

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、2005/4/1、2005-106477

2. 日本、2005/4/1、2005-106495

☐ 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：

【發明所屬之技術區域】

本發明係有關於積層陶瓷致動器之電子元件，且特別有關於在薄化優於介電率等電氣特性之介電體層的情形下也優於溫度特性、且信賴性高、小型且大容量的電子元件。

【先前技術】

近年，電化製品日益小型及高性能化，隨之而來的是對於電子元件也更要求小型化及高性能化。在以積層陶瓷致動器作為電子元件之一例的情況下，特別要求高容量、高信賴性。

但是，為了得到小型且高容量之積層陶瓷致動器，雖然介電體陶瓷層或內部電極層之薄層化是不可或缺的，但是隨之而來的是信賴性劣化的問題。另一方面，為了得到小型且高信賴性之積層陶瓷致動器，雖然介電體陶瓷層或內部電極層之厚層化是不可或缺的，但是卻無法得到高容量。

以得到顯示高容量且高信賴性之積層陶瓷致動器的方法而言，例如在文獻 1（特開平 5-9066 號公報）中，揭示一種滿足 EIA 規格之 X7R 特性、顯示更高介電率、且絕緣電阻高的介電體磁器組成物。但是，在上述文獻 1 所示之方法中，例如於將介電體陶瓷層薄層化至 $3\mu\text{m}$ 以下之際，未必可以得到滿足市場之要求的信賴性。

另外，在文獻 2（特開 2001-316176 號公報）中，揭示一種藉由在以 BaTiO_3 作為主成分之介電體粉末內使用微

細的材料、以及限定其最大粒徑或粒度分佈，以得到微細且顯示良好電氣特性之介電體陶瓷的方法。藉由將介電體陶瓷微細化，可以得到高信賴性。

但是，在上述文獻 2 中，假定介電體陶瓷層之厚度為 $30\ \mu\text{m}$ ，並予想於將介電體陶瓷層薄層化至 $3\ \mu\text{m}$ 以下之際，未必可以得到滿足市場之要求的信賴性。例如在文獻 2 中，雖然添加非常多的 Mn 或 Mg 等副成分，但是予想一旦添加組成物添加過剩時，由於在結晶粒界中供體或受體成分偏析等理由，而使得積層陶瓷致動器之信賴性降低。也就是說，在上述文獻 2 所記載之方法中，予想在將介電體層進一步薄層化之際，會有絕緣不良之增加或壽命等信賴性降低之問題。

而且，在文獻 3（特開平 11-302071 號公報）及文獻 4（特開 2002-29836 號公報）中，揭示一種藉由使用以 Ca 置換 Ba 之 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 母材作為主原料的介電體瓷器組成物，且此介電體瓷器組成物滿足 X7R 特性、且具有高信賴性。但是藉由此些特許文獻所記載之方法會導致對於直流電壓之容量的劣化加大，終究無法充分地滿足市場之要求。

【發明內容】

有鑑於此，本發明之目的係在薄化優於介電率等電氣特性之介電體層的情形下，也可以提供優於溫度特性、信賴性高、小型且大容量之積層陶瓷致動器的電子元件。

本發明者等發現即使在將介電體層之厚度薄層化至例如 $5\mu\text{m}$ 以下、 $3\mu\text{m}$ 以下之情況下，也可以藉由將位於構成介電體層之結晶粒子間的結晶粒界之厚度控制在適切值，而可以得到滿足 JIS 規格之 B 特性及 EIA 規格之 X5R 特性、且具有高信賴性、小型且大容量之積層陶瓷致動器等電子元件，因而推及並完成本發明。

也就是說，本發明之第 1 觀點之電子元件包括：

介電體層，係以鈦酸鋇作為主成分。其特徵在於：在形成前述介電體層之複數個陶瓷粒子中，存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子之比例佔全體之 30% 以上 95% 以下。

在本發明之第 1 觀點中，較佳者係在形成前述介電體層之複數個陶瓷粒子中，存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度為 0.75nm 以下之粒子之比例佔全體之 40% 以上 90% 以下。

本發明之第 2 觀點之電子元件包括：介電體層，以 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.15$) 所表示之鈦酸鋇鈣作為主成分。其特徵在於：在形成前述介電體層之複數個陶瓷粒子中，存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子之比例佔全體之 20% 以上 70% 以下。

在本發明之第 2 觀點中，較佳者係在形成前述介電體層之複數個陶瓷粒子中，存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度為 0.75nm 以下之粒子之比例佔全體之 25% 以上 65% 以下。

在本發明之第 1 及第 2 觀點中，一旦結晶粒界之厚度在 1nm 以下或 0.75nm 以下之粒子的比例過少時，不但介電體層之介電率降低，且絕緣電阻之壽命有變短的傾向。另外，一旦結晶粒界之厚度在 1nm 以下或 0.75nm 以下之粒子的比例過多時，不但介電體層之絕緣電阻之壽命變短，且溫度特性有惡化的傾向。

較佳者係介電體層之厚度在 $4.5\mu\text{m}$ 以下、更佳者係在 $3\mu\text{m}$ 以下、特別者係在 $2.5\mu\text{m}$ 以下。本發明於介電體層之厚度特別薄層化之情況下具有效果。

較佳者係陶瓷粒子之平均粒子徑在 $0.3\mu\text{m}$ 以下。雖然藉由縮小粒子徑可以得到良好的信賴性，但是藉由介電體粒子之尺寸效果卻難以得到高介電率。因此，例子徑之下限並不特別定義。但是，為了得到小的粒子徑則有必要使用小的原料，而由於其原料粉末變成那般小的程度則其處理會變得困難的緣故，所以陶瓷粒子之平均粒子徑通常以 $0.05\mu\text{m}$ 左右為下限。

較佳者係介電體層內含有作為副成分之鎂氧化物，且相對於 100 莫耳鈦酸鋇(BaTiO_3)或鈦酸鋇鈣($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$)而言，鎂氧化物之含量為 0~2 莫耳、更佳為 0~1 莫耳（其中，不包含 0）。

藉由含有 Mg 氧化物雖然可以達到介電體粒子之微細化，但是作為副成分之 MgO 添加量一旦過多時，雖然可以達到介電體粒子之微細化，但是會產生溫度特性之劣化或絕緣電阻之降低等缺點。因此，在上述不會使各種電氣特

性劣化的範圍內，較佳者係降低 MgO 含有量。

較佳者係介電體層內含有作為副成分之錳 (Mn) 氧化物及/或鉻 (Cr) 氧化物，且相對於 100 莫耳鈦酸鋇或鈦酸鋇鈣而言，前述錳 (Mn) 氧化物與鉻 (Cr) 氧化物之合計含量為 0~0.5 莫耳 (其中，不包含 0)、更佳為 0~0.4 莫耳 (其中，不包含 0)。

藉由含有 Mn 氧化物及/或是 Cr 氧化物，雖然具有促進燒結之效果、提高 IR (絕緣電阻) 之效果、提升高溫負荷壽命之效果；但是，一旦含有量過多的話，則會產生溫度特性之劣化或絕緣電阻之降低的缺點。因此，在上述不會使各種電氣特性劣化的範圍內，較佳者係降低 Mn 氧化物及/或是 Cr 氧化物含有量。

較佳者係介電體層內含有作為副成分之希土類 (R) 氧化物，且相對於 100 莫耳鈦酸鋇或鈦酸鋇鈣而言，R 氧化物之含量為 0~4 莫耳 (其中，不包含 0 及 4)、更佳為 0.5~3 莫耳、特別佳為 0.5~2 莫耳。

以 R 而言，較佳者係選自由 Sc、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Dy、Ho、Tb、Gd 及 Eu 所組成之群組中至少 1 種或是 2 種以上，更佳者係選自由 Y、Dy、及 Ho 所組成之群組中至少 1 種或是 2 種以上。

藉由預定範圍內含有 R 氧化物，可以控制結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子的比例，而可以達到本發明之作用效果。

較佳者係介電體層內含有作為副成分之釩 (V) 氧化

物、鎢 (W) 氧化物、鉭 (Ta) 氧化物及 / 或是鈮 (Nb) 氧化物，且相對於 100 莫耳鈦酸鋇或鈦酸鋇鈣而言，釩 (V) 氧化物、鎢 (W) 氧化物、鉭 (Ta) 氧化物及鈮 (Nb) 氧化物之合計含量為 0~0.5 莫耳 (其中，不包含 0)、更佳為 0~0.3 莫耳 (其中，不包含 0)、特別佳為 0~0.1 莫耳 (其中，不包含 0)。

藉由含有 V 氧化物、W 氧化物、Ta 氧化物及 Nb 氧化物，雖然具有提升高溫負荷壽命之效果，但是其含有量一旦過多的話，會有溫度特性之劣化或絕緣電阻之降低等缺點。因此，在上述不會使各種電氣特性劣化的範圍內，較佳者係降低上述氧化物含有量。

在本發明之第 1 觀點中，較佳者係介電體層內含有玻璃成分。以玻璃成分而言，較佳者係 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ (其中， $x=0.3\sim0.7$)。在上述玻璃成分之情況下，相對於鈦酸鋇 100 莫耳的話，玻璃成分之含量為 0.5~12 莫耳 (其中，除了 0.5)、更佳為 0.5~6 莫耳 (其中，除了 0.5 及 6)、再更佳為 1~4 莫耳。

藉由含有預定範圍內之上述玻璃成分，可以控制結晶粒界之厚度為 1nm 以下、或是 $0.75\mu\text{m}$ 以下之粒子的比例，而可以達到本發明之效果。

在本發明之第 2 觀點中，較佳者係介電體層內含有玻璃成分。以玻璃成分而言並不特別限定，可以使用鹼土類金屬氧化物、 Li_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 之混合物、或 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ (其中， $x=0.3\sim0.7$) 等。

相對於鈦酸鋇鈣 100 莫耳的話，玻璃成分之含量為 0.5~12 莫耳（其中，除了 0.5）、更佳為 0.5~6 莫耳（其中，除了 0.5 及 6）、特別佳為 1~5 莫耳。

藉由含有預定範圍內之上述玻璃成分，可以控制結晶粒界之厚度為 1nm 以下、或是 $0.75\mu\text{m}$ 以下之粒子的比例，而可以達到本發明之效果。

在本發明中，以電子元件而言雖並不特別限定，較佳者係為具有前述介電體層、與內部電極層交互疊積而成之元件本體的積層陶瓷致動器。以其它電子元件而言雖並不特別限定，例如可以是壓電元件、晶片電感器（INDUCTOR）、晶片變阻體（VARISTOR）、晶片熱阻器（THERMISTOR）、晶片電阻、或其它表面實裝（SMD）晶片型電子元件。

較佳者係前述內部電極層以 Ni 或是 Ni 合金等卑金屬為主成分。

根據本發明之電子元件的話，在薄化優於介電率等電氣特性之介電體層的情形下，也可以提供優於溫度特性、信賴性高、小型且大容量之積層陶瓷致動器的電子元件。

【實施方式】

（第 1 實施例）

積層陶瓷致動器之製造方法

如第 1 圖所示，作為本發明之電子元件之一例的積層陶瓷致動器 1 係具有介電體層 2 與內部電極層 3 交互疊積所構成之致動器素體 10。在上述致動器素體 10 之兩側端

部上形成一對分別與交互配置於素體 10 之內部之內部電極層 3 導通的外部電極 4。內部電極層 3 係以各側端面於致動器素體 10 之相對的 2 端部之表面交互地露出的方式而疊積。

一對外部電極 4 係形成於致動器素體 10 之兩端部、且與交互配置之內部電極 3 的露出端面連接，而構成致動器迴路。

致動器素體 10 之外形或尺寸並不特別限制，可以因應用途而適宜地設定；通常，外形可以作成大約長方體形狀；尺寸通常為長（0.4~5.6mm）×寬（0.2~5.0mm）×高（0.2~1.9mm）左右。

介電體層 2 係具有鈦酸鋇、玻璃成分、與副成分。

鈦酸鋇係以組成式 $(\text{BaO})_m\text{TiO}_2$ 表示。而且，上述式中，作為 A 位置（site）構成成分之 Ba 與作為 B 位置構成成分之的莫耳比（A/B 值）m 並不特別限定，約介於 0.990~1.035 之間。

以玻璃成分而言，在本實施例中係可以舉含有 Ba 氧化物、Ca 氧化物及 Si 氧化物之情況為例。較佳者，玻璃成分係以 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ （其中， $x=0.3\sim0.7$ ）表示。

在本實施例中，副成分含有：

Mg 氧化物、

Mn 氧化物及 Cr 氧化物之一方或是雙方、

選自由 V 氧化物、W 氧化物、Ta 氧化物及 Nb 氧化物所組成之群組中至少 1 種或是 2 種以上、

R (其中, R 係選自由 Sc、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Dy、Ho、Tb、Gd 及 Eu 所組成之群組中至少 1 種或是 2 種以上、較佳者係選自由 Y、Dy、及 Ho 所組成之群組中至少 1 種或是 2 種以上) 之氧化物。

如第 2 圖所示, 本實施例之介電體層 2 係具有複數個介電體粒子 (陶瓷粒子) 20。介電體粒子 20 之平均粒子徑在 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下。雖然藉由縮小粒子徑可以得到良好的信賴性, 但是藉由介電體粒子之尺寸效果卻難以得到高介電率。因此, 例子徑之下限並不特別定義。但是, 為了得到小的粒子徑則有必要使用小的原料, 而由於其原料粉末變成那般小的程度則其處理會變得困難的緣故, 所以陶瓷粒子之平均粒子徑通常以 $0.05\ \mu\text{m}$ 左右為下限。

在本實施例中, 介電體粒子 20 與介電體粒子 20 之間存在著結晶粒界 22, 且存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界 22 的厚度在 1nm 以下之粒子之比例為全體之 30% 以上 95% 以下者較佳。較佳者係存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度在 0.75nm 以下之粒子之比例為全體之 40% 以上 90% 以下。

結晶粒界之厚度在 1nm 以下或是 0.75nm 以下之粒子之比例一旦過少的話, 介電體層之介電率低會變低、且絕緣電阻之壽命有變短的傾向。另外, 結晶粒界之厚度在 1nm 以下或是 0.75nm 以下之粒子之比例一旦過多的話, 介電體層之絕緣電阻之壽命會變短、且溫度特性有惡化的傾向。

而且, 結晶粒界之厚度在 1nm 以下或是 $0.75\ \mu\text{m}$ 以下

之粒子之比例係以如下之方式測定。也就是說，首先，藉由透過型電子顯微鏡（TEM）觀察 $700\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ 之區域。關於上述視野中所觀測之結晶粒界 22，由任意之三重點 24 沿著結晶粒界 22，在相隔每 100 nm 之點中測定結晶粒界之厚度。關於將其分成複數個視野而進行的話，可以在總計 50 點中，藉由測定結晶粒界之厚度並合計，而求出比例。

介電體層 2 之積層數或厚度之諸條件雖可以因應目的或用途而適宜地決定，但是在本實施例中，挾於一對內部電極層 3 中之介電體層 2 的厚度薄層化至 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、較佳至 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更佳至 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下。在本實施中，即使在將介電體層 2 之厚度薄層化時，也可以保持致動器 1 之各種電氣特性、尤其是充分的溫度特性，更可以改善 CR 積或 IR 壽命。

內部電極層 3 實質上由作為電極之卑金屬的導電材所構成者較佳。以作為導電材之卑金屬而言，Ni 或是 Ni 合金為佳。以 Ni 合金而言，以選自由 Mn、Cr、Co、Cu、Al、Ru、Rh、Re、Pt、Ir 及 Os 所組成之群組中至少 1 種以上之元素與 Ni 之合金者較佳，且合金中之 Ni 含有量在 95 重量% 以上者較佳。而且，在 Ni 或是 Ni 合金中，含有 P 等各種微量成分 0.1 重量% 左右以下者也可以。內部電極層 3 之厚度雖可以因應用途等而適宜地決定，但是通常以 $0.05\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、尤其是 $0.1\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 左右者較佳。

外部電極 4 通常係由選自由 Ni、Pd、Ag、Au、Cu、Pt、Rh、Ru、Ir 等所組成之群組中至少 1 種或上述元素之合金

所構成。通常係使用 Cu、Cu 合金、Ni 或是 Ni 合金等、或 Ag-Pd 合金、In-Ga 合金等。外部電極 4 之厚度雖然可以因應用途等而適宜地決定，但是通常以 $10\sim 50\mu\text{m}$ 左右者較佳。

積層陶瓷致動器之製造方法

接著，說明製造本實施例之積層陶瓷致動器 1 之方法的一個例子。

(1) 在本實施例中，準備構成於燒成後用於形成第 1 圖所示之介電體層 2 之燒成前介電體層的介電體層用膠、與構成於燒成後用於形成第 1 圖所示之內部電極層 3 之燒成前內部電極層的內部電極層用膠。另外，準備外部電極用膠。

介電體層用膠係將介電體原料與有機展色劑混練而調製。

(1-1) 在本實施例中所用之介電體原料係以預定之組成比含有構成上述介電體磁器組成物的各原料。首先，準備滿足上述各原料之鈦酸鋇原料、玻璃成分原料、與副成分原料。

鈦酸鋇原料

以作為介電體層之主成分的鈦酸鋇原料而言，係使用以組成式 $(\text{BaO})\cdot\text{TiO}_2$ 表示之材料。在本實施例中所用之鈦酸鋇原料也可以藉由所謂固相法之外的所謂液相法而得到。固相法（假燒法）係為在使用以 BaCO_3 、 TiO_2 為出發原料之情況下，藉由秤量預定量之上述原料並混合、假燒、

粉碎而得到原料的方法。以液相法而言，例如是草酸（oxalic acid）鹽法、水熱合成法、醇鹽（alkoxide）法、溶膠-凝膠法。

玻璃成分原料

以玻璃成分原料而言，可以使用含有 Ba 化合物、Ca 化合物及 Si 化合物的材料。玻璃成分原料中之 Si 化合物係作為燒結助劑用，且 Ca 化合物及 Ba 化合物顯現改善靜電容量之溫度特性（對於溫度之靜電容量之變化率）的效果。

在本實施例所用之玻璃成分原料可以在混合物之形態、或是複合氧化物之形態下使用。但是，在本實施例中，在因為混合物之形態而融點也降低之複合氧化物的形態下使用較佳。

以混合物之形態而言，可以是 Ca 化合物（CaO 或 CaO₃ 等）+ Si 化合物（SiO₂ 等）+ Ba 化合物（BaO 或 BaCO₃ 等）等。以複合氧化物之形態而言，可以是 (Ba_{1-x}Ca_x) SiO₃ 等。上述式中之 x 以 0.3~0.7 較佳、0.35~0.50 更佳。x 一旦過小的話，溫度特性有劣化的傾向；x 一旦過大的話，介電率有降低的傾向。

副成分原料

在本實施例中，以副成分原料而言，係使用：

Mg 化合物、

Mn 化合物及 Cr 化合物之一方或是雙方、

還自由 V 化合物、W 化合物、Ta 化合物及 Nb 化合物所

組成之群組中至少 1 種或是 2 種以上、

R (其中, R 係選自由 Sc、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Dy、Ho、Tb、Gd 及 Eu 所組成之群組中至少 1 種或是 2 種以上、較佳者係選自由 Y、Dy、及 Ho 所組成之群組中至少 1 種或是 2 種以上) 之化合物。

Mg 化合物具有將容量溫度特性平坦化之效果及抑制粒成長之效果。Mn 化合物及 Cr 化合物具有促進之燒結效果、提高 IR (絕緣電阻) 之效果、提升高溫負荷壽命之效果。V 化合物、W 化合物、Ta 化合物及 Nb 化合物具有提升高溫負荷壽命之效果。R 之化合物主要顯現提升高溫負荷壽命之效果。

而且, 所謂 Mg 化合物係指氧化鎂及/或是於燒成後變成氧化鎂之化合物的意思; 所謂 Mn 化合物係指氧化錳及/或是於燒成後變成氧化錳之化合物的意思; 所謂 Cr 化合物係指氧化鉻及/或是於燒成後變成氧化鉻之化合物的意思。

所謂 V 化合物係指氧化釩及/或是於燒成後變成氧化釩之化合物的意思; 所謂 W 化合物係指氧化鎢及/或是於燒成後變成氧化鎢之化合物的意思; 所謂 Ta 化合物係指氧化鉭及/或是於燒成後變成氧化鉭之化合物的意思; 所謂 Nb 化合物係指氧化鈮及/或是於燒成後變成氧化鈮之化合物的意思。所謂 R 之化合物係指 R 氧化物及/或是於燒成後變成 R 氧化物之化合物的意思。

(1-2) 接著, 混合鈦酸鋇原料、玻璃成分原料、及副成分原料, 而作成最終組成。

相對於前述鈦酸鋇原料 100 莫耳之玻璃成分原料的混合量（比率）係如下所示。

將 Ba 化合物換算為 BaO、Ca 化合物換算為 CaO、Si 化合物換算為 SiO₂ 時，較佳者係：

Ba 化合物 + Ca 化合物：0.5~12 莫耳（其中，0.5 除外）、

Si 化合物：0.5~12 莫耳（其中，0.5 除外）、

更佳者係：

Ba 化合物 + Ca 化合物：0.5~6 莫耳（其中，0.5 及 6 除外）、

Si 化合物：0.5~6 莫耳（其中，0.5 及 6 除外）。

Ba 化合物、Ca 化合物及 Si 化合物之添加量一旦過少的話，則在較低溫度下之緻密化會有困難，而且會對溫度特性產生不良影響。

另外，在本發明中，藉由在預定範圍內含有玻璃成分，可以控制結晶粒界之厚度在 1 nm 以下或是 0.75 nm 以下之粒子的比例。

相對於前述鈦酸鋇原料 100 莫耳之副成分原料之混合量（比率）如下所示。

將 Mg 化合物換算為 MgO、Mn 化合物換算為 MnO、Cr 化合物換算為 Cr₂O₃、V 化合物換算為 V₂O₅、W 化合物換算為 WO₃、Ta 化合物換算為 Ta₂O₅、Nb 化合物換算為 Nb₂O₅、R 之化合物換算為 R₂O₃ 時，較佳者係：

Mg 化合物：0~2 莫耳（其中，0 莫耳除外）、

Mn 化合物 + Cr 化合物：0~0.5 莫耳（其中，0 莫耳除

外) 、

V 化合物 + W 化合物 + Ta 化合物 + Nb 化合物 : 0~0.5 莫耳 (其中 , 0 莫耳除外) 、

R 之化合物 : 0~4 莫耳 (但是 0 莫耳及 4 莫耳除外) 、
更佳者係 :

Mg 化合物 : 0~1 莫耳 (其中 , 0 莫耳除外) 、

Mn 化合物 + Cr 化合物 : 0~0.4 莫耳 (其中 , 0 莫耳除外) 、

V 化合物 + W 化合物 + Ta 化合物 + Nb 化合物 : 0.01~0.1 莫耳 、

R 之化合物 : 0.5~3.5 莫耳。

Mg 化合物之添加量一旦過少的話會有產生異常粒成長之傾向 ; 一旦過多的話 , 比絕緣率有降低之傾向。Mn 化合物及 Cr 化合物之合計添加量一旦過多的話 , 比絕緣率有降低之傾向。V 化合物、W 化合物、Ta 化合物及 Nb 化合物之合計添加量一旦過多的話 , IR 有顯著降低之傾向。R 之化合物之添加量一旦過多的話 , 燒結性有惡化之傾向。

之後 , 因應需要而藉由粉碎機 (ball mill) 將上述混合粉末與純水等分散媒混合並乾燥 , 而得到介電體原料。

而且 , 由上述成分所構成之介電體原料雖可以使用上述氧化物或其混合物、複合氧化物 , 但是也可以從其它藉由燒成而形成上述氧化物或複合氧化物的各種化合物中適宜地選擇並混合而使用 , 其中上述化合物例如是碳酸鹽、草酸 (Oxalic acid) 鹽、硝酸鹽、氫氧化物 (Hydroxide) 、

有機金屬化合物等。

而且，介電體原料中之各化合物之含有量係可以根據在燒成後所欲之上述介電體磁器組成物之組成而決定。

在塗料化前之狀態下，介電體原料之平均粒徑係以 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下者較佳、 $0.05\sim 0.26\ \mu\text{m}$ 左右者更佳。

有機展色劑 (vehicle) 為含有接著劑及溶劑的混合物。以接著劑而言，可以使用乙烯纖維素、聚乙烯醇縮丁醛、壓克力樹脂等通常之各種接著劑。溶劑也不特別限定，係可以使用松脂醇 (terpineol)、丁基卡必醇 (butylcarbitol)、丙酮、甲苯、二甲苯 (xylene)、乙醇等有機溶劑。

介電體層用膠係可以混練將水溶性接著劑溶解於水中之有機展色劑、與絕緣體原料而形成。水溶性接著劑並不特別限定，例如也可使用聚乙烯醇、甲基纖維素、(hydroxy ethyl cellulose) 羥乙基纖維素、水溶性壓克力樹脂、乳液等。

內部電極層用膠係將由上述各種導電性金屬或合金所組成之導電材、或是於燒成後形成上述導電材的各種氧化物、有機金屬化合物、樹脂酸鹽 (Resinate) 等、與上述有機展色劑 (vehicle) 混練而調製。外部電極用膠也與上述內部電極層用膠同樣地調製。

各膠中之有機展色劑之含有量並不特別限制，通常之含有量例如可以是接著劑介於 $1\sim 5$ 重量%左右、溶劑介於 $10\sim 50$ 重量%左右。另外，在各膠中，因應需要，也可含

有選自各種分散劑、可塑劑、介電體、絕緣體等的添加物。

(2)接著，使用含有上述介電體原料之介電體層用膠、與內部電極層用膠，而製作燒成前介電體層與燒成前內部電極層疊積而成之生胚晶片。之後，經過脫接著劑工程、燒成工程、以及因應需要而進行之退火工程，而得到致動器元件本體 10。之後，將外部電極用膠印刷或轉寫於上述元件本體 10 並燒成，而形成外部電極 4，因而製造積層陶瓷致動器 1。

(第 2 實施例)

第 2 實施例為前述第 1 實施例之變形例，僅介電體層 2 之材質不同，其它之構成及作用效果與第 1 實施例相同。以下，說明不同部分，並省略共通部份之說明。

在本實施例中，介電體層 2 具有以 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.15$) 表示之鈦酸鋇鈣、玻璃成分、與副成分。鈦酸鋇鈣係為以組成式 $(\text{BaO})_m\text{TiO}_2$ 表示之鈦酸鋇中作為 A 位置 (site) 構成成分之 Ba 的一部份被 Ca 置換而得之化合物。鈦酸鋇鈣中 x 之值一旦過小的話，則溫度特性有劣化之傾向；一旦過大的話，則介電率有減少之傾向。

以玻璃成分而言，在本實施例中並不特別限定，可以使用鹼土類金屬氧化物、 Li_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 之混合物、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ (其中， $x=0.3\sim0.7$) 等。

在本實施例中，介電體粒子 20 與介電體粒子 20 之間存在著結晶粒界 22，且存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界 22 之厚度在 1nm 以下之粒子之比例佔全體之 20% 以上

70% 以下。較佳者係存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度在 0.75nm 以下之粒子之比例佔全體之 25% 以上 65% 以下。

一旦結晶粒界之厚度在 1nm 以下或 0.75nm 以下之粒子的比例過少時，介電體層之介電率有降低的傾向。另外，一旦結晶粒界之厚度在 1nm 以下或 0.75nm 以下之粒子的比例過多時，介電體層之絕緣電阻之壽命有變短的傾向。

以作為介電體層之主成分的鈦酸鋇鈣原料而言，係使用以組成式 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.15$) 表示之材料。在本實施例中所用之鈦酸鋇鈣原料也可以藉由所謂固相法之外的所謂液相法而得到。固相法（假燒法）係為在使用以 BaCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 為出發原料之情況下，藉由秤量預定量之上述原料並混合、假燒、粉碎而得到原料的方法。以液相法而言，例如是草酸（oxalic acid）鹽法、水熱合成法、醇鹽（alkoxide）法、溶膠-凝膠法。

以玻璃成分原料而言並不特別限定，可以使用鹼土類金屬氧化物、 Li_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 之混合物、或是 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ （其中， $x=0.3\sim0.7$ ）等。

在本實施例中所用之玻璃成分原料可以在混合物之形態、或是複合氧化物之形態下使用。但是，在本實施例中，在因為混合物之形態而融點也降低之複合氧化物的形態下使用較佳。

以混合物之形態而言，可以是 Ca 化合物（ CaO 或 CaO_3 等）+ Si 化合物（ SiO_2 等）+ Ba 化合物（ BaO 或 BaCO_3 等）

等。以複合氧化物之形態而言，可以是 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ 等。上述式中之 x 以 $0.3\sim 0.7$ 較佳、 $0.35\sim 0.50$ 更佳。 x 一旦過小的話，溫度特性有劣化的傾向； x 一旦過大的話，介電率有降低的傾向。

相對於前述鈦酸鋇鈣原料 100 莫耳之玻璃成分原料的混合量（比率）係如下所示。

也就是說，玻璃成分為 0.5~12 莫耳（其中，0.5 除外）、更佳為 0.5~6 莫耳（其中，0.5 及 6 除外）、特別佳為 1~5 莫耳。

玻璃成分之添加量一旦過少的話，則在較低溫度下之緻密化會有困難，而且會對溫度特性產生不良影響。

另外，在本發明中，藉由在預定範圍內含有玻璃成分，可以控制結晶粒界之厚度在 1 nm 以下或是 0.75 nm 以下之粒子的比例。

相對於前述鈦酸鋇鈣原料 100 莫耳之副成分原料之混合量（比率）如下所示。

將 Mg 化合物換算為 MgO 、Mn 化合物換算為 MnO 、Cr 化合物換算為 Cr_2O_3 、V 化合物換算為 V_2O_5 、W 化合物換算為 WO_3 、Ta 化合物換算為 Ta_2O_5 、Nb 化合物換算為 Nb_2O_5 、R 之化合物換算為 R_2O_3 時，較佳者係：

Mg 化合物：0~2 莫耳（其中，0 莫耳除外）、

Mn 化合物 + Cr 化合物：0~0.5 莫耳（其中，0 莫耳除外）、

V 化合物 + W 化合物 + Ta 化合物 + Nb 化合物：0~0.5

莫耳（其中，0 莫耳除外）、

R 之化合物：0~4 莫耳（但是 0 莫耳及 4 莫耳除外）、

更佳者係：

Mg 化合物：0~1 莫耳（其中，0 莫耳除外）、

Mn 化合物 + Cr 化合物：0~0.4 莫耳（其中，0 莫耳除外）、

V 化合物 + W 化合物 + Ta 化合物 + Nb 化合物：0.01~0.1 莫耳、

R 之化合物：0.5~3.5 莫耳。

Mg 化合物之添加量一旦過少的話會有產生異常粒成長之傾向；一旦過多的話，比絕緣率有降低之傾向。Mn 化合物及 Cr 化合物之合計添加量一旦過多的話，比絕緣率有降低之傾向。V 化合物、W 化合物、Ta 化合物及 Nb 化合物之合計添加量一旦過多的話，IR 有顯著降低之傾向。R 之化合物之添加量一旦過多的話，燒結性有惡化之傾向。

而且，本發明並不限於上述實施例，可以在本發明之範圍內進行種種變更。

例如，在上述實施例中，雖然舉作為本發明之電子元件的積層陶瓷致動器為例，但是以本發明之電子元件而言，並不限定為積層陶瓷致動器，只要是具有由上述組成之介電體磁器組成物所構成的介電體層也可以。

（實施例）

以下，雖然以以更詳細之實施例為基礎進一步說明本發明，但是本發明並不限定為上述實施例。

實施例 1

介電體原料之製作

首先，準備鈦酸鋇原料、玻璃成分原料及副成分原料。以鈦酸鋇原料而言，使用比表面積 (SSA) 為 $6\text{m}^2/\text{g}$ 之 $(\text{BaO})_m\text{TiO}_2$ (其中， $m=1.005$)。相對於 1.005 莫耳之 BaCO_3 而言，準備 1.000 莫耳之 TiO_2 ，並以粉碎機進行 16 小時的濕式混合、乾燥後，在 800°C 下、空氣中燒成，而且以粉碎機進行 100 小時的濕式粉碎而製造鈦酸鋇原料。而且，SSA 係為藉由氮氣吸著法所測定之值； m 係為藉由玻璃珠 (glass bead) 法而求出。

以玻璃成分原料而言，藉由粉碎機將 BaCO_3 、 CaCO_3 及 SiO_2 以預定比例進行 16 小時的濕式混合、乾燥後，於 1150°C 下、空氣中進行燒成，而且使用以粉碎機經過 100 小時之濕式粉碎而得之複合氧化物的 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ (以下，也稱為 BCG)。

以副成分原料而言，係使用平均粒徑為 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 之 MgO 、 MnO (或是 Cr_2O_3)、 Y_2O_3 、 V_2O_5 。

接著，相對於 100 莫耳之鈦酸鋇原料而言，添加作為玻璃成分原料之 BCG、作為副成分原料之 MgO 、 MnO (或是 Cr_2O_3)、 Y_2O_3 、 V_2O_5 ，以水作為溶媒並利用粉碎機進行 16 小時的濕式混合 (水粉碎)。之後，在 130°C 下進行熱風乾燥而得到介電體原料。

相對於 100 莫耳之鈦酸鋇原料而言，介電體原料係含有 BCG：3 莫耳、 Y_2O_3 ：0~4 莫耳 (參照表 1 之試料 1~8)、

MgO : 0.5 莫耳、MnO : 0.2 莫耳 (或是 Cr_2O_3 : 0.2 莫耳) 、
 V_2O_5 : 0.03 莫耳。

【表 1】

表 1

試料編號	MgO	MnO	Cr2O3	Y2O3	Dy2O3	Ho2O3	V2O5	BCG
*1	0.5	0.2	0	0	0	0	0.03	3
2	0.5	0.2	0	0.5	0	0	0.03	3
3	0.5	0.2	0	1	0	0	0.03	3
4	0.5	0	0.2	1	0	0	0.03	3
5	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	3
6	0.5	0	0.2	2	0	0	0.03	3
**7	0.5	0.2	0	3	0	0	0.03	3
*8	0.5	0.2	0	4	0	0	0.03	3
9	0.5	0.2	0	0	1	0	0.03	3
10	0.5	0.2	0	0	0	1	0.03	3
*11	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	0.5
12	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	1
13	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	2
14	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	4
15	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	5
*16	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	6

* 比較例

** 參考例

接著，於所得之介電體原料內添加聚乙稀縮丁醛 (Polyvinyl Butyral) 樹脂及乙醇 (ethanol) 系之有機溶媒，再度以混碎機混合並膠 (paste) 化而得到介電體層用膠。

接著，以 3 支滾輪 (roller)，將 Ni 粒子 44.6 重量部、松脂醇 52 重量部、乙烯纖維素 3 重量部、苯並三唑類 (Benzotriazole) 0.4 重量部混練、漿化，而得內部電極層用膠。

燒結體之製作

使用所得之介電體層用膠並藉由刮墨刀 (doctor blade) 法於 PET 膜上形成生胚薄片 (Green Sheet)。藉由網版印刷法在其上印刷內部電極用膠。在那前後，將內部電極用膠所未印刷的保護用生胚薄片由 PET 膜剝離，並疊積複數枚至厚度成為 $300\ \mu\text{m}$ ，且將在其上印刷有內部電極用膠的平板由 PET 膜剝離且疊積理想之枚數 (此種情形下為 5 枚)，而且再疊積保護用生胚薄片、壓著而得到生胚晶片 (green chip)。而且，燒成前之介電體層之厚度為 $3\ \mu\text{m}$ 。

接著，將生胚晶片切成預定尺寸，並在下列條件下進行脫接著劑處理、燒成及退火處理，而得晶片燒結體。

脫接著劑處理條件係昇溫速度 $32.5^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、保持溫度： 260°C 、溫度保持時間：8 小時、環境：空氣中。燒成條件係昇溫速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、保持溫度： 1200°C 前後 ($1180\sim 1280^{\circ}\text{C}$ / 參照表 2)、溫度保持時間：2 小時、冷卻速度： $200^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、環境：加濕之 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合氣體。退火處理條件係昇溫速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、保持溫度： 1050°C 、溫度保持時間：2 小時、冷卻速度： $200^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、環境：加濕之 N_2 氣體。而且，在燒成及退火處理之際的環境氣體之加濕步驟

中，使用水溫為 20°C 之潤濕劑。

所得之燒結體的尺寸為 $3.2\text{mm}\times 1.6\text{mm}\times 0.6\text{mm}$ 、內部電極層所夾之介電體層之數為 4。

致動器試料之製作及特性評價

以噴砂法對所得之晶片燒結體之端面進行研磨後，塗佈 In—Ga 作為外部電極，而得第 1 圖所示之積層陶瓷致動器之試料。

關於所得之各致動器試料，測定比絕緣率 ε 、靜電容量之溫度特性 (TC)、高溫負荷壽命 (IR 壽命/表中僅以「壽命」表示)，結果如表 2 所示。

關於比絕緣率 ε ，首先，針對所得之致動器試料，係於基準溫度 25°C 下，以數位 LCR 計 (橫河電機 (株) 製 YHP 4284A)，在周波數 1kHz 、輸入信號水準 (測定電壓) $1.0\text{Vrms}/\mu\text{m}$ 之條件下，測定靜電容量 C 。接著，由所得之靜電容量算出比絕緣率 ε (無單位)。在本實施例中，比絕緣率以 2500 以上者較佳、2700 以上者更佳。

關於靜電容量之溫度特性 (TC)，係評價關於 EIAJ 規格之 X5R 特性。換句話說，針對所得之致動器試料，利用數位 LCR 計 (YHP 製 4274A)，在周波數 1kHz 、輸入信號水準 (level) 1Vrms 之條件下測定靜電容量，並於以 25°C 為基準溫度之情況下，在 $-55\sim 85^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內，調查對於溫度之靜電容量之變化率 ($\pm 15\%$ 以內) 是否滿足 X5R 特性，若滿足則註記為 $\bigcirc$ 、不滿足則註記為 $\times$ 。

關於高溫負荷壽命，則針對致動器試料，於 150°C 下

施加 40V 之直流電壓，並藉由保持在該狀態下以測定高溫負荷壽命。此高溫負荷壽命為將介電體層薄層化之際特別重要的指標。在本實施例中，將壽命定義為施加開始至電阻降低一個位數（10 倍）之時間，並對 10 個致動器試料進行上述測定而算出平均壽命時間。在本實施例中，IR 壽命在 100 小時以上者較佳、110 小時以上者更佳。上述結果如表 2 所示。

【表 2】

表 2

試料編號	燒成溫度(℃)	介電率	壽命 (h)	X5R 特性	1nm 以下之結晶粒界的比例(%)	0.7nm 以下之結晶粒界的比例(%)
*1	1180	3410	20	×	98	94
2	1200	3130	110	○	94	88
3	1220	2790	250	○	74	70
4	1220	2830	200	○	82	66
5	1240	2740	270	○	58	48
6	1240	2700	260	○	44	40
**7	1260	2440	280	○	38	34
*8	≥1280	燒結不足			28	16
9	1220	2710	230	○	56	52
10	1220	2720	220	○	64	52
*11	≥1280	燒結不足			20	10
12	1260	2820	140	○	90	80
13	1200	2760	160	○	78	68
14	1200	2640	180	○	62	50
15	1180	2550	150	○	32	26
*16	1180	2400	120	×	24	8

*比較例

**參考例



介電體層之厚度

在垂直於內部電極之面將所得之燒結體切斷並研磨該切斷面，且以金屬顯微鏡觀察該研磨面之複數位置。接著，藉由對以金屬顯微鏡所觀察之畫像進行數位處理而求出燒結後之介電體層之平均厚度。各試料之介電體層之平均厚度為 $2.5\ \mu\text{m}$ 。

介電體層中之介電體粒子之平均粒徑

研磨所得之燒結體並施以化學蝕刻之後，以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察研磨面，藉由電線 (cord) 法並將介電體層中介電體粒子 20 之形狀假定球，而測定介電體粒子之平均粒徑。平均粒徑係以測定點數 250 點之平均值。平均粒徑為 $0.20\sim 0.26\ \mu\text{m}$ 。

介電體層中之介電體粒子之結晶粒界厚度

機械研磨所得之燒結體並施以離子銑削 (ion milling) 後，以透過型電子顯微鏡 (TEM) 測定結晶粒界之厚度，如下所述。

藉由透過型電子顯微鏡 (TEM) 觀察 $700\ \text{nm}\times 500\ \text{nm}$ 之區域。關於上述視野中所觀測之結晶粒界 22，由任意之三重點 24 沿著結晶粒界 22，在相隔每 $100\ \text{nm}$ 之點中測定結晶粒界 22 之厚度。關於將其分成複數個視野而進行的話，可以在總計 50 點中，藉由測定結晶粒界 22 之厚度。由上述測定結果算出關於各試料中結晶粒界 22 之厚度在 $1\ \text{nm}$ 以下之粒子對的比例 (%)、與結晶粒界之厚度在 $0.7\ \text{nm}$ 以下之粒子對的比例 (%)。結果如表 2 所示。



而且，在表 1 及表 2 中，第 3A 圖顯示實施例之試料編號 3 之 TEM 照片；其擴大照片如第 3B 圖所示。另外，第 4A 圖顯示比較例之試料編號 8 之 TEM 照片；其擴大照片如第 4B 圖所示。

評價 1

如表 2 之試料編號 1~8 所示，可以確認在結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子對之比例佔全體之 30% 以上 95% 以下的積層陶瓷致動器中，滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且顯示高介電率與高信賴性。而且可以得知，更佳者係在其結晶粒界之厚度為 0.7nm 以下之粒子對之比例佔全體之 40% 以上 90% 以下的積層陶瓷致動器中，也同樣滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且進一步顯示高介電率與高信賴性（高壽命）。

比較代表核心之介電體部與粒界部時，一般來說絕緣電阻則是粒界部方面較高。因此認為，具有 1 nm 以上之厚度之粒界的比例愈多則其信賴性愈高。但是在另一方面，於比較相同之介電體部與粒界部時，一般來說介電率則是介電體部方面較高。因此認為，具有 1 nm 以下之厚度之粒界的比例愈少，則積層陶瓷致動器之介電率愈高。所以可以得知，為了在其信賴性與介電率之兩方面得到良好的值，則具有 1 nm 以下（較佳者係 0.7 nm 以下）之厚度之粒界粒界的比例應在上述之範圍內。

而且可以確認，因應 Y_2O_3 之添加量，雖然可以改變結晶粒界之厚度在 1 nm 以下（或是 0.7 nm 以下）之粒子對的比例；但是如後述其它之實施例所示，以 Y_2O_3 之添加量

以外之方法也可以改變比例。

實施例 2

如表 1 之試料編號 9 及 10 所示，除了相對於 100 莫耳之鈦酸鋇原料以 1 莫耳之添加量添加 Dy_2O_3 或是 Ho_2O_3 而取代 Y_2O_3 之外，其餘與實施例 1 之試料編號 3 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 2 所示，可以確認與實施例 1 具有同樣的傾向。由此實施例可以想像，以其它希土類（Sc、Er、Tm、Yb、Lu、Tb、Gd 及 Eu）取代 Y 的話，也可以得到同樣的效果。

實施例 3

如表 1 之試料編號 11~16 所示，除了 BCG 之添加量在 0.5~6 莫耳之範圍內變化以外，其餘與實施例 1 之試料編號 5 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 2 所示，可以確認與實施例 1 具有同樣的傾向。也就是說可以確認，在結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子對之比例佔全體之 30% 以上 95% 以下的積層陶瓷致動器中，滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且顯示高介電率與高信賴性。而且可以得知，更佳者係在其結晶粒界之厚度為 0.7nm 以下之粒子對之比例佔全體之 40% 以上 90% 以下的積層陶瓷致動器中，也同樣滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且進一步顯示高介電率與高信賴性（高壽命）。

另外可以得知，藉由改變 BCG 等玻璃成分之添加量或 Mg 量，也可以改變結晶粒界之厚度在 1nm 以下（或是 0.7nm 以下）之粒子對的比例。

實施例 4

如表 3 之試料編號 3a~3e 所示，除了燒成溫度在 1180℃~1260℃ 之間變化以外，其餘與實施例 1 之試料編號 3 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 3 所示，可以確認與實施例 1 具有同樣的傾向。也就是說可以確認，在結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子對之比例佔全體之 30% 以上 95% 以下的積層陶瓷致動器中，滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且顯示高介電率與高信賴性。而且可以得知，更佳著係在其結晶粒界之厚度為 0.7nm 以下之粒子對之比例佔全體之 40% 以上 90% 以下的積層陶瓷致動器中，也同樣滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且進一步顯示高介電率與高信賴性。

另外，確認了改變燒成溫度也改變了結晶粒界之厚度在 1nm 以下（或是 0.7nm 以下）之粒子對的比例。

【表 3】

表 3

試料編號	燒成溫度(°C)	介電率	壽命 (h)	X5R 特性	1nm 以下之結晶粒界的比例(%)	0.7nm 以下之結晶粒界的比例(%)
*3a	1180	2120	50	○	24	18
*3b	1200	2640	140	○	40	34
3c	1220	2790	250	○	74	70
3d	1240	2740	160	○	52	50
*3e	1260	2650	90	○	24	20
*9a	1180	1990	10	○	12	8
*9b	1200	2520	110	○	44	30
9c	1220	2710	230	○	56	52
*9d	1240	2690	180	○	42	38
*9e	1260	2550	50	○	18	6
*10a	1180	2080	40	○	10	16
*10b	1200	2480	90	○	28	26
10c	1220	2720	220	○	64	52
*10d	1240	2680	170	○	50	36
*10e	1260	2590	60	○	26	4

*比較例

**參考例

實施例 5

如表 3 之試料編號 9a~9e 所示，除了燒成溫度在 1180℃~1260℃ 之間變化以外，其餘與實施例 1 之試料編號 9 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 3 所示，可以確認與實施例 4 具有同樣的傾向。

實施例 6

如表 3 之試料編號 10a~10e 所示，除了燒成溫度在 1180℃~1260℃ 之間變化以外，其餘與實施例 1 之試料編號 10 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 3 所示，可以確認與實施例 4 具有同樣的傾向。

實施例 7

除了使用鈦酸鋇鈣取代鈦酸鋇以外，其餘與實施例 1 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。以下，詳細地說明與實施例 1 相異之部分，並省略共通部分之一部份說明。

介電體原料係如下製作。首先，鈦酸鋇鈣、玻璃成份原料及副成份原料。以鈦酸鋇鈣原料而言，使用由液相法合成之 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.15$)。

以玻璃成分原料而言，係混合 10mol% BaO、60 mol% SiO_2 、10 mol% TiO_2 、20 mol% Li_2O_3 並假燒而製作。

以副成分原料而言，使用平均例徑為 0.01~0.1 μm 之 MgO 、 MnO (或是 Cr_2O_3)、 Y_2O_3 、 V_2O_5 。

接著，相對於 100 莫耳之鈦酸鋇鈣原料，添加上述之玻璃成分原料、副成分原料，並以水作為溶媒而進行 16 小時的濕式混合 (水粉碎) 之後，在 130℃ 下進行熱風乾燥

而得到介電體原料。

相對於 100 莫耳之鈦酸鋇鈣原料而言，介電體原料係含有：玻璃成分：3 莫耳、 Y_2O_3 ：0~4 莫耳（參照表 4 之試料 21~28）、 MgO ：0.5 莫耳、 MnO ：0.2 莫耳（或是 Cr_2O_3 ：0.2 莫耳）、 V_2O_5 ：0.03 莫耳。

【表 4】

表 4

試料編號	mol%							玻璃成分
	MgO	MnO	Cr2O3	Y2O3	Dy2O3	Ho2O3	V2O5	
*21	0.5	0.2	0	0	0	0	0.03	3
22	0.5	0.2	0	0.5	0	0	0.03	3
23	0.5	0.2	0	1	0	0	0.03	3
24	0.5	0	0.2	1	0	0	0.03	3
25	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	3
26	0.5	0	0.2	2	0	0	0.03	3
**27	0.5	0.2	0	3	0	0	0.03	3
*28	0.5	0.2	0	4	0	0	0.03	3
29	0.5	0.2	0	0	0.5	0	0.03	3
30	0.5	0.2	0	0	1	0	0.03	3
31	0.5	0.2	0	0	2	0	0.03	3
32	0.5	0.2	0	0	0	1	0.03	3
*33	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	0.5
34	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	1
35	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	2
36	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	4
**37	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	5
*38	0.5	0.2	0	2	0	0	0.03	6

*比較例
**參考例

本實施例中燒結體樣品及致動器樣品之比絕緣率、IR 壽命、X5R 特性如表 5 所示。



表 5

【表 5】

試料編號	燒成溫度(℃)	介電率	壽命 (h)	X5R 特性	1nm 以下之結晶粒界的比例(%)	0.7nm 以下之結晶粒界的比例(%)
*21	1180	3390	20	×	78	74
22	1200	3100	120	○	68	60
23	1220	2820	280	○	44	40
24	1220	2800	220	○	42	34
25	1240	2730	250	○	34	30
26	1240	2610	240	○	30	26
**27	1260	2330	210	○	26	20
*28	≥1280	燒結不足			18	2
29	1220	2740	160	○	56	48
30	1220	2760	280	○	36	34
31	1240	2700	300	○	30	26
32	1240	2750	230	○	32	26
*33	≥1280	燒結不足			14	2
34	1240	2780	150	○	60	54
35	1200	2730	180	○	44	34
36	1200	2720	150	○	36	30
**37	1180	2600	170	○	22	16
*38	1180	2360	120	×	16	14

*比較例

**參考例



介電體層之厚度

在垂直於內部電極之面將所得之燒結體切斷並研磨該切斷面，且以金屬顯微鏡觀察該研磨面之複數位置。接著，藉由對以金屬顯微鏡所觀察之畫像進行數位處理而求出燒結後之介電體層之平均厚度。各試料之介電體層之平均厚度為 $2.5 \mu\text{m}$ 。

介電體層中之介電體粒子之平均粒徑

研磨所得之燒結體並施以化學蝕刻之後，以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察研磨面，藉由電線 (cord) 法並將介電體層中介電體粒子 20 之形狀假定球，而測定介電體粒子之平均粒徑。平均粒徑係以測定點數 250 點之平均值。平均粒徑為 $0.20\sim 0.26 \mu\text{m}$ 。

介電體層中之介電體粒子之結晶粒界厚度

機械研磨所得之燒結體並施以離子銑削 (ion milling) 後，以透過型電子顯微鏡 (TEM) 測定結晶粒界之厚度，如下所述。

藉由透過型電子顯微鏡 (TEM) 觀察 $700 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 之區域。關於上述視野中所觀測之結晶粒界 22，由任意之三重點 24 沿著結晶粒界 22，在相隔每 100 nm 之點中測定結晶粒界 22 之厚度。關於將其分成複數個視野而進行的話，可以在總計 50 點中，藉由測定結晶粒界 22 之厚度。由上述測定結果算出關於各試料中結晶粒界 22 之厚度在 1 nm 以下之粒子對的比例 (%)、與結晶粒界之厚度在 0.7 nm 以下之粒子對的比例 (%)。結果如表 5 所示。

而且，在表 4 及表 5 中，第 5A 圖顯示實施例之試料編號 3 之 TEM 照片；其擴大照片如第 5B 圖所示。另外，第 6A 圖顯示比較例之試料編號 28 之 TEM 照片；其擴大照片如第 6B 圖所示。

評價 2

在本實施例中，比絕緣率在 2300 以上者較佳、2500 以上、2700 以上者更佳。另外，在本實施例中，IR 壽命在 100 小時以上者較佳、120 小時以上者更佳。

如表 5 之試料編號 21~28 所示，可以確認在結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子對之比例佔全體之 20% 以上 70% 以下的積層陶瓷致動器中，滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且顯示高介電率與高信賴性。而且可以得知，更佳者係在其結晶粒界之厚度為 0.7nm 以下之粒子對之比例佔全體之 25% 以上 65% 以下的積層陶瓷致動器中，也同樣滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且進一步顯示高介電率與高信賴性（高壽命）。

比較代表核心之介電體部與粒界部時，一般來說絕緣電阻則是粒界部方面較高。因此認為，具有 1 nm 以上之厚度之粒界的比例愈多則其信賴性愈高。但是在另一方面，於比較相同之介電體部與粒界部時，一般來說介電率則是介電體部方面較高。因此認為，具有 1 nm 以下之厚度之粒界的比例愈少，則積層陶瓷致動器之介電率愈高。所以可以得知，為了在其信賴性與介電率之兩方面得到良好的值，則具有 1 nm 以下（較佳者係 0.7 nm 以下）之厚度之

粒界粒界的比例應在上述之範圍內。

而且可以確認，因應 Y_2O_3 之添加量，雖然可以改變結晶粒界之厚度在 1 nm 以下（或是 0.7 nm 以下）之粒子對的比例；但是如後述其它之實施例所示，以 Y_2O_3 之添加量以外之方法也可以改變比例。

實施例 8

如表 4 之試料編號 29~32 所示，除了相對於 100 莫耳之鈦酸鋇鈣原料以表 4 所示之添加量添加 Dy_2O_3 或是 Ho_2O_3 而取代 Y_2O_3 之外，其餘與實施例 7 之試料編號 23 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 5 所示，可以確認與實施例 7 具有同樣的傾向。由此實施例可以想像，以其它希土類（Sc、Er、Tm、Yb、Lu、Tb、Gd 及 Eu）取代 Y 的話，也可以得到同樣的效果。

實施例 9

如表 4 之試料編號 33~38 所示，除了玻璃成分之添加量在 0.5~6 莫耳之範圍內變化以外，其餘與實施例 7 之試料編號 25 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 5 所示，可以確認與實施例 7 具有同樣的傾向。也就是說可以確認，在結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子對之比例佔全體之 20% 以上 70% 以下的積層陶瓷致動器中，滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且顯示高介電率與高信賴性。而且可以得知，更佳者係在其結晶粒界之厚度為 0.7nm 以下之粒子對之比例佔全體之 25% 以上 65% 以下的積層陶瓷致動器中，也同樣滿足 EIA 規格之 X5R 特性，

且進一步顯示高介電率與高信賴性（高壽命）。

另外可以得知，藉由改變玻璃成分之添加量或 Mg 量，也可以改變結晶粒界之厚度在 1nm 以下（或是 0.7nm 以下）之粒子對的比例。

實施例 10

如表 6 之試料編號 23a~23e 所示，除了燒成溫度在 1180℃~1260℃ 之間變化以外，其餘與實施例 7 之試料編號 23 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 6 所示，可以確認與實施例 7 具有同樣的傾向。也就是說可以確認，在結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子對之比例佔全體之 20% 以上 70% 以下的積層陶瓷致動器中，滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且顯示高介電率與高信賴性。而且可以得知，更佳著係在其結晶粒界之厚度為 0.7nm 以下之粒子對之比例佔全體之 40% 以上 90% 以下的積層陶瓷致動器中，也同樣滿足 EIA 規格之 X5R 特性，且進一步顯示高介電率與高信賴性。

另外，確認了改變燒成溫度也改變了結晶粒界之厚度在 1nm 以下（或是 0.7nm 以下）之粒子對的比例。

【表 6】

表 6

試料編號	燒成溫度(℃)	介電率	壽命 (h)	X5R 特性	1nm 以下之結晶粒界的比例(%)	0.7nm 以下之結晶粒界的比例(%)
*23a	1180	2090	70	○	8	8
**23b	1200	2580	140	○	24	18
23c	1220	2820	280	○	44	36
**23d	1240	2650	210	○	22	16
*23e	1260	2490	90	○	18	8
*30a	1180	1880	20	○	6	6
**30b	1200	2500	150	○	26	20
30c	1220	2760	280	○	36	30
**30d	1240	2660	180	○	28	22
*30e	1260	2500	50	○	18	10
*32a	1180	2020	60	○	12	8
*32b	1200	2360	80	○	24	18
32c	1220	2750	230	○	32	26
**32d	1240	2650	170	○	22	16
*32e	1260	2540	60	○	14	0

*比較例

**參考例



實施例 11

如表 6 之試料編號 30a~30e 所示，除了燒成溫度在 1180℃~1260℃ 之間變化以外，其餘與實施例 7 之試料編號 30 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 6 所示，可以確認與實施例 10 具有同樣的傾向。

實施例 12

如表 6 之試料編號 32a~32e 所示，除了燒成溫度在 1180℃~1260℃ 之間變化以外，其餘與實施例 7 之試料編號 32 同樣地製作燒結體樣品、與致動器樣品，並進行同樣的評價。如表 6 所示，可以確認與實施例 10 具有同樣的傾向。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係繪示本發明一較佳實施例之作為電子元件之積層陶瓷致動器的概略剖面圖。

第 2 圖係繪示積層陶瓷致動器中構成介電體層之介電體粒子的概略圖。

第 3A 圖係為本發明一實施例之積層陶瓷致動器中構成介電體層之介電體粒子的 TEM 照片。

第 3B 圖係為第 3A 圖所示之結晶粒界的擴大照片。

第 4A 圖係為本發明一比較例之積層陶瓷致動器中構成介電體層之介電體粒子的 TEM 照片。

第 4B 圖係為第 4A 圖所示之結晶粒界的擴大照片。

第 5A 圖係為本發明一實施例之積層陶瓷致動器中構成介電體層之介電體粒子的 TEM 照片。

第 5B 圖係為第 5A 圖所示之結晶粒界的擴大照片。

第 6A 圖係為本發明一比較例之積層陶瓷致動器中構成介電體層之介電體粒子的 TEM 照片。

第 6B 圖係為第 6A 圖所示之結晶粒界的擴大照片。

【主要元件符號說明】

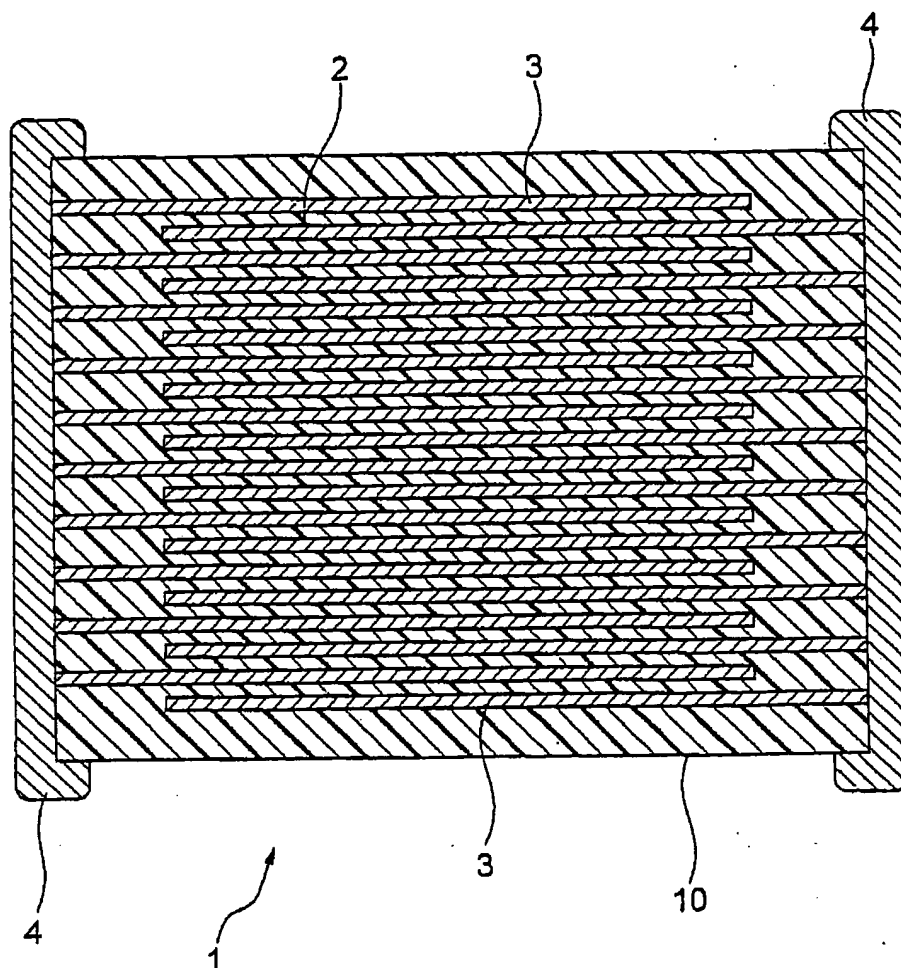
- 1~積層陶瓷致動器；
- 2~介電體層；
- 3~內部電極層；
- 4~外部電極；
- 10~致動器元件本體。

五、中文發明摘要：

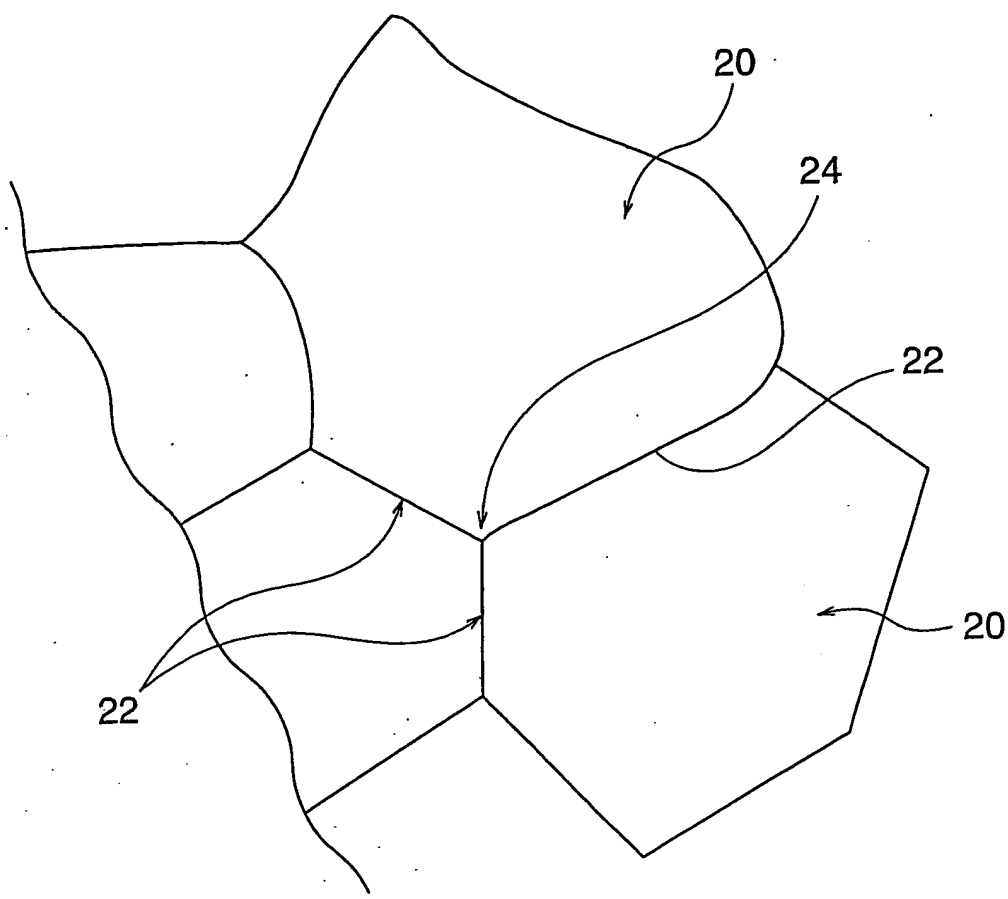
一種積層陶瓷致動器 1，包括：以鈦酸鋇或鈦酸鋇鈣為主成分之介電體層 2。在介電體層為鈦酸鋇之情況下，於形成介電體層 2 之複數個介電體粒子 20 中，存在於鄰接之介電體粒子 20 間之結晶粒界 22 之厚度為 1nm 以下之粒子之比例佔全體之 30% 以上 95% 以下。在介電體層 2 為鈦酸鋇鈣之情況下，於形成介電體層 2 之複數個介電體粒子 20 中，存在於鄰接之介電體粒子 20 間之結晶粒界 22 之厚度為 1nm 以下之粒子之比例佔全體之 20% 以上 70% 以下。

六、英文發明摘要：

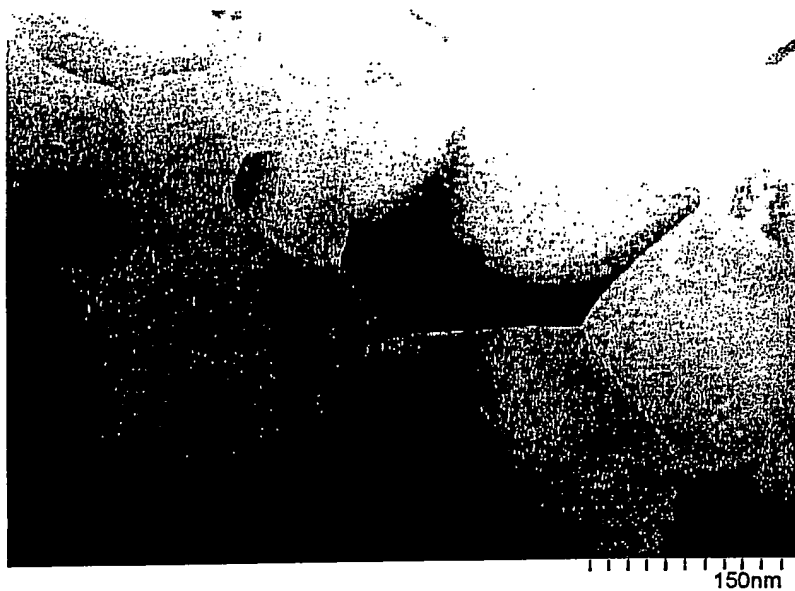
A multilayer ceramic capacitor 1 having dielectric layers 2 having barium titanate or barium calcium titanate as a main ingredient. When the dielectric layers are barium titanate, the ratio of the grains having a thickness of the crystal grain boundaries 22 present between adjoining dielectric grains 20 is 30% to 95% of the plurality of dielectric grains 20 forming the dielectric layers 2. When the dielectric layers 2 are barium calcium titanate, the ratio of the grains having a thickness of the crystal grain boundaries 22 present between adjoining dielectric grains 20 is 20% to 70% of the plurality of dielectric grains 20 forming the dielectric layers 2.



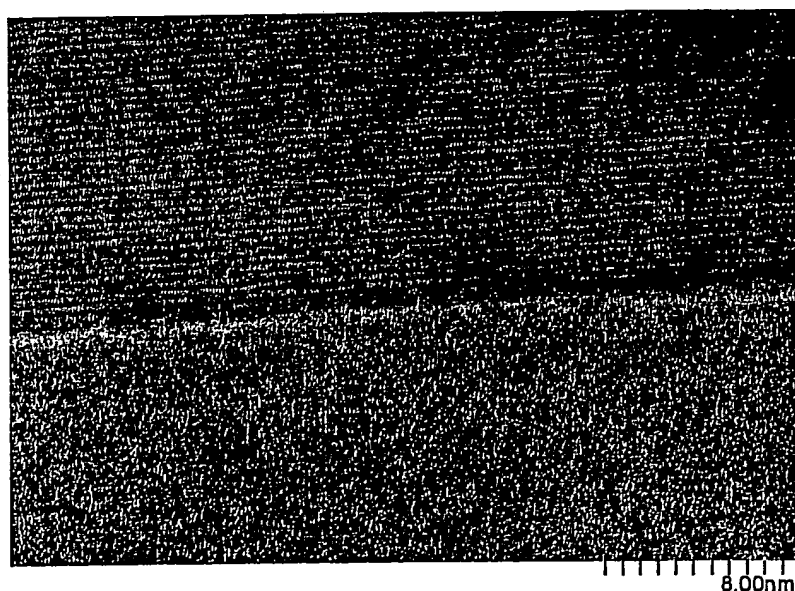
第1圖



第2圖



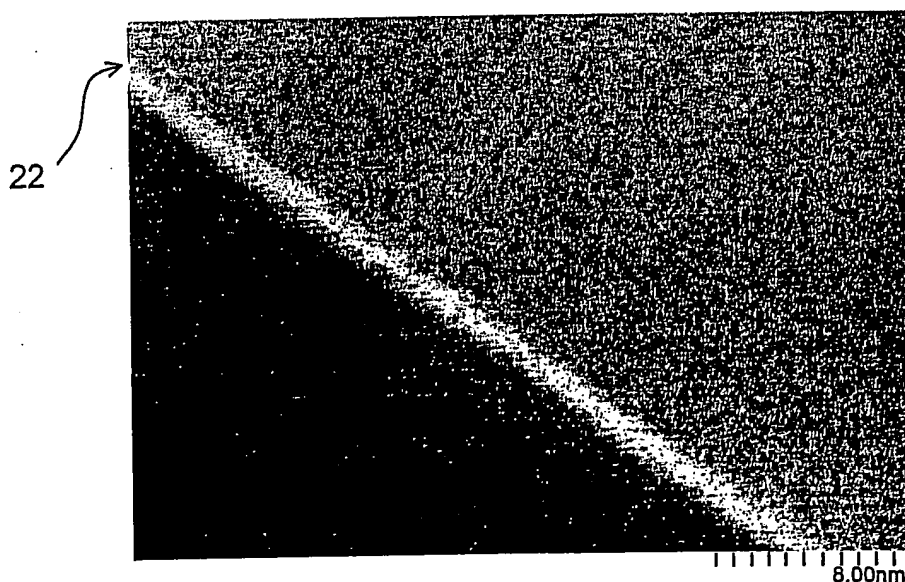
第3A圖



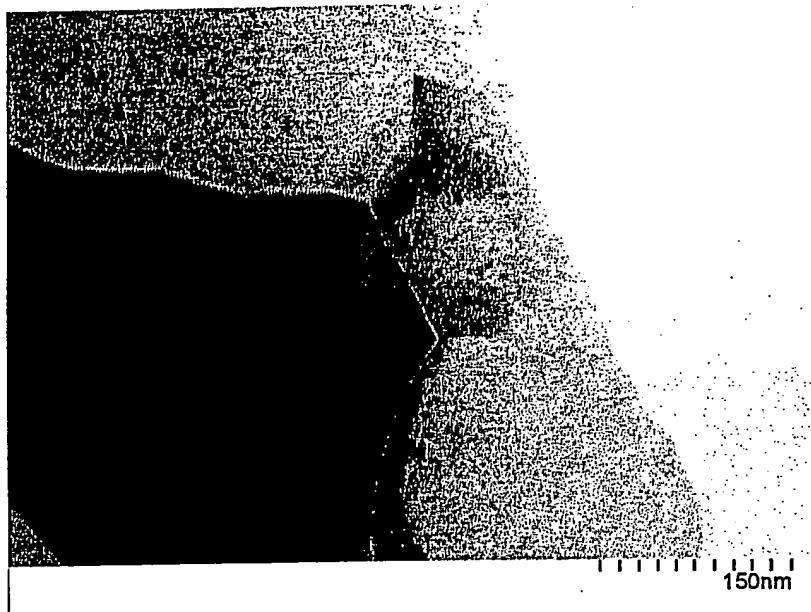
第3B圖



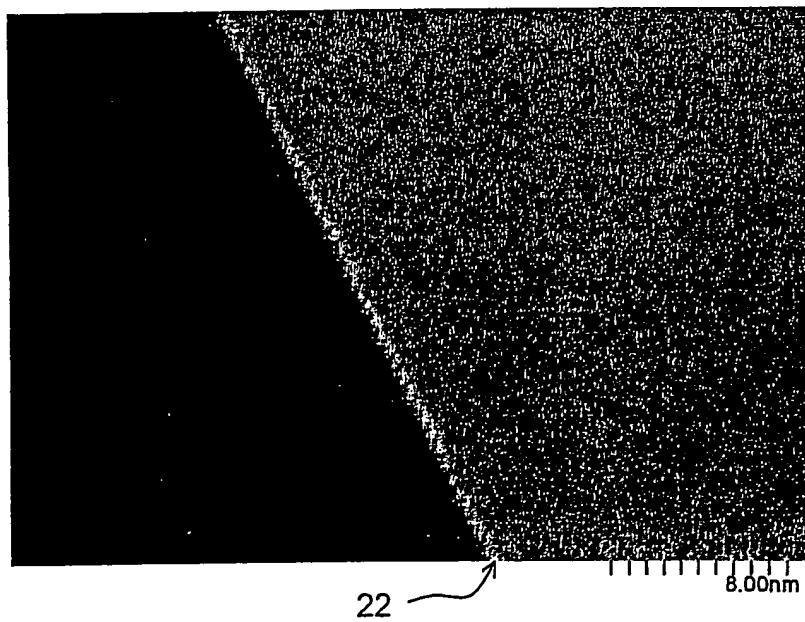
第4A圖



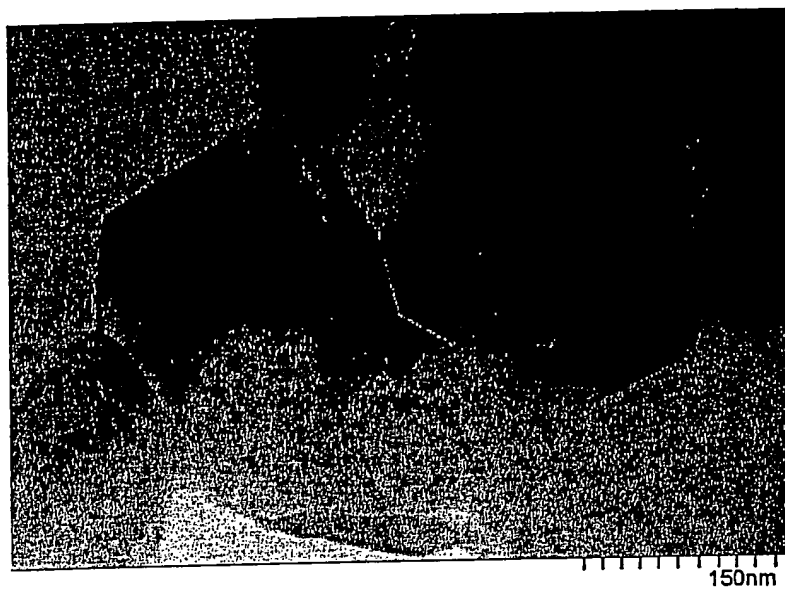
第4B圖



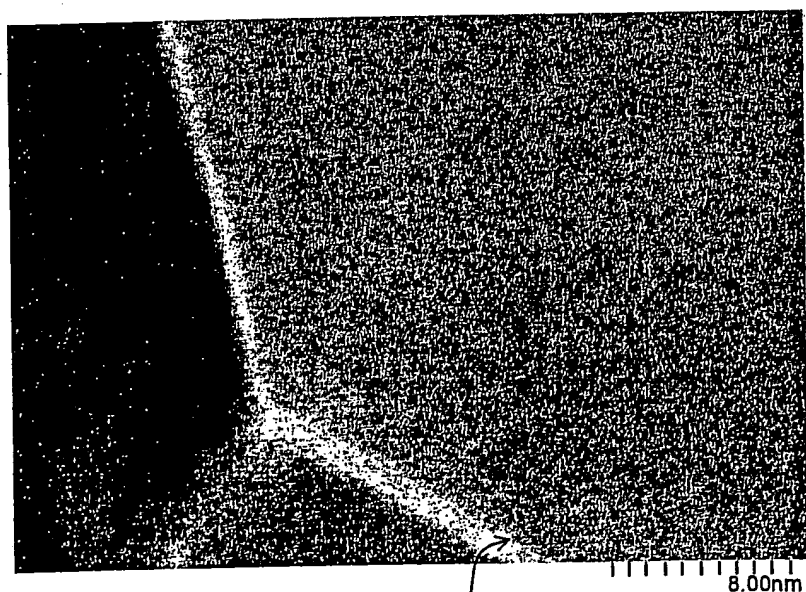
第5A圖



第5B圖



第6A圖



第6B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~積層陶瓷致動器；

2~介電體層；

3~內部電極層；

4~外部電極；

10~致動器元件本體。

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

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：95110930

※ 申請日期：95.3.29 ※IPC 分類：C04B 35/468

一、發明名稱：(中文/英文)

電子元件/ELECTRONIC DEVICE

H01B 3/12

H01G 4/12

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

TDK 股份有限公司/TDK CORPORATION

代表人：(中文/英文)

上釜健宏/TAKEHIRO KAMIGAMA

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4人)

姓名：(中文/英文)

1. 梅田裕二/YUJI UMEDA

2. 上田智子/SATOKO UEDA

3. 藤川佳則/YOSHINORI FUJIKAWA

4. 佐藤陽/AKIRA SATO

國籍：(中文/英文)

1.~4. 日本/JAPAN

十、申請專利範圍：

99年7月8日修(更)正本

公告本

1. 一種電子元件，包括：

介電體層，以鈦酸鋇作為主成分；

其特徵在於：

在形成前述介電體層之複數個陶瓷粒子中，存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子之比例佔全體之 30% 以上 95% 以下，

前述介電體層內係含有作為副成分之鎂氧化物、錳氧化物及/或鉻氧化物、希土類氧化物、釩氧化物、鎢氧化物、鉭氧化物及/或是鈮氧化物，

且相對於 100 莫耳鈦酸鋇而言，

前述鎂氧化物之含量為 0~2 莫耳（其中，不包含 0），

前述錳氧化物與鉻氧化物之合計含量以 MnO 與 Cr_2O_3 換算的話係為 0~0.5 莫耳（其中，不包含 0），

前述希土類氧化物之含量為 0~4 莫耳（其中，不包含 0 及 4），

前述釩氧化物、鎢氧化物、鉭氧化物及鈮氧化物之合計含量為 0~0.5 莫耳（其中，不包含 0），

又，前述介電體層內係含有玻璃，且相對於 100 莫耳鈦酸鋇而言，前述玻璃之含量為 0.5~12 莫耳。

2. 一種電子元件，包括：

介電體層，以鈦酸鋇作為主成分；

其特徵在於：

在形成前述介電體層之複數個陶瓷粒子中，存在於鄰

接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度為 0.75nm 以下之粒子之比例佔全體之 40% 以上 90% 以下，

前述介電體層內係含有作為副成分之鎂氧化物、錳氧化物及/或鉻氧化物、希土類氧化物、釩氧化物、鎢氧化物、鉍氧化物及/或是鈮氧化物，

且相對於 100 莫耳鈦酸鋇而言，

前述鎂氧化物之含量為 0~2 莫耳（其中，不包含 0），

前述錳氧化物與鉻氧化物之合計含量以 MnO 與 Cr₂O₃ 換算的話係為 0~0.5 莫耳（其中，不包含 0），

前述希土類氧化物之含量為 0~4 莫耳（其中，不包含 0 及 4），

前述釩氧化物、鎢氧化物、鉍氧化物及鈮氧化物之合計含量為 0~0.5 莫耳（其中，不包含 0），

又，前述介電體層內係含有玻璃，且相對於 100 莫耳鈦酸鋇而言，前述玻璃之含量為 0.5~12 莫耳。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之電子元件，其中前述介電體層之厚度為 3 μ m 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之電子元件，其中前述陶瓷粒子之平均粒子徑為 0.3 μ m 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之電子元件，其中前述電子元件係作為具有前述介電體層、與內部電極層交互疊積之元件本體的積層陶瓷致動器。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之電子元件，其中前述內部電極層係以卑金屬為主成分。

7. 一種電子元件，包括：

介電體層，以 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.15$) 所表示之鈦酸鋇鈣作為主成分；

其特徵在於：

在形成前述介電體層之複數個陶瓷粒子中，存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度為 1nm 以下之粒子之比例佔全體之 20% 以上 70% 以下，

前述介電體層內係含有作為副成分之鎂氧化物、錳氧化物及/或鉻氧化物、希土類氧化物、釩氧化物、鎢氧化物、鉭氧化物及/或是鈮氧化物，

且相對於 100 莫耳鈦酸鋇鈣而言，

前述鎂氧化物之含量為 0~2 莫耳（其中，不包含 0），

前述錳氧化物與鉻氧化物之合計含量以 MnO 與 Cr_2O_3 換算的話係為 0~0.5 莫耳（其中，不包含 0），

前述希土類氧化物之含量為 0~4 莫耳（其中，不包含 0 及 4），

前述釩氧化物、鎢氧化物、鉭氧化物及鈮（Nb）氧化物之合計含量為 0~0.5 莫耳（其中，不包含 0），

又，前述介電體層內係含有玻璃，且相對於 100 莫耳鈦酸鋇鈣而言，前述玻璃之含量為 0.5~12 莫耳。

8. 一種電子元件，包括：

介電體層，以 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0.001 \leq x \leq 0.15$) 所表示之鈦酸鋇鈣作為主成分；

其特徵在於：

在形成前述介電體層之複數個陶瓷粒子中，存在於鄰接之陶瓷粒子間之結晶粒界之厚度為 0.75nm 以下之粒子之比例佔全體之 25% 以上 65% 以下，

前述介電體層內係含有作為副成分之鎂氧化物、錳氧化物及/或鉻氧化物、希土類氧化物、釩氧化物、鎢氧化物、鉭氧化物及/或是鈮氧化物，

且相對於 100 莫耳鈦酸鋇鈣而言，

前述鎂氧化物之含量為 0~2 莫耳（其中，不包含 0），

前述錳氧化物與鉻氧化物之合計含量以 MnO 與 Cr₂O₃ 換算的話係為 0~0.5 莫耳（其中，不包含 0），

前述希土類氧化物之含量為 0~4 莫耳（其中，不包含 0 及 4），

前述釩氧化物、鎢氧化物、鉭氧化物及鈮（Nb）氧化物之合計含量為 0~0.5 莫耳（其中，不包含 0），

又，前述介電體層內係含有玻璃，且相對於 100 莫耳鈦酸鋇鈣而言，前述玻璃之含量為 0.5~12 莫耳。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項所述之電子元件，其中前述介電體層之厚度為 3 μ m 以下。

10. 如申請專利範圍第 7 或 8 項所述之電子元件，其中前述陶瓷粒子之平均粒子徑為 0.3 μ m 以下。

11. 如申請專利範圍第 7 或 8 項所述之電子元件，其中前述電子元件係作為具有前述介電體層、與內部電極層交互疊積之元件本體的積層陶瓷致動器。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之電子元件，其中前

述內部電極層係以卑金屬為主成分。