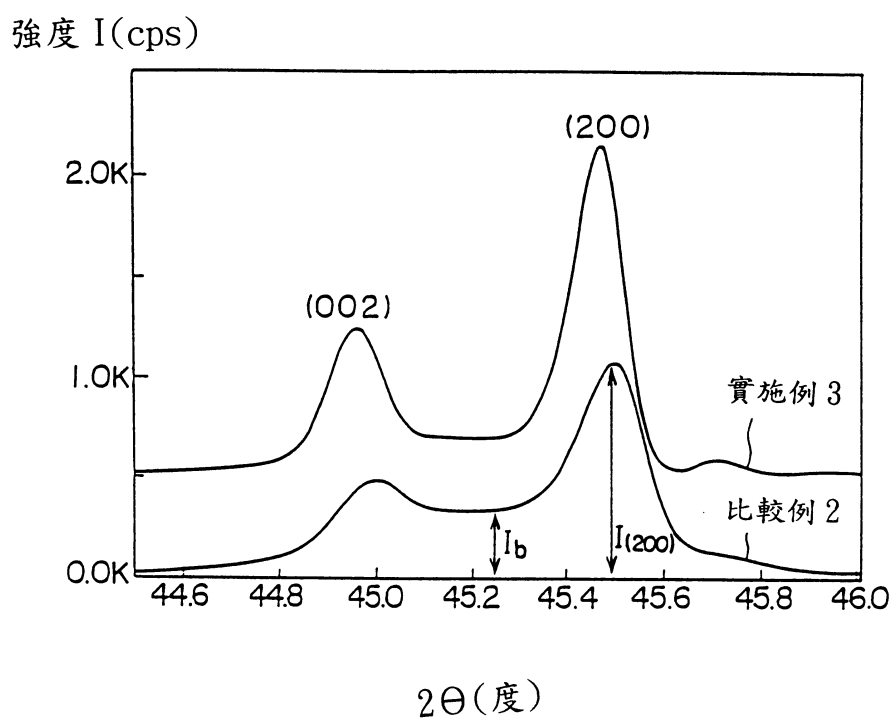
(002) plane and an angle of a peak point of diffraction line of a (200) plane in an X-ray diffraction chart of 4 to 17.



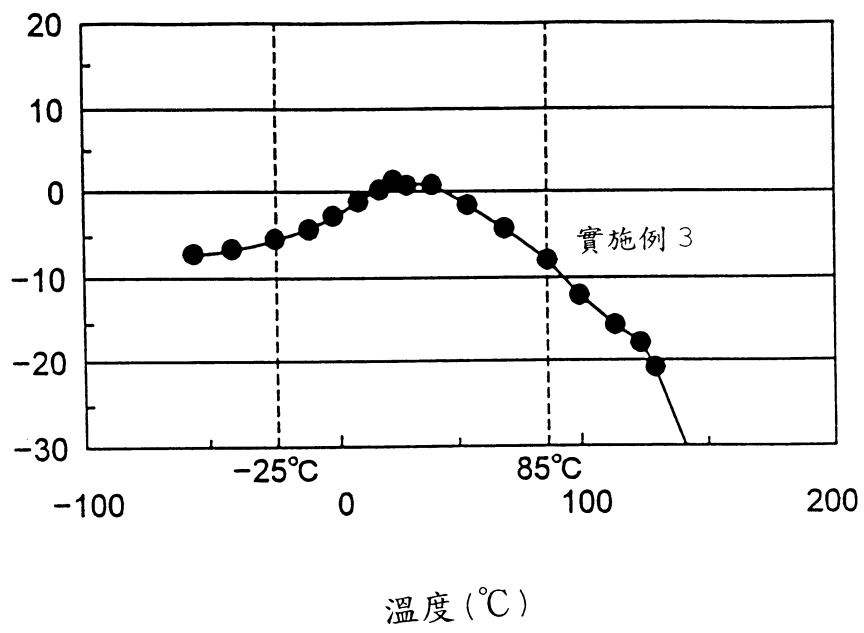
公告本



第 1 圖



第 2 圖

電容變化量 $\Delta C/C$ (%)

第 3 圖

六、申請專利範圍

1. 一種積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，係用於製造具備有由介電體層與內部電極層交互地層壓所構成之電容器晶片體的積層陶瓷晶片型電容器，其特徵如下：

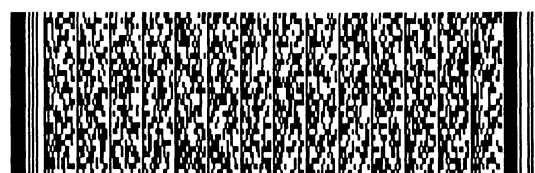
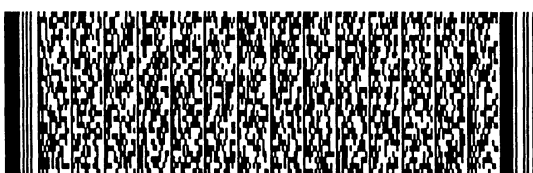
作為用以形成上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末，係使用在X光繞射圖中，(200)面之繞射線的尖峰強度($I_{(200)}$)相對於(002)面之繞射線的尖峰點角度與(200)面之繞射線的尖峰點角度之中間點的強度(I_b)之比($I_{(200)}/I_b$)為4~16之原料粉末。

2. 如申請專利範圍第1項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，在上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末外係混合有於燒結後會變成氧化矽(第1副成份)之第1副成份原料。

3. 如申請專利範圍第2項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 $BaTiO_3$ 及氧化矽之 SiO_2 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 $BaTiO_3$ 而言，第1副成份之莫耳比為2莫耳以上、12莫耳以下。

4. 如申請專利範圍第1項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，在上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末外係混合有於燒結後會變成R氧化物(但是，R係擇自Sc、Y、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu中之至少1種者；第2副成份)之第2副成份原料。

5. 如申請專利範圍第4項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，當將燒結後之上述介電體層中所含



六、申請專利範圍

有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 及上述R氧化物之 R_2O_3 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第2副成份之莫耳比為0莫耳以上、5莫耳以下。

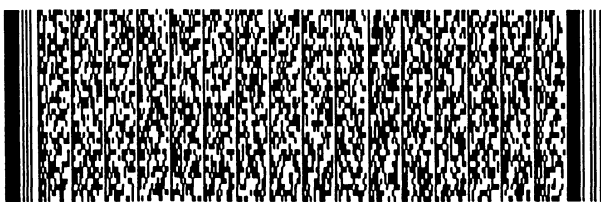
6. 如申請專利範圍第1項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，在上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末外係混合有於燒結後會變成擇自氧化鎂、氧化鋅以及氧化鉻中之至少1種成份(第3副成份)之第3副成份原料。

7. 如申請專利範圍第6項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 、氧化鎂之 MgO 、氧化鋅之 ZnO 、氧化鉻之 $1/2(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第3副成份之莫耳比為0莫耳以上、3莫耳以下。

8. 如申請專利範圍第1項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，在上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末外係混合有於燒結後會變成氧化錳(第4副成份)之第4副成份原料。

9. 如申請專利範圍第8項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 及氧化錳之 MnO 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第4副成份之莫耳比為0莫耳以上、1莫耳以下。

10. 如申請專利範圍第1項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，在上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉



六、申請專利範圍

末外係混合有於燒結後會變成擇自氧化鋇、氧化鈣以及氧化鋇中之至少1種成份(第5副成份)之第5副成份原料。

11. 如申請專利範圍第10項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 、氧化鋇之 BaO 、氧化鈣之 CaO 、氧化鋇之 SrO 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第5副成份之莫耳比為0莫耳以上、12莫耳以下。

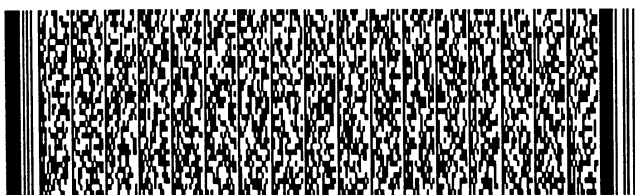
12. 如申請專利範圍第1項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，在上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末外係混合有於燒結後會變成氧化釩(第6副成份)之第6副成份原料。

13. 如申請專利範圍第12項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 及氧化釩之 V_2O_5 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第6副成份之莫耳比為0莫耳以上、0.5莫耳以下。

14. 如申請專利範圍第1項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，上述鈦酸鋇之原料粉末的比表面積為 $1.0\sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

15. 如申請專利範圍第1項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，在上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末外係混合有下列成份：

一於燒結後會變成氧化矽(第1副成份)之第1副成份原



六、申請專利範圍

料；

一 於燒結後會變成R氧化物(但是，R係擇自Sc、Y、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu中之至少1種者；第2副成份)之第2副成份原料；

一 於燒結後會變成擇自氧化鎂、氧化鋅以及氧化鉻中之至少1種成份(第3副成份)之第3副成份原料；

一 於燒結後會變成氧化錳(第4副成份)之第4副成份原料；以及

一 於燒結後會變成擇自氧化鋇、氧化鈣以及氧化鋇中之至少1種成份(第5副成份)之第5副成份原料。

16. 如申請專利範圍第15項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 $BaTiO_3$ 、

氧化矽之 SiO_2 、

R氧化物之 R_2O_3 、

氧化鎂之 MgO 、氧化鋅之 ZnO 、氧化鉻之 $1/2(Cr_2O_3)$ 、

氧化錳之 MnO 、

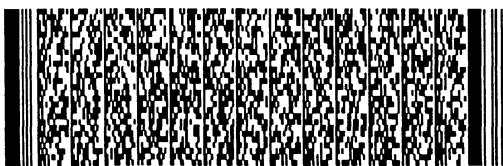
氧化鋇之 BaO 、氧化鈣之 CaO 、氧化鋇之 SrO 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳之 $BaTiO_3$ 而言的比例如下：

第1副成份：2莫耳以上、12莫耳以下；

第2副成份：0莫耳以上、5莫耳以下；

第3副成份：0莫耳以上、3莫耳以下；

第4副成份：0莫耳以上、1.0莫耳以下；以及



六、申請專利範圍

第5副成份：0莫耳以上、12莫耳以下。

17. 如申請專利範圍第16項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，在上述鈦酸鋇之原料粉末中係混合有於燒結後會變成氧化釩(第6副成份)之第6副成份原料，

且當將燒結後之上述介電體層中所含有的鈦酸鋇之 BaTiO_3 及氧化釩之 V_2O_5 分別換算成莫耳比來計算時，相對於100莫耳主成份之 BaTiO_3 而言，第6副成份之莫耳比為0莫耳以上、0.5莫耳以下。

18. 如申請專利範圍第15項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，上述鈦酸鋇之原料粉末的比表面積為 $1.0\sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

19. 如申請專利範圍第16項所述之積層陶瓷晶片型電容器之製造方法，其中，上述鈦酸鋇之原料粉末的比表面積為 $1.0\sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

20. 一種積層陶瓷晶片型電容器，具有由介電體層與內部電極層交互地層壓所構成之電容器晶片體，其中：

作為用以形成上述介電體層之鈦酸鋇的原料粉末，係使用在X光繞射圖中，(200)面之繞射線的尖峰強度($I_{(200)}$)相對於(002)面之繞射線的尖峰點角度與(200)面之繞射線的尖峰點角度之中間點的強度(I_b)之比($I_{(200)}/I_b$)為4~16之原料粉末來施行製造。

