200846300

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：97104176

※ 申請日期：97、2、4　　※IPC 分類：C04B 35/46 (2006.01)
H01G 4/12 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

介電體陶瓷器組合物及電子元件/

DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE

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7人）

姓　名：（中文/英文）

1.阿滿三四郎/SANSHIRO AMAN

2.小島隆/TAKASHI KOJIMA

3.宮內真理/MARI MIYAUCHI

4.細野雅和/MASAKAZU HOSONO

5.櫻井彈/DAN SAKURAI

6.高野弘介/KOSUKE TAKANO

7.森崎信人/NOBUTO MORIGASAKI

國　籍：（中文/英文）

1.~7.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、2007/04/12、2007-105189

2.日本、2007/09/28、2007-255591

☐ 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】

本發明係有關於具有耐還原性之介電體陶瓷器組合物、及介電體層內具有此介電體陶瓷器組合物之電子元件，且特別有關適用於定額電壓高(例如，100V以上)之中高壓用途的介電體陶瓷器組合物及電子元件。

【先前技術】

作為電子元件之一例之積層陶瓷電容器例如係在由預定之介電體陶瓷器組合物形成之陶瓷生胚薄板印刷預定圖案之內部電極，且其複數枚交互重疊，之後將一體化而得之生胚晶片同時燒成而製造。為了藉由燒成而與陶瓷介電體一體化，因此積層陶瓷電容器之內部電極層必須選擇不會與陶瓷介電體反應之材料。因此，以構成內部電極層之材料而言，在習知技術中必須使用白金或鈀等高價貴金屬。

但是，近年來，可以使用鎳或銅等便宜之卑金屬的介電體陶瓷器組合物不斷開發，而可以大幅降低成本。

另一方面，另外，近年，隨著電子回路之高密度化而對電子元件之小型化的要求也跟著提高，因此積層陶瓷電容器之小型化、大容量化急速進展。隨之而來的是積層陶瓷電容器之介電層進一步薄層化，因此，業界尋求一種即使薄層化也能維持積層陶瓷電容器之信賴性的介電體陶瓷器組合物。尤其是，以在高定額電壓(例如，100V以上)下使用之中高壓用電容器之小型・大容量化而言，對於構成

介電體層之介電體陶瓷器組合物則是要求非常高的信賴性。

相對地，例如，在特許第 3567759 號公報中，揭露一種於高頻率・高電壓交流下使用之電容器用的介電體陶瓷器組合物，其中，此介電體陶瓷器組合物含有燒結助材；相對於由組成式：$ABO_3+aR+bM$(其中，ABO_3 鈦酸鋇系固溶體、R 係 La 等金屬元素之氧化物、M 係 Mn 等金屬元素之氧化物)表示之主成分而言，此燒結助材係作為副成分，且含有 B 元素及 Si 元素中至少 1 種。

而且，如上述特許第 3567759 號公報中所載，相對於 1 莫耳以主成分中之 ABO_3 表示之鈦酸鋇固溶體而言，在 0.35 莫耳以下之範圍內添加 $XZrO_3$(其中，X 係選自 Ba、Sr、及 Ca 中至少 1 種之金屬元素)以作為主成分中之添加成分。

但是，在此特許 3567759 號公報中，耐壓(破壞電壓)低、壽命特性(絕緣電阻之加速壽命)不充分，因此，有信賴性劣化的問題。尤其是，由於此問題在將積層陶瓷電容器小型化、大容量化之情況下變得顯著的緣故，因此，為了達成小型化、大容量化，而謀求耐壓及壽命特性(絕緣電阻之加速壽命)之提升。

【發明內容】

有鑑於上述問題，本發明之目的乃是提供一種可以在還原性環境中燒成、於電壓施加時電致伸縮(electrostrictive)量低、良好地保持比介電體率及容量

溫度特性、且可以提升耐壓(破壞電壓)及絕緣電阻之加速壽命的介電體陶瓷器組合物，及具有此介電體陶瓷器組合物並將其作為介電體層的電子元件。

為了達成上述目的，本發明之第 1 觀點係提供一種介電體陶瓷器組合物，其包括：介電體陶瓷器組合物。此介電體陶瓷器組合物包括：Ba_mTiO_{2+m}(其中，m 係 $0.99 \leqq m \leqq 1.01$)；Ba_nZrO_{2+n}(其中，n 係 $0.99 \leqq n \leqq 1.01$)；Mg 之氧化物；R 之氧化物(其中，R 係選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 所組成之群組中至少 1 種)；選自 Mn、Cr、Co 及 Fe 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物；以及選自 Si、Li、Al、Ge 及 B 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物。其中，相對於 100 莫耳前述 Ba_mTiO_{2+m} 而言，以各成分之氧化物或是複合氧化物換算的比率如下，Ba_nZrO_{2+n}：35~65 莫耳；Mg 氧化物：4~12 莫耳；R 之氧化物：4~15 莫耳；Mn、Cr、Co 及 Fe 之氧化物：0.5~3 莫耳；Si、Li、Al、Ge 及 B 之氧化物：3~9 莫耳。

在本發明中，相對於 100 莫耳前述 Ba_mTiO_{2+m} 之前述 Ba_nZrO_{2+n} 的比率係 40~55 莫耳。

本發明之第 2 觀點的介電體陶瓷器組合物係一種具有以 $(Ba_aR_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$ 之一般式表示之第 1 成分的介電體陶瓷器組合物，其中，上述一般式之 R 為鹼土族元素，且在上述一般式中，

$0.8 \leqq a \leqq 0.96$；

$0.04 \leqq b \leqq 0.2$；

$0.55 \leqq c \leqq 0.7$；

$0.24 \leqq d \leqq 0.39$；

$0.02 \leqq e \leqq 0.09$；及

$1 \leqq \alpha \leqq 1.15$；

其中，相對於 100 莫耳前述第 1 成分所含之 Ba_mTiO_{2+m}(其中，$0.99 \leqq m \leqq 1.01$)而言，介電體陶瓷器組合物更具有 0.5~3.0 莫耳選自 Mn、Cr、Co 及 Fe 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物、以及 3~9 莫耳選自 Si、Li、Al、Ge 及 B 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物。

根據本發明的話，可以提供具有介電體層與內部電極層之電子元件，而此電子元件係由前述介電體層所構成，其中，前述介電體層係上述第 1 觀點或是第 2 觀點之介電體陶瓷器組合物。

以本發明之電子元件而言，並不特別限定，例如可以是積層陶瓷電容器、壓電元件、晶片誘導器、晶片變阻器、晶片熱阻體、晶片電阻、其它表面實裝(SMD)晶片型電子元件。

由於本發明之介電體陶瓷器組合物具有上述特定組成之故，因此，可以在還原性環境中燒成，且於電壓施加時電致伸縮(electrostrictive)量低，另外，可以良好地保持比介電體率及容量溫度特性，且可以提升耐壓(破壞電壓)及絕緣電阻之加速壽命。尤其是，在本發明中，藉由將 Ba_nZrO_{2+n} 相對於 100 莫耳 Ba_mTiO_{2+m} 之比率控制在 35~65 莫

耳或是 40~55 莫耳左右，可以提供容量溫度特性及耐壓增加之介電體陶瓷器組合物。

因此，藉由在積層陶瓷電容器等電子元件之介電體層內使用上述本發明之介電體陶瓷器組合物，例如，即使將介電體層薄化至 20μm 左右並用於定額電壓高(例如，100V 以上，尤其是 250V 以上)之中高壓用途的情況下，也可以實現高信賴性。也就是說，因應小型化、大容量化，而也可以提供具有高信賴性之中高壓用途的電子元件。

上述本發明之電子元件例如可以適用於各種自動車相關用途(燃料噴射裝置、HID 燈等)或數位相機用途等。

以下，根據圖面所示之實施例說明本發明。

【實施方式】

(第 1 實施例)

積層陶瓷電容器 1

如第 1 圖所示，本發明之一實施例之積層陶瓷電容器 1 係具有由介電體層 2 與內部電極層 3 交互疊積而構成之元件本體 10。在此電容器元件本體 10 之兩端部形成分別與在元件本體 10 之內部交互配置之內部電極層 3 導通的一對外部電極 4。電容器元件本體 10 之形狀並不特別限定，通常，可以作成長方體狀。另外，其尺寸亦不特別限定，可以因應用途而作成適當尺寸。

內部電極層 3 係藉著各端面在電容器元件本體 10 之相對 2 端部之表面交互露出的方式而疊積。另外，一對外部

電極 4 係形成在電容器元件本體 10 之兩端部，並與交互配置之內部電極層 3 之露出端面連接，而構成電容器迴路。

介電體層 2

介電體層 2 係含有本發明之介電體陶瓷器組合物。

本發明之介電體陶瓷器組合物包括：

Ba_mTiO_{2+m}(其中，m 係 $0.99 \leqq m \leqq 1.01$)；

Ba_nZrO_{2+n}(其中，n 係 $0.99 \leqq n \leqq 1.01$)；

Mg 之氧化物；

R 之氧化物(其中，R 係選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 所組成之群組中至少 1 種)；

選自 Mn、Cr、Co 及 Fe 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物；以及

選自 Si、Li、Al、Ge 及 B 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物。

在 Ba_mTiO_{2+m} 中，m 之範圍為 $0.99 \leqq m \leqq 1.01$。此時，氧(O)含量也可以偏離上式之化學計量若干。Ba_mTiO_{2+m} 係主要作為母材而含於介電體陶瓷器組合物中。

Ba_nZrO_{2+n} 之含有量相對於 100 莫耳 Ba_mTiO_{2+m} 而言，可以是 35~65 莫耳、40~55 莫耳、或是 40~50 莫耳。另外，在 Ba_nZrO_{2+n} 中，n 係 $0.99 \leqq n \leqq 1.01$。此時，氧(O)含量也可以偏離上式之化學計量若干。藉由在上述範圍內添加 Ba_nZrO_{2+n}，可以提升容量溫度特性及耐壓。一旦 Ba_nZrO_{2+n} 之添加量過少的話，不但容量溫度特性及耐壓降低，且壽

命特性也會有惡化的傾向。另一方面，一旦過多的話，則比介電率有降低的傾向。

Mg之氧化物之含有量相對於100莫耳Ba_mTiO_{2+m}而言，以MgO換算的話，可以是4~12莫耳、6~10莫耳、或是7~9莫耳。Mg之氧化物具有抑制Ba_mTiO_{2+m}之強介電性的效果。一旦Mg之氧化物之含有量過少的話，不但容量溫度特性或耐壓降低，且電壓施加時之電致伸縮量有變大的傾向。另一方面，一旦過多的話，不但比介電率降低，且壽命特性及耐壓有惡化的傾向。

R之氧化物之含有量相對於100莫耳Ba_mTiO_{2+m}而言，以R_2O_3換算的話，可以是4~15莫耳、6~12莫耳、或是7~11莫耳。R之氧化物主要具有抑制Ba_mTiO_{2+m}之強介電性的效果。一旦R之氧化物之含有量過少的話，則會有耐壓降低、電壓施加時之電致伸縮量變大的傾向。另一方面，一旦過多的話，比介電率有降低的傾向。而且，以構成上述R之氧化物的R元素而言，係選自由Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群組中至少1種，其中，以Gd較佳。

Mn、Cr、Co及Fe之氧化物之含有量相對於100莫耳Ba_mTiO_{2+m}而言，以MnO、Cr_2O_3、Co_3O_4或是Fe_2O_3換算的話，可以是0.5~3莫耳、0.5~2.5莫耳、或是1.0~2.0莫耳。一旦上述氧化物之含有量過少的話，壽命特性會有惡化的傾向。另一方面，一旦過多的話，除了比介電率降低之外，容量溫度特性也會有惡化的傾向。

Si、Li、Al、Ge及B之氧化物的含有量相對於100莫耳Ba_mTiO_{2+m}而言，以SiO_2、Li_2O_3、Al_2O_3、Ge_2O_2或是B_2O_3換算的話，可以是3~9莫耳、4~8莫耳、或是4~6莫耳。一旦上述氧化物之含有量過少的話，則除了比介電率降低之外，壽命特性也會有惡化的傾向。另一方面，一旦過多的話，容量溫度特性會有惡化的傾向。而且，在上述各氧化物中，以使用Si之氧化物者較佳，因為其具有特性之改善效果大的優點。

在本實施例中，藉由含有上述預定量之上述各成分，可以在還原性環境中燒成介電體陶瓷器組合物，降低電壓施加時之電致伸縮量，並改善容量溫度特性、比介電率、耐壓及絕緣電阻之加速壽命。尤其是，因為含有作為母材之Ba_mTiO_{2+m}的緣故，而可以有效緩和對於施加電壓之容量依存性、或是電壓施加時之電致伸縮現象。而且，在本實施例中，由於Ba_nZrO_{2+n}之含有量較多的緣故，因此，可以良好地保持上述各特性，並提升容量溫度特性及耐壓。

而且，在本說明書中，雖然以化學計量表示構成各成分之各氧化物或是複合氧化物，但是，各氧化物或是複合氧化物之氧化狀態亦可由化學計量以外之方式表示。其中，各成分之上述比率係由構成各成分之氧化物或是複合氧化物所含有之金屬量換算並求出上述化學計量之氧化物或是複合氧化物。

介電體層2之厚度並不特別限定，也可以因應積層陶瓷電容器1之用途而適宜決定。

內部電極層 3

雖然內部電極層 3 所含有之導電材並不特別限定，但是，由於介電體層 2 之構成材料具有耐還原性的緣故，因此，可以使用比較便宜的卑金屬。以作為導電材使用之卑金屬而言，可以是 Ni 或是 Ni 合金。以 Ni 合金而言，可以是從 Mn、Cr、Co 及 Al 所組成之群組中選出之 1 種以上之元素與 Ni 的合金，而合金中之 Ni 含有量在 95 重量% 以上者較佳。而且，在 Ni 或是 Ni 合金中，也可以含有 0.1 重量% 左右以下之磷(P)等各微量成分。另外，內部電極層 3 也可以使用市販之電極用膠而形成。內部電極層 3 之厚度也可以因應用途等而適宜地決定。

外部電極 4

雖然外部電極 4 所含有之導電材並不特別限定，但是，在本發明中亦可使用便宜的 Ni、Cu、或上述元素之合金。外部電極 4 之厚度亦可因應用途等而適宜地決定。

積層陶瓷電容器 1 之製造方法

本實施例之積層陶瓷電容器 1 係與習知之積層陶瓷電容器同樣地藉由使用膠之印刷法或薄板(sheet)法而製作，並在將其燒成之後，藉由印刷或轉寫外部電極且燒成的方式而製造。以下，具體說明製造方法。

首先，準備誘電體層用膠(paste)內含之介電體原料(介電體陶瓷器組合物粉末)，並使其塗料化，而調製介電體層用膠。介電體層用膠可以是將介電體原料與有機展色劑(vehicle)混練而成之有機系之塗料、也可以是水系之塗

料。

對於介電體原料而言，雖可以使用上述各成份之氧化物或或其混合物、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。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陶瓷器組合物之組成而決定。在塗料化之前的狀態下，介電體原料之粒徑通常是0.1~1μm左右。

另外，上述各成份之原料中，關於Ba_mTiO_{2+m}以外之原料中至少一部份，係可以直接使用各氧化物或是複合氧化物、或是藉由燒成而變成各氧化物或是複合氧化物的化合物，或者，亦可以使用經過預先假燒之焙燒粉。另外，關於Ba_nZrO_{2+n}以外之原料之一部份，亦可以與Ba_mTiO_{2+m}一起假燒。但是，一旦將Ba_mTiO_{2+m}與Ba_nZrO_{2+n}假燒的話，則由於難以得到本發明之效果的緣故，因此以上述之組合進行假燒者較佳。

而且，就Ba_mTiO_{2+m}之原料而言，以使用平均粒子徑介於0.2~1μm之間者較佳。另外，至於以Ba_nZrO_{2+n}為始之其它成分的原料，係以使用平均粒子徑介於0.2~1μm之間者較佳。而且，在將上述原料假燒而作成焙燒粉之情況下，其平均粒子徑亦可以控制在上述範圍內。

有機液体指的是將接著劑溶解於有機溶劑中的混合

物。使用於有機液体中的接著劑並不特別限定，亦可從乙烯纖維素、聚乙烯醇縮丁醛等通常之各種接著劑中適宜地選擇。另外，使用之有機溶劑也不特別限定，係可以因應印刷法、或薄板法等利用之方法，而從松脂醇(terpineol)、丁基卡必醇(butylcarbitol)、丙酮、甲苯等各種有機溶劑中適宜地選擇。

另外，在使用水系塗料作為介電體層用膠的時候，也可將水溶性之接著劑或分散劑溶解於水之水系液体、與絕緣體原料混練。用於水系液体之水溶性接著劑並不特別限定，例如也可使用聚乙烯醇、纖維素、水溶性壓克力樹脂。

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、與上述有機液体混練而調製。

外部電極用膠也可以如同上述內部電極層用膠一樣地調製。

上述各膠中之有機液体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1~5重量%左右、溶劑介於10~50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。上述之總含有量係以10重量%以下較好。

使用印刷法時，將介電體層用膠及內部電極層用膠疊積印刷於PET等之基板上，並切成預定形狀後，由基板剝離而作成。

另外，使用薄板法的時候，使用介電體層用膠並形成綠色薄板，接著在其上印刷內部電極層用膠，之後將其疊積而作成綠色晶片。

在燒成前，對生胚晶片實施脫接著劑處理。就脫接著劑之條件而言，昇溫速度以介於 5~300℃/小時之間較佳；保持溫度以介於 180~400℃之間較佳；溫度保持時間以介於 0.5~24 小時之間較佳。另外，燒成環境可以是空氣或還原性環境。

晶片燒成時之環境雖然可因應內部電極層用膠中之導電材之種類而適宜地決定，但是，使用 Ni 或 Ni 合金等賤金屬作為導電材的時候，燒成環境中之氧氣分壓以介於 10^{-14}~10^{-10}MPa 之間較佳。一旦氧氣分壓未達前述範圍時，內部電極層之導電材會產生異常燒結，而中途燒斷。另外，一旦氧氣分壓超過前述範圍時，內部電極層有氧化之傾向。

另外，燒成時之保持溫度係以介於 1000~1400℃之間較佳、介於 1100~1360℃之間更佳。一旦保持溫度未達前述範圍時，則緻密化變得不夠充分；一旦超過前述範圍時，容易發生因內部電極層之異常燒結所引起之電極中途燒斷、或因內部電極層構成材料之擴散所引起之容量溫度特性之惡化，而使得介電體陶瓷器組合物易於產生還原的現象。

以其它的燒成條件而言，昇溫速度介於 50~500℃/小時之間較佳、介於 200~300℃/小時之間更佳；溫度保持時間介於 0.5~8 小時之間較佳、介於 1~3 小時之間較佳。冷

卻速度以介於 50~500℃/小時之間較佳、介於 200~300℃/小時之間更佳。另外，燒成環境以還原性環境較佳，其中，以還原性環境中環境氣體而言，例如是將 N2 及 H2 之混合氣體加濕而使用者較佳。

在還原性環境中燒成之情形下，較佳者係對電容器元件本體實施退火處理。退火處理係為了使介電體層再氧化之處理，因為藉由退火處理可以顯著地延長高溫加速壽命(IR 壽命)，所以信賴性得以提升。

退火處理環境中之氧氣分壓以介於 10^{-9}~10^{-5}MPa 之間者較佳。一旦氧氣分壓未達前述範圍時，介電體層之再氧化會有困難；一旦超過前述範圍時，內部電極層會有氧化的傾向。

退火處理時之保持溫度係以 1100℃以下者較佳、以介於 500℃～1100℃之間者更佳。保持溫度未達前述範圍時，由於介電體層之氧化會不充分，IR 會降低，另外，高溫加速壽命容易縮短。另一方面，一旦保持溫度超過前述範圍時，不但內部電極層會氧化、容量會降低，而且內部電極層會與絕緣體半成品(素地)反應，易於發生容量溫度特性惡化、IR 降低、IR 壽命降低的現象。而且，退火處理也可僅由昇溫過程及降溫過程構成。也就是說，溫度保持時間也可為零。此種情形下，保持溫度係與最高溫度同義。

以其它退火處理條件而言，溫度保持時間介於 0~20 小時之間較佳、介於 2~10 小時之間更佳；冷卻速度介於 50~500℃/小時之間較佳、介於 100~300℃/小時之間更佳。

另外，以退火處理之環境氣體而言，較佳者係例如使用加濕之 N_2 氣體等。

在上述之脫接著劑處理、燒成及退火處理中，於加濕 N_2 氣體或混合氣體等之步驟時，例如可以使用滲透潤濕流平劑(wetter)等。此種情形下，水溫以介於 5~75℃ 左右較佳。另外，脫接著劑處理、燒成及退火處理可以連續進行；也可以獨立進行。

如上所述，在所得之電容器元件本體上實施滾輪(barrel)研磨或噴砂(sandblast)研磨，進行端面研磨，並將外部電極用膠印刷或轉寫且燒成，而形成外部電極 4。接著，因應需要，可在外部電極 4 表面上藉由鍍金等方式形成被覆層。

如此一來，所製造之本發明之積層陶瓷電容器係可藉由添附支援器(hander)等，實裝於印刷基板上等，而使用於各種電子機器等。

(第 2 實施例)

關於本發明之第 2 實施例之積層陶瓷電容器及其製造方法，介電體陶瓷器組合物之組成及其製造方法與第 1 實施例之介電體陶瓷器組合物之組成及其製造方法有以下所示之相異處，其餘則相同，因此，省略重複部分之說明。

此第 2 實施例之介電體陶瓷器組合物係具有以 $(Ba_aR_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$ 之一般式所表示的第 1 成分、由選自由 Mn、Cr、Co 及 Fe 所組成之群組中至少 1 種元素之氧化物構成的第 2 成分、由選自由 Si、Li、Al、Ge 及 B 所組成

之群組中至少 1 種元素之氧化物構成的第 3 成分。在上述一般式中，R 是與第 1 實施例相同之鹼土族元素，例如 Gd。在上述一般式中，

0.8≦a≦0.96、較佳為 0.83≦a≦0.93、更佳為 0.86≦a≦0.91；

0.04≦b≦0.2、較佳為 0.08≦b≦0.15、更佳為 0.09≦b≦0.13；

0.55≦c≦0.7、較佳為 0.62≦c≦0.69、更佳為 0.64≦c≦0.68；

0.24≦d≦0.39、較佳為 0.26≦d≦0.36、更佳為 0.27≦d≦0.31；

0.02≦e≦0.09、較佳為 0.03≦e≦0.08、更佳為 0.04≦e≦0.07；及

$1 \leqq \alpha \leqq 1.15$、較佳為 $1.02 \leqq \alpha \leqq 1.12$、更佳為 $1.03 \leqq \alpha \leqq 1.10$。

相對於 100 莫耳第 1 成分所含之 Ba_mTiO_{2+m}(其中，m 係 0.99≦m≦1.01)而言，此介電體陶瓷器組合物具有 0.5~3.0 莫耳前述第 2 成分(以氧化物換算)、3~9 莫耳前述第 3 成分(以氧化物換算)。

在本實施例之介電體陶瓷器組合物中，於燒成後之狀態下，第 1 成分所含之 Ba_mTiO_{2+m} 係充分地固溶於鈣鈦礦(perovskite structure lattice)型結晶構造內，其中，其 A 部位(site)置入鹼土族 R，而其 B 部位則置入 Zr 及 Mg。

在上述之一般式中，一旦 a 過小的話，則比介電率有

降低的傾向；一旦 a 過大的話，則溫度特性、高溫加速壽命、破壞電壓及電致伸縮量會有惡化的傾向。另外，一旦 b 過大的話，則比介電率有降低的傾向；一旦 b 過小的話，則溫度特性、高溫加速壽命、破壞電壓及電致伸縮量會有惡化的傾向。

在上述之一般式中，一旦 c 過大的話，則比介電率有降低的傾向；一旦 c 過小的話，則溫度特性、高溫加速壽命、破壞電壓及電致伸縮量會有惡化的傾向。另外，一旦 d 過大的話，則比介電率有降低的傾向；一旦 d 過小的話，則溫度特性、高溫加速壽命、及電致伸縮量會有惡化的傾向。

在上述之一般式中，一旦 e 過大的話，則溫度特性有惡化的傾向；一旦 e 過小的話，則高溫加速壽命會有惡化的傾向。而且，一旦 α 過小的話，則溫度特性有惡化的傾向；一旦 α 過大的話，則信賴性會有惡化的傾向。

另外，在此實施例中，一旦第 2 成分之添加量過少的話，則溫度特性、高溫加速壽命、破壞電壓及電致伸縮量會有惡化的傾向；一旦過多的話，則比介電率會有降低的傾向。另外，一旦第 3 成分之添加利用過少的話，則高溫加速壽命、破壞電壓及電致伸縮量會有惡化的傾向；一旦過多的話，則比介電率會有降低的傾向。

以製造本實施例之介電體陶瓷器組合物而言，可以採用與前述第 1 實施例之介電體陶瓷器組合物之製造方法相同的方法，例如，上述各成份之原料中，關於 Ba_mTiO_{2+m} 以

外之原料中至少一部份，係可以將各氧化物或是複合氧化物、或是藉由燒成而變成各氧化物或是複合氧化物的化合物預先假燒而作為焙燒粉使用。

本實施例之其它構成及作用效果係與第 1 實施例相同。

以上，雖然以本發明之實施例作為說明，但是，本發明並不限定於上述實施例，只要在不脫離本發明之精神的範圍內，當可進行種種變更。

例如，在上述實施例中，雖然以積層陶瓷電容器作為本發明之電子元件，但是，以本發明之電子元件而言，並不限定於積層陶瓷電容器，只要是具有上述構成之介電體層皆可。

以下，雖然以更詳細之實施例說明本發明，但是，本發明並不限定於該些實施例。

實施例 1

首先，準備平均粒子徑為 0.5μm 之 Ba_mTiO_{2+m}、Ba_nZrO_{2+n}、$MgCO_3$、Gd_2O_3、MnO 及 SiO_2，藉由粉碎機將上述材料混合，在 1200℃下對所得之混合粉進行假燒，而調製平均粒子徑為 0.6μm 之假燒粉。接著，以粉碎機對所得之假燒粉進行 15 小時之濕式粉碎，然後乾燥而得到介電體材料。而且，$MgCO_3$ 係於燒成之後含在介電體陶瓷器組合物中而作為 MgO。另外，一旦 Ba_nZrO_{2+n}、$MgCO_3$、Gd_2O_3、MnO 及 SiO_2 固溶於 Ba_mTiO_{2+m} 內部、或是 $MgCO_3$、Gd_2O_3、MnO 及 SiO_2 擴散於 Ba_mTiO_{2+m} 表面、或是 $MgCO_3$ 粒子、Gd_2O_3 粒子、MnO

粒子及 SiO_2 粒子固著於 Ba_mTiO_{2+m} 表面的話，則不會受限於其粉末之狀態。將此製法所得之粉體作成粉體 A。

各成份之添加量如表 1 所示。在本實施例中，如表 1 所示，分別調製添加量相異之介電體材料(試料號碼 1~35)。在表 1 中，相對於 100 莫耳 Ba_mTiO_{2+m} 而言，各成份之添加量係以複合氧化物或是各氧化物換算的添加量。另外，在本實施例中，分別使用 m＝1.001 之材料作為 Ba_mTiO_{2+m}、或是 n＝1.000 之材料作為 Ba_nZrO_{2+n}。

接著，以粉碎機將所得之介電體材料：100 重量部、聚乙烯縮丁醛(Polyvinyl Butyral)樹脂：10 重量部、作為可塑劑之鄰苯二甲酸二辛酯(DOP)：5 重量部、作為溶媒之醇：100 重量部混合並膠化，而得到介電體層用膠。

另外，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。

而且，使用上述所製作之介電體層用膠，在 PET 膜上形成乾燥後之厚度為 30μm 的生胚薄板。接著，於其上使用內部電極層用膠，以預定圖案印刷電極層後，從 PET 膜將薄板剝離，而製作具有電極層之生胚薄板。接著，疊積複數枚具有電極層之生胚薄板，並藉由加壓接著而作成生胚積層體，之後，藉由將此生胚積層體切斷成預定尺寸而得到生胚晶片。

接著，關於所得之生胚晶片，則依據下述條件進行脫

膠處理、燒成及退火，而得到積層陶瓷燒成體。

脫接著劑處理條件係昇溫速度25℃/小時、保持溫度：260℃、溫度保持時間：8小時、環境：空氣中。

燒成條件為昇溫速度：200℃/小時、保持溫度：1220~1380℃、溫度保持時間：2小時、冷卻速度：200℃/小時、環境氣體：加濕之N_2+H_2混合氣體(氧分壓：10^{-12}MPa)。

退火條件為昇溫速度：200℃/小時、保持溫度：1000~1100℃、溫度保持時間：2小時、冷卻速度：200℃/小時、環境氣體：加濕之N_2氣體(氧分壓：10^{-7}Pa)。而且，燒成及退火之際之環境氣體的加濕係使用滲透潤濕流平劑(wetter)。

接著，接著，以噴砂法對所得之積層陶瓷燒成體之端面進行研磨後，塗佈In－Ga作為外部電極，而得第1圖所示之積層陶瓷電容器之試料。在本實施例中，如表1所示，製作複數個電容器試料(試料號碼1~35)，其中，上述複數個電容器試料(試料號碼1~35)係從組成相異之複數個介電體陶瓷器組合物構成介電體層。所得之電容器試料之尺寸為3.2mm×1.6mm×3.2mm；介電體層之厚度為20μm；內部電極層之厚度為1.5μm；內部電極層所夾之介電體層的數量為10。

關於所得之各電容器試料，係可以藉由下述所示之方法測定比介電率(εs)、容量溫度特性(TC)、高溫加速壽命(HALT)、破壞電壓(耐壓)、及電壓施加所引起之電致伸縮量。

比介電率 εs

針對電容器試料，於基準溫度 25℃下，以數位 LCR 計(YHP 4284A)，輸入周波數 1kHz、輸入信號水準(測定電壓)1Vrms 之信號，測定靜電容量 C。接著，根據介電體層之厚度、有效電極面積、測定之靜電容量算出比絕緣率 εs(無單位)。介電率較高者較佳，在本實施例中，230 以上較佳、250 以上更佳。結果如表 1 所示。

容量溫度特性(TC)

針對電容器試料，在 125℃下以數位 LCR 計(YHP 製 4284A)於周波數 1kHz、輸入信號水準(測定電壓)1Vrms 之條件下測定靜電容量，並算出與基準溫度 25℃之靜電容量對應的變化率。在本實施例中，以±15% 以內者為良好。結果如表 1 所示。

高溫加速壽命(HALT)

藉由在 200℃、40V/μm 之電場下保持直流電壓之施加狀態並測定壽命時間，而評價電容器試料之高溫加速壽命(HALT)。在本實施例中，將從施加開始至絕緣電阻降一個數量級之時間定義為壽命。另外，此高溫加速壽命係針對 10 個電容器試料進行。在本實施例中，以 10 小時以上、或 20 小時以上為良好。結果如表 1 所示。

破壞電壓(耐壓)

針對電容器試料，藉由在溫度 25℃下，以昇壓速度 100V/sec.施加直流電壓，以相對於 10mA 之電流流動時之介電體層厚度得電壓值(單位：V/μm)為破壞電壓，並測定

破壞電壓而評價電容器試料之耐壓。在本實施例中，以破壞電壓 50V/μm 以上為良好。結果如表 1 所示。

電壓施加電致伸縮量

首先，藉由銲料使電容器試料附著在印(刷)有預定圖案之電極的玻璃環氧樹脂基板而固定。接著，針對固定於基板之電容器試料，在 AC：10Vrms/μm、頻率數 3kHz 之條件下施加電壓，並測定電壓施加時之電容器試料表面的振動幅度，而以此為電致伸縮量。而且，以電容器試料表面之振動幅度的測定而言，係使用雷射都普勒振動計。另外，在本實施例中，使用 10 個電容器試料，並以測定值之平均值為電致伸縮量。電致伸縮量係以低者較佳，在本實施例中，以未滿 10ppm 者為良好。結果如表 1 所示。

[表 1]

試料號碼	Ba_mZrO_{2+n} [莫耳]	MgO [莫耳]	Gd_2O_3 [莫耳]	MnO [莫耳]	SiO_2 [莫耳]	粉體	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
*1	20	7.7	6.8	1.5	4.2	A	354	*-17	*7	*37	8
2	35	7.8	7.1	1.6	4.8	A	317	-15	20	52	7
3	40	8.1	6.9	1.7	4.3	A	310	-13	25	59	8
4	45	7.7	7.2	1.5	4.1	A	301	-15	24	60	9
5	55	7.8	7.0	1.5	4.4	A	285	-14	26	62	8
6	65	8.2	7.4	1.8	4.4	A	274	-13	26	64	7
*7	70	8.4	7.0	1.9	4.5	A	*210	-14	27	61	6
*8	40	2.0	7.1	1.4	5.0	A	413	*-21	24	*41	*10
9	41	4.0	7.4	1.3	4.9	A	326	-15	25	57	7
10	42	7.0	7.2	1.7	4.5	A	318	-13	26	59	8
11	41	9.0	6.7	1.5	4.6	A	310	-13	25	60	6
12	40	10.5	6.8	1.6	4.4	A	306	-14	25	58	6
13	39	12.0	7.0	1.6	4.3	A	301	-14	24	60	7
*14	41	15.0	6.8	1.6	4.9	A	*225	-15	*7	*42	6
*15	38	7.2	2.0	1.5	4.3	A	*510	*-25	*8	*38	*12
16	43	8.1	4.0	1.4	4.5	A	393	-15	24	58	7
17	40	8.0	6.0	1.6	4.5	A	351	-14	26	58	8
18	41	7.7	9.0	1.5	4.3	A	310	-15	24	57	7
19	39	8.0	12.0	1.6	4.6	A	277	-14	25	58	6

20	42	8.3	15.0	1.7	4.1	A	251	-13	26	59	7
*21	39	7.8	17.0	1.8	4.2	A	*196	-14	25	53	7
*22	42	8.4	7.1	0.2	4.6	A	340	-15	*7	52	6
23	39	7.6	6.9	0.5	4.5	A	306	-14	27	59	7
24	40	7.6	7.0	1.0	4.3	A	300	-14	27	59	8
25	41	7.8	7.2	1.5	4.4	A	296	-15	26	58	6
26	40	7.8	7.3	2.0	4.6	A	293	-14	28	57	7
27	38	7.9	7.2	3.0	4.5	A	290	-15	29	58	6
*28	41	8.1	7.2	5.0	4.0	A	*194	*-22	29	51	4
*29	42	7.8	7.3	1.5	1.5	A	*223	-14	*8	57	4
30	40	7.6	7.2	1.5	3.0	A	301	-13	24	55	7
31	39	7.5	7.0	1.7	4.0	A	306	-14	25	56	7
32	41	7.6	6.9	1.6	5.0	A	320	-15	26	57	8
33	40	7.8	7.0	1.7	7.0	A	333	-15	27	57	8
34	43	8.1	7.1	1.8	9.0	A	343	-14	26	54	7
*35	41	7.8	6.7	1.9	10.0	A	411	*-25	28	51	7

・各成分之含有量係相對於100莫耳Ba_mTiO_{2+m}的量

・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

由表1可知，藉由將介電體陶瓷器組合物組成控制在本發明之預定範圍內，除了可以良好地保持比介電率（εs）、容量溫度特性(TC)、及電致伸縮量，亦可以提升破壞電壓(耐壓)及高溫加速壽命(HALT)。

相對地，一旦介電體陶瓷器組合物組成落在本發明之範圍外的話，則各特性會劣化。

實施例2

使用將Ba_mTiO_{2+m}及Ba_nZrO_{2+n}預先假燒而得之$Ba(Ti,Zr)O_3$取代Ba_mTiO_{2+m}及Ba_nZrO_{2+n}，且不將添加物成分假燒而混合，除此之外皆與實施例1之試料號碼9相同，製作電容器試料並與實施例1同樣地進行評價。而且，在本實施例中，添加於介電體陶瓷器組合物中之$Ba(Ti,Zr)O_3$的量係與實施例1之試料號碼9中之Ba_mTiO_{2+m}及Ba_nZrO_{2+n}之添加量的總和相同。另外，以$Ba(Ti,Zr)O_3$而言，係使用Ti/Zr比與實施例1之試料號碼9中之Ba_mTiO_{2+m}及

Ba_nZrO_{2+n}之比為相同比率的材料(也就是說，使用 Ti/Zr 約為 100/41 之材料)。結果如表 2 所示。

[表 2]

試料號碼	鈦酸鋇、鋯酸鋇之添加狀態	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
9	$Ba_mTiO_{2+m}+Ba_nZrO_{2+n}$	326	-15	25	57	7
*36	$Ba(Ti,Zr)O_3$	1209	-65	11	30	52

・各成分之含有量係相對於 100 莫耳 Ba_mTiO_{2+m}的量
・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

由表 2 可知，在使用 $Ba(Ti,Zr)O_3$ 取代 Ba_mTiO_{2+m} 及 Ba_nZrO_{2+n} 的情況下，容量溫度特性或電壓施加所引起之電致伸縮量、信賴性會變差。而且，雖然其原因未明，但是，可能是因為添加了鈦酸鋇及鋯酸鋇而導致 Gd 之擴散相異的緣故。也就是說，在本發明之介電體陶瓷器組合物中，由於分別添加 Ba_mTiO_{2+m} 及 Ba_nZrO_{2+n}，因此 Gd 容易向 Ba_mTiO_{2+m} 粒子擴散，而成為 Gd 在粒子內一樣地分布的構造。故，關於在還原環境之燒成中所發生之氧缺陷獲得改善而信賴性變好的現象，可能是在使用 $Ba(Ti,Zr)O_3$ 的情況下未變成上述結構的緣故。

實施例 3

使用與實施例 1 同樣的粉體 A，並以下述所示之方法(其餘與實施例 1 相同)作成電容器試料，而與實施例 1 同樣地進行評價。

與表 1 相異的是在表 3 及表 4 中係以下述方式表示燒成後之介電體陶瓷器組合物之組成。

也就是說，此實施例之介電體陶瓷器組合物係具有：

以$(Ba_aR_b)\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$之一般式所表示的第1成分、選自由Mn、Cr、Co及Fe所組成之群組中至少1種元素之氧化物所構成的第2成分、以及選自由Si、Li、Al、Ge及B所組成之群組中至少1種元素之氧化物所構成的第3成分。

在表3及表4中，第2成分(Mn)及第3成分(Si)之莫耳比係以100莫耳第1成分所含之Ba_mTiO_{2+m}為基準並以氧化物換算而得之莫耳比。

由表3及表4所示之結果可知，藉由將介電體陶瓷器組合物組成控制在本發明之預定範圍內，除了可以良好地保持比介電率(εs)、容量溫度特性(TC)、及電致伸縮量，亦可以提升破壞電壓(耐壓)及高溫加速壽命(HALT)。

相對地，一旦將介電體陶瓷器組合物組成控制在本發明之範圍外的話，則各特性會變壞。

實施例4

首先，準備平均粒子徑為0.5μm之Ba_mTiO_{2+m}(其中，m＝1.001)、Ba_nZrO_{2+n}(其中，n＝1.000)、$MgCO_3$、Gd_2O_3、MnO及SiO_2，並以粉碎機混合而得到混合粉。以此製法所得之粉體作為粉體B。

除了使用粉體B取代粉體A之外，其餘與實施例3相同，而作成電容器試料，並與實施例3同樣地進行評價。粉體B中各成份之添加量及評價結果如表5所示。

相較於表3及表4而言，從表5所示之結果可知，雖

然在使用粉體 B 之情況下也可以得到與使用粉體 A 之情況相同的結果，但是，在比較同樣組成的情況下，使用粉體 A 之情況下的高溫加速壽命及破壞電壓較優。

實施例 5

準備 $BaCo_3$、ZrO_2、$MgCO_3$、Gd_2O_3、MnO、SiO_2及 TiO_2，以粉碎機進行 15 小時之濕式粉碎、乾燥而得到介電體材料。以此製法所得之粉體作為粉體 C。

除了使用粉體 C 取代粉體 A 之外，其餘與實施例 3 相同，而作成電容器試料，並與實施例 3 同樣地進行評價。各成份之添加量及評價結果如表 5 所示。如表 5 所示，即使在使用粉體 C 之情況下，也可以得到與使用粉體 A 之情況相同的結果。

實施例 6

準備在 1000℃下對 $MgCO_3$、Gd_2O_3、MnO 及 SiO_2預先進行假燒的材料，並以粉碎機對其與平均粒子徑為 0.3μm 之 $BaCO_3$、ZrO_2、TiO_2粉末進行 15 小時之濕式粉碎、乾燥，而得到介電體材料。以此製法所得之粉體作為粉體 D。

除了使用粉體 D 取代粉體 A 之外，其餘與實施例 3 相同，而作成電容器試料，並與實施例 3 同樣地進行評價。各成份之添加量及評價結果如表 5 所示。如表 5 所示，即使在使用粉體 D 之情況下，也可以得到與使用粉體 A 之情況相同的結果。

[表 3]

試料號碼	Ba	Gd	Ti	Zr	Mg	Mn	Si	粉體	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
	a	b	c	d	e								
*40	0.79	0.21	0.67	0.28	0.05	1.7	4.2	A	*242	-12	29	55	7
41	0.80	0.20	0.58	0.38	0.04	1.9	4.5	A	267	-13	28	57	6
42	0.86	0.14	0.60	0.35	0.05	1.5	4.4	A	288	-14	27	58	5
43	0.89	0.11	0.67	0.29	0.04	1.6	4.8	A	305	-14	27	56	7
44	0.92	0.08	0.62	0.30	0.08	1.5	4.5	A	327	-14	26	58	6
45	0.96	0.04	0.60	0.36	0.04	1.6	4.2	A	358	-15	25	52	5
*46	0.99	0.01	0.64	0.32	0.04	1.9	4.6	A	425	*-18	*17	*39	*10
*47	0.86	0.14	0.73	0.24	0.03	1.4	4.9	A	*248	-12	29	57	5
48	0.89	0.11	0.70	0.27	0.03	1.5	4.4	A	266	-14	31	58	6
49	0.91	0.09	0.66	0.30	0.04	1.3	4.2	A	276	-13	29	56	5
50	0.93	0.07	0.63	0.32	0.05	1.9	4.3	A	304	-14	28	57	7
51	0.84	0.16	0.60	0.36	0.04	1.6	4.6	A	336	-15	26	58	7
52	0.87	0.13	0.55	0.39	0.06	1.8	4.8	A	364	-15	25	53	8
*53	0.90	0.10	0.53	0.39	0.08	1.4	4.2	A	459	*-17	*18	*38	*11
*54	0.93	0.07	0.70	0.23	0.07	1.5	4.2	A	423	*-18	*17	58	*11
55	0.88	0.12	0.69	0.24	0.07	1.3	4.5	A	367	-15	26	59	8
56	0.91	0.09	0.67	0.29	0.04	1.4	4.6	A	312	-14	28	56	6
57	0.92	0.08	0.61	0.32	0.07	1.5	4.3	A	299	-15	29	59	8
58	0.95	0.05	0.60	0.36	0.04	1.6	4.8	A	287	-14	30	58	7
59	0.91	0.09	0.58	0.39	0.03	1.6	4.7	A	266	-14	30	57	8
*60	0.87	0.13	0.56	0.41	0.03	1.9	4.6	A	*234	-13	29	58	6
*61	0.87	0.13	0.62	0.29	0.09	1.8	4.8	A	306	*-17	28	54	6
62	0.88	0.12	0.58	0.35	0.07	1.7	4.8	A	309	-15	31	55	6
63	0.94	0.06	0.61	0.32	0.07	1.4	4.0	A	311	-15	31	58	7
64	0.94	0.06	0.65	0.30	0.05	1.3	4.5	A	302	-14	29	56	7
65	0.85	0.15	0.66	0.30	0.04	1.5	4.3	A	299	-13	27	57	8
66	0.88	0.12	0.68	0.30	0.02	1.6	4.7	A	315	-13	26	53	6
*67	0.90	0.10	0.70	0.29	0.01	1.5	4.6	A	308	-12	*18	51	7

・各成分之組成a、b、c、d、e係與$(Ba_aGd_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$之一般式相對應。

・在本實施例中，$\alpha=1.060$。

・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

[表 4]

試料號碼	Ba	Gd	Ti	Zr	Mg	Mn	Si	粉體	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
	a	b	c	d	e								
*68	0.91	0.09	0.65	0.30	0.05	0.3	4.6	A	412	*-18	*18	*39	*10
69	0.89	0.11	0.65	0.31	0.04	0.5	4.5	A	367	-15	27	57	5
70	0.87	0.13	0.62	0.33	0.05	1.0	4.5	A	324	-14	28	58	6
71	0.91	0.09	0.64	0.32	0.04	1.5	4.3	A	305	-15	28	56	5
72	0.92	0.08	0.68	0.28	0.04	2.0	4.9	A	290	-13	27	57	7
73	0.89	0.11	0.64	0.30	0.07	3.0	4.0	A	283	-14	29	58	7
*74	0.89	0.11	0.60	0.34	0.06	4.0	4.2	A	*233	-13	28	53	8

*75	0.92	0.08	0.62	0.31	0.07	1.4	2.0	A	*240	-15	*19	*38	*10
76	0.93	0.07	0.64	0.32	0.04	1.6	3.0	A	277	-14	26	58	5
77	0.90	0.10	0.58	0.37	0.05	1.9	3.5	A	287	-15	25	57	6
78	0.89	0.11	0.64	0.31	0.05	1.8	4.5	A	305	-13	30	55	5
79	0.88	0.12	0.65	0.29	0.06	1.5	6.0	A	319	-14	29	58	7
80	0.87	0.13	0.65	0.28	0.07	1.6	9.0	A	355	-15	28	56	7
*81	0.91	0.09	0.61	0.34	0.05	1.5	10.0	A	394	-14	27	57	8

・各成分之組成a、b、c、d、e係與$(Ba_aGd_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$之一般式相對應。
・在本實施例中，$\alpha=1.060$。
・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

[表5]

試料號碼	Ba	Gd	Ti	Zr	Mg	Mn	Si	粉體	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
	a	b	c	d	e								
82	0.88	0.12	0.63	0.32	0.05	1.4	4.3	B	308	-14	23	53	6
83	0.89	0.11	0.65	0.31	0.04	1.9	4.7	B	302	-15	21	54	6
84	0.89	0.11	0.64	0.30	0.06	1.8	4.6	B	298	-14	22	52	7
85	0.91	0.09	0.68	0.28	0.04	1.7	4.3	B	310	-13	23	51	7
86	0.90	0.10	0.68	0.27	0.05	1.4	4.8	B	289	-14	24	54	8
87	0.91	0.09	0.65	0.29	0.06	1.5	4.9	B	295	-15	22	52	6
88	0.88	0.12	0.61	0.34	0.05	1.8	4.2	C	301	-13	22	57	7
89	0.88	0.12	0.63	0.32	0.05	1.4	4.3	D	306	-14	22	53	7

・各成分之組成a、b、c、d、e係與$(Ba_aGd_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$之一般式相對應。
・在本實施例中，$\alpha=1.060$。
・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

實施例 7

除了使用 Cr_2O_3、Co_3O_4 或是 Fe_2O_3 作為 MnO 之代替物，並使用 Li_2O_3、Al_2O_3、Ge_2O_2 或是 B_2O_3 作為 SiO_2 之代替物外，其餘與實施例 3 相同，而製作電容器試料，並與實施例 3 同樣地進行評價。各成份之添加量及評價結果如表 6 所示。

如表 6 所示，可以確認即便在使用 Cr_2O_3、Co_3O_4 或是 Fe_2O_3 作為 MnO 之代替物，並使用 Li_2O_3、Al_2O_3、Ge_2O_2 或是 B_2O_3 作為 SiO_2 之代替物的情況下，也可以得到同樣的特性。

[表 6]

試料號碼	Ba	Gd	Ti	Zr	Mg	第 2 成分		第 3 成分		粉體	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
	a	b	c	d	e	種	量	種	量						
90	0.95	0.05	0.67	0.30	0.03	Mn	1.9	Si	4.5	A	267	-13	28	57	6
91	0.89	0.11	0.58	0.35	0.07	Cr	1.5	Si	4.4	A	288	-14	27	58	5
92	0.91	0.09	0.67	0.29	0.04	Co	1.6	Si	4.8	A	305	-14	27	56	7
93	0.93	0.07	0.62	0.32	0.06	Fe	1.5	Si	4.5	A	327	-14	26	58	6
94	0.82	0.18	0.60	0.36	0.04	Mn	1.6	Li	4.2	A	358	-15	25	52	5
95	0.86	0.14	0.69	0.27	0.04	Mn	1.5	Al	4.4	A	266	-14	31	58	6
96	0.89	0.11	0.66	0.29	0.05	Mn	1.3	Ge	4.2	A	276	-13	29	56	5
97	0.92	0.08	0.63	0.30	0.07	Mn	1.9	B	4.3	A	304	-14	28	57	7

・各成分之組成 a、b、c、d、e 係與$(Ba_aGd_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$之一般式相對應。
・在本實施例中，$\alpha=1.060$。
・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

實施例 8

在實施例 3 之粉體 A 之製法中，在$(Ba_aGd_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$之 α 值介於 0.08~1.20 之範圍內分別調整不同之粉體，與實施例 3 同樣地作成電容器試料，並與實施例 3 同樣地進行評價。各成份之添加量及評價結果如表 7 所示。

如表 7 所示，可以確認在 $1.00 \leqq \alpha \leqq 1.15$ 之情況下能得到良好的特性。

[表 7]

試料號碼	Ba	Gd	Ti	Zr	Mg	α	Mn	Si	粉體	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
	a	b	c	d	e									
*98a	0.89	0.11	0.63	0.29	0.08	0.08	1.7	4.5	A	310	-15	*8	*42	6
98b	0.88	0.12	0.65	0.28	0.07	1.00	1.8	4.3	A	321	-14	26	58	5
99	0.90	0.10	0.59	0.33	0.08	1.02	1.9	4.7	A	305	-15	25	56	6
100	0.86	0.14	0.63	0.30	0.07	1.04	1.6	4.4	A	312	-13	27	57	6
101	0.89	0.11	0.67	0.25	0.08	1.06	1.7	4.6	A	310	-13	26	58	7
102	0.93	0.07	0.60	0.34	0.07	1.08	1.7	4.5	A	323	-14	28	59	5
103	0.87	0.13	0.60	0.33	0.07	1.10	1.8	4.6	A	309	-15	25	56	6
104a	0.88	0.12	0.62	0.31	0.07	1.15	1.8	4.5	A	306	-15	26	57	7
*104b	0.87	0.13	0.64	0.28	0.08	1.20	1.7	4.5	A	287	-17	*9	*45	6

・各成分之組成 a、b、c、d、e 係與$(Ba_aGd_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$之一般式相對應。
・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

實施例 9

除了使用 Sm、Eu、Td 或是 Dy 之氧化物作為 Gd_2O_3 之代替物以外，其餘與實施例 3 相同，而製作電容器試料，並與實施例 3 同樣地進行評價。各成分之添加量及評價結果如表 8 所示。

如表 8 所示，可以確認即便在使用 Sm、Eu、Td 或是 Dy 之氧化物作為 Gd_2O_3 之代替物的情況下，也能得到同樣的特性。

[表 8]

試料號碼	Ba	Gd	Ti	Zr	Mg	R種	Mn	Si	粉體	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
	a	b	c	d	e									
105	0.87	0.13	0.67	0.30	0.03	Sm	1.9	4.4	A	334	-15	27	55	7
106	0.89	0.11	0.60	0.32	0.08	Eu	1.6	4.6	A	321	-13	28	58	6
107	0.90	0.10	0.63	0.33	0.04	Gd	1.7	4.5	A	287	-14	26	56	5
108	0.91	0.09	0.65	0.30	0.05	Tb	1.9	4.5	A	298	-15	25	57	6
109	0.88	0.12	0.61	0.31	0.08	Dy	1.8	4.6	A	301	-14	28	59	7

・各成分之組成 a、b、c、d、e 係與 $(Ba_aR_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$ 之一般式相對應。
・在本實施例中，$\alpha=1.060$。
・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

實施例 10

首先，準備 Ba_nZrO_{2+n}、$MgCO_3$、Gd_2O_3、MnO 及 SiO_2，並以粉碎機將上述材料混合，並在 1000℃ 下對所得到之混合粉預先進行假燒，而得到平均粒子徑為 0.2μm 之焙燒粉。接著，以粉碎機對所得之焙燒粉、與平均粒子徑為 0.6μm 之 Ba_mTiO_{2+m} 粉末進行 15 小時之濕式粉碎、乾燥，而得到介電體材料。以此製法所得之粉體作為粉體 E。

除了使用粉體 E 取代粉體 A 之外，其餘與實施例 1 相同，而作成電容器試料，並與實施例 1 同樣地進行評價。各成份之添加量及評價結果如表 9 所示。

[表 9]

試料號碼	Ba_mZrO_{2+n} [莫耳]	MgO [莫耳]	Gd_2O_3 [莫耳]	MnO [莫耳]	SiO_2 [莫耳]	粉體	εs	TC (125℃) [%]	高溫加速壽命 [hour]	破壞電壓 [V/μm]	電致伸縮量 [ppm]
*110	20	7.7	6.8	1.5	4.2	E	359	-17	7	37	7
111	35	7.8	7.1	1.6	4.8	E	322	-15	26	55	5
112	40	8.1	6.9	1.7	4.3	E	315	-15	27	57	6
113	45	7.7	7.2	1.5	4.1	E	306	-15	26	58	7
114	55	7.8	7.0	1.5	4.4	E	290	-14	28	60	6
115	65	8.2	7.4	1.8	4.4	E	279	-14	28	62	5
*116	70	8.4	7.0	1.9	4.5	E	212	-14	29	59	4
*117	40	2.0	7.1	1.4	5.0	E	418	-22	25	42	10
118	41	4.0	7.4	1.3	4.9	E	331	-14	26	56	6
119	39	12.0	6.7	1.9	4.8	E	289	-15	25	62	5
*120	41	15.0	6.8	1.6	4.9	E	187	-13	7	44	4
*121	38	7.2	2.0	1.5	4.3	E	512	-26	8	39	12
122	43	8.1	4.0	1.4	4.5	E	398	-15	25	57	6
123	42	8.3	12.0	1.7	4.1	E	250	-12	26	59	5
*124	39	7.8	15.0	1.8	4.2	E	199	-11	26	52	6
*125	42	8.4	7.1	0.2	4.6	E	342	-15	6	52	6
126	39	7.6	6.9	0.5	4.5	E	311	-13	28	58	6
127	38	7.9	7.2	3.0	4.5	E	295	-15	30	57	5
*128	41	8.1	7.2	5.0	4.0	E	194	-23	29	51	4
*129	42	7.8	7.3	1.5	1.5	E	226	-14	9	57	4
130	40	7.6	7.2	1.5	3.0	E	306	-13	25	54	6
131	43	8.1	7.1	1.8	6.0	E	348	-15	27	53	6
*132	41	7.8	6.7	1.9	9.0	E	411	-27	28	51	7

・各成分之含有量係相對於 100 莫耳 Ba_mTiO_{2+m} 的量

・標記「＊」之試料係本發明之範圍外的試料。

由表 9 可知，藉由將介電體陶瓷器組合物組成控制在本發明之預定範圍內，除了可以良好地保持比介電率（εs）、容量溫度特性(TC)、及電致伸縮量，亦可以提升破壞電壓(耐壓)及高溫加速壽命(HALT)。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明之實施例之積層陶瓷電容器的剖面圖。

【主要元件符號說明】

1~積層陶瓷電容器；

2~介電體層；

3~內部電極層；

4~外部電極；

10~元件本體。

五、中文發明摘要：

一種介電體陶瓷器組合物，其包括：介電體陶瓷器組合物。此介電體陶瓷器組合物包括：Ba_mTiO_{2+m}(其中，m 係 $0.99 \leqq m \leqq 1.01$)；Ba_nZrO_{2+n}(其中，n 係 $0.99 \leqq n \leqq 1.01$)；Mg 之氧化物；R 之氧化物(其中，R 係選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 所組成之群組中至少 1 種)；選自 Mn、Cr、Co 及 Fe 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物；以及選自 Si、Li、Al、Ge 及 B 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物。其中，相對於 100 莫耳前述 Ba_mTiO_{2+m} 而言，以各成分之氧化物或是複合氧化物換算的比率如下，Ba_nZrO_{2+n}：35~65 莫耳；Mg 氧化物：4~12 莫耳；R 之氧化物：4~15 莫耳；Mn、Cr、Co 及 Fe 之氧化物：0.5~3 莫耳；Si、Li、Al、Ge 及 B 之氧化物：3~9 莫耳。本發明之目的係提供一種耐壓高、絕緣電阻之加速壽命優、定額電壓高(例如，100V 以上)、且可以適用於中高壓用途之介電體陶瓷器組合物。

六、英文發明摘要：

A dielectric ceramic composition comprising Ba_mTiO_{2+m} (note that "m" satisfies $0.99 \leqq m \leqq 1.01$) and Ba_nZrO_{2+n} (note that "n" satisfies $0.99 \leqq n \leqq 1.01$), an oxide of Mg, an oxide of R (note that R is at least one selected from Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu), an oxide of at least one element selected from Mn, Cr, Co and Fe, and an oxide of at least one element selected from Si, Li, Al, Ge and B. With respect to 100 moles of said Ba_mTiO_{2+m}, 35 to 65 moles of Ba_nZrO_{2+n}, 4 to 12 moles of an oxide of Mg, 4 to 15 moles of an oxide of R, 0.5 to 3 moles of an oxide of Mn, Cr, Co and Fe, and 3 to 9 moles of an oxide of Si, Li, Al Ge and B are included therein.

十、申請專利範圍：

1.一種介電體陶瓷器組合物，包括：

介電體陶瓷器組合物，包括：

Ba_mTiO_{2+m}(其中，m係0.99≦m≦1.01)；

Ba_nZrO_{2+n}(其中，n係0.99≦n≦1.01)；

Mg之氧化物；

R之氧化物(其中，R係選自Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群組中至少1種)；

選自Mn、Cr、Co及Fe所組成之群組中至少1種元素的氧化物；以及

選自Si、Li、Al、Ge及B所組成之群組中至少1種元素的氧化物；

其中，相對於100莫耳前述Ba_mTiO_{2+m}而言，以各成分之氧化物或是複合氧化物換算的比率如下，

Ba_nZrO_{2+n}：35~65莫耳；

Mg氧化物：4~12莫耳；

R之氧化物：4~15莫耳；

Mn、Cr、Co及Fe之氧化物：0.5~3莫耳；

Si、Li、Al、Ge及B之氧化物：3~9莫耳。

2.如申請專利範圍第1項所述的介電體陶瓷器組合物，相對於100莫耳前述Ba_mTiO_{2+m}之前述Ba_nZrO_{2+n}的比率係40~55莫耳。

3.一種具有以$(Ba_aR_b)_\alpha(Ti_cZr_dMg_e)O_3$之一般式表示之

第 1 成分的介電體陶瓷器組合物，其中，上述一般式之 R 為鹼土族元素，且在上述一般式中，

$0.8 \leqq a \leqq 0.96$；

$0.04 \leqq b \leqq 0.2$；

$0.55 \leqq c \leqq 0.7$；

$0.24 \leqq d \leqq 0.39$；

$0.02 \leqq e \leqq 0.09$；及

$1 \leqq \alpha \leqq 1.15$；

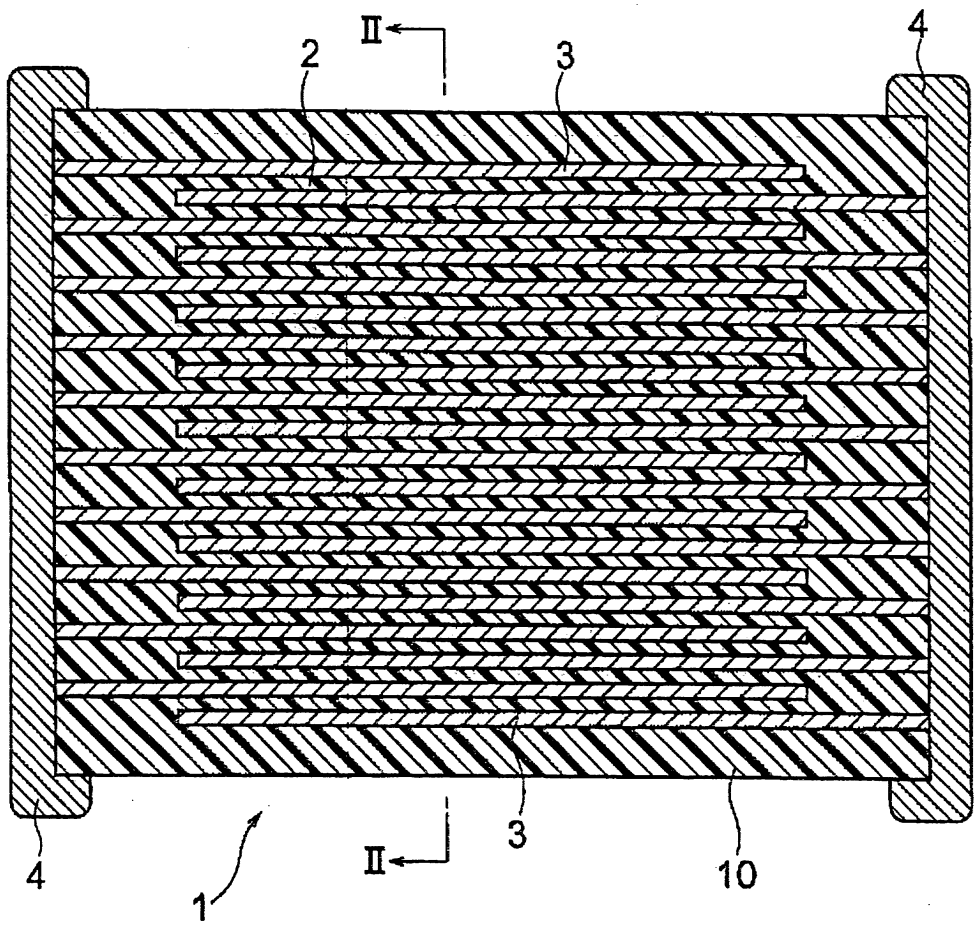
其中，相對於 100 莫耳前述第 1 成分所含之 Ba_mTiO_{2+m}(其中，$0.99 \leqq m \leqq 1.01$)而言，介電體陶瓷器組合物更具有 0.5~3.0 莫耳選自 Mn、Cr、Co 及 Fe 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物、以及 3~9 莫耳選自 Si、Li、Al、Ge 及 B 所組成之群組中至少 1 種元素的氧化物。

4.一種電子元件，具有由申請專利範圍第 1 項所述之介電體陶瓷器組合物組成的介電體層與內部電極層。

5.一種電子元件，具有由申請專利範圍第 2 項所述之介電體陶瓷器組合物組成的介電體層與內部電極層。

6.一種電子元件，具有由申請專利範圍第 3 項所述之介電體陶瓷器組合物組成的介電體層與內部電極層。

200846300



第1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~積層陶瓷電容器；

2~介電體層；

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。