

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01B 3/12

C04B 35/468

H01G 4/12



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02157839.7

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1224056C

[22] 申请日 2002.12.20 [21] 申请号 02157839.7

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 5 [33] KR [31] 38795/2002

[32] 2002. 11. 21 [33] KR [31] 72852/2002

[71] 专利权人 三星电机株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 朴海成 许康宪 金佑燮 金俊熙

金钟翰

审查员 赵 超

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称 介电陶瓷组合物、使用该组合物的
多层陶瓷片状电容器及该电容器的
制备方法

[57] 摘要

本发明制备了多层陶瓷片状电容器，其满足 X5R 特性(-55—85℃， $\Delta C = \pm 15\%$) 要求，并与还原氛烧结条件相适应，从而可使用贱金属如镍和镍合金作为内电极。所述的多层陶瓷片状电容器包含交替层压的介电陶瓷层和内电极层，其中介电陶瓷层中含有 BaTiO₃ 和其他成分，且每 100 摩尔 BaTiO₃，其他成分的量 MgCO₃：0.2—3.0 摩尔；选自 Y₂O₃、Ho₂O₃、Dy₂O₃ 和 Yb₂O₃ 的至少一种：0.05—1.5 摩尔；Cr₂O₃：0.1—1.5 摩尔；Ba_xCa(1-x)SiO₃ (假设 0 ≤ x ≤ 1)：0.2—3.0 摩尔；和 Mn₂V₂O₇：0.01—1.5 摩尔。本发明的多层陶瓷片状电容器介电常数高，满足 X5R 特性，可以在 1200—1250℃ 的低温下烧结。



ISSN 1008-4274

1. 一种不可还原的可低温烧结的介电陶瓷组合物，其包含：
BaTiO₃和其它成分，且每 100 摩尔 BaTiO₃，其它成分的量为
5 MgCO₃：0.2-3.0 摩尔；
选自 Y₂O₃、Ho₂O₃、Dy₂O₃ 和 Yb₂O₃ 的至少一种：0.05-1.5 摩尔；
Cr₂O₃：0.1-1.5 摩尔；
BaxCa(1-x)SiO₃：0.2-3.0 摩尔，其中 0≤x≤1；
和
10 Mn₂V₂O₇：0.01-1.5 摩尔。
2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中 BaxCa(1-x)SiO₃ 的添加量
为 0.2-1.4 摩尔。
- 15 3. 如权利要求 1 所述的组合物，其中在 BaxCa(1-x)SiO₃ 中，x
为 0.3-0.6。
4. 如权利要求 1 所述的组合物，其中 Mn₂V₂O₇ 的添加量为 0.01-
1.0 摩尔。
- 20 5. 如权利要求 1 所述的组合物，其中 BaxCa(1-x)SiO₃ 和 Mn₂V₂O₇
的总量为 1-1.6 摩尔。
6. 一种多层陶瓷片状电容器，包含交替层压的介电陶瓷层和内
25 电极层，其中介电陶瓷层包含：
BaTiO₃和其它成分，且每 100 摩尔 BaTiO₃，其它成分的量为
MgCO₃：0.2-3.0 摩尔；
选自 Y₂O₃、Ho₂O₃、Dy₂O₃ 和 Yb₂O₃ 的至少一种：0.05-1.5 摩尔；
Cr₂O₃：0.1-1.5 摩尔；
30 BaxCa(1-x)SiO₃：0.2-3.0 摩尔，其中 0≤x≤1；

和

$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$: 0.01-1.5 摩尔。

5 7. 如权利要求 6 所述的电容器, 其中内电极层包含选自 Ni 和 Ni 合金的导体。

8. 一种制备多层陶瓷片状电容器的方法, 包括以下步骤:

在 650-800 °C 的温度下煅烧 MnO 和 V_2O_5 , 得到粉末状的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$;

10 混合 BaTiO_3 和其它成分, 得到介电材料, 其中每 100 摩尔 BaTiO_3 , 其它成分的量

MgCO_3 : 0.2-3.0 摩尔;

选自 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 和 Yb_2O_3 的至少一种: 0.05-1.5 摩尔;

Cr_2O_3 : 0.1-1.5 摩尔;

15 $\text{BaxCa}(1-x)\text{SiO}_3$: 0.2-3.0 摩尔, 其中 $0 \leq x \leq 1$;

和

$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$: 0.01-1.5 摩尔;

交替层压介电材料和内电极, 得到层压体; 和
烧结层压体。

20

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中 $\text{BaxCa}(1-x)\text{SiO}_3$ 的添加量为 0.2-1.4 摩尔。

25 10. 如权利要求 8 所述的方法, 其中 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的添加量为 0.01-1.0 摩尔。

11. 如权利要求 8 所述的方法, 其中 $\text{BaxCa}(1-x)\text{SiO}_3$ 和 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的总量为 1-1.6 摩尔。

30

12. 如权利要求 8 所述的方法, 其中煅烧过程在 650-680 °C 下进

行。

13. 如权利要求 8 所述的方法，其中烧结过程在 1200-1250℃下进行。

介电陶瓷组合物、使用该组合物的
多层陶瓷片状电容器及该电容器的制备方法

5

技术领域

本发明涉及一种不可还原的介电陶瓷组合物，更特别地涉及一种低温烧结时具有高的介电常数，且满足 X5R 特性（-55-85℃， $\Delta C = \pm 15\%$ ）的不可还原的介电陶瓷组合物，并涉及使用该组合物的多层陶瓷片状电容器及该多层陶瓷片状电容器的制备方法。

10

背景技术

多层陶瓷片状电容器广泛用作具有小型、大电容量和高可靠性特点的电子元件，在一个电子器件中使用大量的这种电容器。在近来随着器件趋于小型化、高性能，日益需要开发尺寸更小、电容量更大、成本更低和可靠性更高的多层陶瓷片状电容器。多层陶瓷片状电容器一般是通过交替地层叠介电层和内电极层，然后进行烧结制造的。

15

钯或钯合金一般用作内电极的导体。近来，使用较为便宜的贱金属（base metal）如镍或镍合金作为内电极导体有所增加。贱金属用作内电极导体时，在空气中烧结内电极时它可能被氧化。因此，介电层和内电极层的共烧必须在还原氛中进行。但是，在还原氛中烧结引起介电层还原，使电阻率下降。由此提出了不可还原的介电陶瓷材料。

20

但是，当施加电场时，使用不可还原的介电陶瓷材料的多层介电陶瓷片状电容器的绝缘电阻（IR）显著劣化。也就是说，它们的问题包括 IR 的寿命短和可靠性低。当该介电材料受到直流电场作用时，它们产生另外一个问题，即它们的介电常数（ ϵ_r ）随时间下降。如果为了提供尺寸更小、电容量更大的片状电容器而使用更薄的介电陶瓷层，在电容器上施加直流电压会引起介电陶瓷层受到更强的电场，使

30

得介电常数 ϵ_r 随时间的变化更大（即，电容量随时间的变化更大）。也需要电容器的电容量温度特性（TCC）优良。用于特殊目的的电容器需要在恶劣条件下具有稳定的电容量温度特性。电容量温度特性优良的有代表性的温度补偿介电陶瓷材料有(Sr, Ca)(Ti, Zr)O₃、Ca(Ti, Zr)O₃、Nd₂O₃-2TiO₂ 和 La₂O₃-2TiO₂ 的组合物。但是，这些材料的介电常数低（一般为 100 或更低），因此不能用于制备大容量的电容器。

以 BaTiO₃ 为主成分，添加有 Nb₂O₅-Co₃O₄、MgO-Y、稀土元素(Dy、Ho 等)、BaTiO₃-TiO₂ 等的组合物被公开，其具有高介电常数和固定的电容量温度特性。但是，以 BaTiO₃ 为主成分的介电陶瓷组合物在高温下不能满足 XR 特性 ($\Delta C = \pm 15\%$)，这是因为 BaTiO₃ 的居里温度为约 130°C。

美国专利 5,668,694；美国专利 5,862,034；日本专利申请公开 6-215979 号公报；日本专利申请公开 2000-311828 号公报；和韩国专利申请公开 2000-0012080 号公报中公开了以 BaTiO₃ 为主成分的有代表性的介电陶瓷组合物。

美国专利 5,668,694 和 5,862,034 公开了一种多层陶瓷片状电容器，其以 BaTiO₃ 为主成分，并含有 MgO、Y₂O₃、BaO、CaO、SiO₂、MnO、V₂O₅ 和 MoO₃ 作为次要成分，各成分存在的量为每 100 摩尔 BaTiO₃，MgO：0.1-3 摩尔，Y₂O₃：0-5 摩尔，BaO+CaO：2-12 摩尔，SiO₂：2-12 摩尔，MnO：0-0.5 摩尔，V₂O₅：0-0.3 摩尔，MoO₃：0-0.3 摩尔，以及 V₂O₅+MoO₃：大于 0 摩尔。这种电容器满足 X7R 特性，但其缺点是介电常数低至 2600，因此其必须在 1300°C 的高温下烧结。

日本专利申请公开 6-215979 号公报公开了一种介电陶瓷组合物，其含有 BaTiO₃：86.32-97.64 摩尔，Y₂O₃：0.01-10.00 摩尔，MgO：0.01-10.00 摩尔，V₂O₅：0.001-0.200 摩尔，选自 MnO、Cr₂O₃ 和 Co₂O₃

的至少一种：0.01-1.0 摩尔，和 $BaxCa(1-x)SiO_3$ （假设 $0 \leq x \leq 1$ ）：0.5-10 摩尔。这种介电组合物的介电常数为 2560-3850，满足 X7R 特性，但其烧结温度高达 1300-1380°C。

5 日本专利申请公开 2000-311828 号公报公开了一种介电陶瓷组合物，其含有 $BaTiO_3$ ：100 摩尔，选自 MgO 和 CaO 的至少一种：0.1-3 摩尔，MnO：0.05-1.0 摩尔， Y_2O_3 ：0.1-5 摩尔， V_2O_5 ：0.1-3 摩尔，和 $BaxCa(1-x)SiO_3$ （假设 $0 \leq x \leq 1$ ）：2-12 摩尔。这种介电组合物满足 X7R 特性，但其介电常数小于 3000 且烧结温度高达 1270°C。

10

韩国专利申请公开 2000-0012080 号公报公开了一种介电陶瓷组合物，其中每 100 摩尔主成分 $BaTiO_3$ ，其余成分为 Cr_2O_3 ：0.1-3 摩尔， V_2O_5 ：0.01-0.5 摩尔，和 R1 的氧化物（R1：Y、Ho 或 Dy）：0.7-7 摩尔，以及 MnO：0.5 或更少。这种介电组合物的介电常数为 1473-3086 且满足 X8R 特性（-55-150°C， $\Delta C = \pm 15\%$ ），但需要具有高达 1280-1300°C 的烧结温度。

15

这些基于 $BaTiO_3$ 的介电陶瓷组合物满足 EIA 标准规定的 X7R 特性（-55-125°C， $C = \pm 15\%$ ），但介电常数低。特别是当介电常数为 3000 时，烧结温度太高，例如 1300°C 或更高。如果烧结温度高达 1300°C，则在低于介电陶瓷层的温度下内电极层发生收缩，从而两层界面发生分层。另外，在高的烧结温度下，内电极层间经常发生成块或破损，从而容易发生电容量的下降和内电极层间短路。

20

25 发明内容

因此，本发明是针对上述问题进行的，本发明的一个目的是提供一种介电陶瓷组合物，其即使在低烧结温度下也具有高介电常数，满足 X5R 特性（-55-85°C， $C = \pm 15\%$ ），可以在还原氛下烧结并显示长寿命的 IR。本发明的另一个目的是提供使用该组合物的一种多层陶瓷片状电容器和该多层陶瓷片状电容器的制备方法。

30

根据本发明的一方面，可以通过提供一种介电陶瓷组合物达到上述目的，该介电陶瓷组合物含有 BaTiO_3 及其他成分，且每 100 摩尔 BaTiO_3 ，其他成分的量为 MgCO_3 ：0.2-3.0 摩尔；选自 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 和 Yb_2O_3 的至少一种：0.05-1.5 摩尔； Cr_2O_3 ：0.1-1.5 摩尔； BaxCa(1-x)SiO_3 （假设 $0 \leq x \leq 1$ ）：0.2-3.0 摩尔；和 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ：0.01-1.5 摩尔。

根据本发明的另一方面，提供一种多层陶瓷片状电容器，其包括交替层叠的由上述介电陶瓷组合物构成的介电陶瓷层和内电极层。

根据本发明的再一方面，提供一种制备所述的多层陶瓷片状电容器的方法，包括以下步骤：在 $650-800^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧 MnO 和 V_2O_5 得到粉末状的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ；混合 BaTiO_3 及其他成分，且每 100 摩尔 BaTiO_3 ，其他成分的量为 MgCO_3 ：0.2-3.0 摩尔、选自 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 和 Yb_2O_3 的至少一种：0.05-1.5 摩尔、 Cr_2O_3 ：0.1-1.5 摩尔、 BaxCa(1-x)SiO_3 （假设 $0 \leq x \leq 1$ ）：0.2-3.0 摩尔、和 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ：0.01-1.5 摩尔，得到介电材料；交替层叠介电材料和内电极，得到层叠体；以及烧结层叠体。

附图说明

以下通过结合附图进行的详细说明将更好地理解本发明的上述目的、特征和其它优点，其中：

图 1 是表示本发明的制备多层陶瓷片状电容器的方法的一个实施方案的框图。

具体实施方式

以下将详细说明本发明。

一般为降低基于 BaTiO_3 的介电陶瓷组合物的烧结温度必须增加

BaxCa(1-x)SiO₃ (以下简称“BCG”)的量。但是,如果BCG的量加大,介电常数降低。

5 因此,在对使用Mn₂V₂O₇作为烧结助剂确保高介电常数的同时完成低温烧结进行研究之后,本发明人发现,如果并用BCG和Mn₂V₂O₇,基于BaTiO₃的介电组合物可在低温下烧结。根据本发明,降低BCG量的同时会获得3000或更高的高介电常数。

10 迄今开发的大多数基于BaTiO₃的介电组合物单独使用MnO和V₂O₅。未得知含有由MnO和V₂O₅合成的Mn₂V₂O₇的基于BaTiO₃的介电陶瓷组合物。含有Mn₂V₂O₇的基于BaTiO₃的介电陶瓷组合物可在低温下烧结,但当单独使用MnO和V₂O₅时,难以期待这种效果。在上述的美国专利5,668,694;美国专利5,862,034;日本专利申请公开6-215979号公报;日本专利申请公开2000-311828号公报和韩国专利申请公开2000-0012080号公报所公开的基于BaTiO₃的介电陶瓷组合物的情况下,MnO和V₂O₅被单独使用,介电组合物在1300℃的高温下烧结。

20 下述的是本发明的介电陶瓷组合物,考虑到了在基于BaTiO₃的介电陶瓷组合物中Mn₂V₂O₇作为烧结助剂的作用及Mn₂V₂O₇与BCG的协同作用。

MgCO₃: 0.2-3 摩尔

25 MgCO₃起提高介电陶瓷组合物不可还原性的作用。优选限制MgCO₃的量是每100摩尔BaTiO₃为0.2-3.0摩尔。如果MgCO₃的量低于0.2摩尔,介电损耗因数增大,电容量随温度的变化率增大。如果超过3.0摩尔,绝缘电阻寿命缩短,可烧结性下降。

30 选自Y₂O₃、Ho₂O₃、Dy₂O₃和Yb₂O₃的至少一种:0.05-1.5摩尔
· Y₂O₃、Ho₂O₃、Dy₂O₃和Yb₂O₃有效改善IR和IR寿命及降低电

容量随温度的变化率，这是由于它们在 Ba^{2+} 位置取代了 TiO_3^{2-} 而引起的。因此，选自 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 和 Yb_2O_3 的至少一种的优选添加量为至少 0.05 摩尔。如果超过 1.5 摩尔，可烧结性下降，介电陶瓷组合物转变成半导体。

5

Cr_2O_3 : 0.1-1.5 摩尔

Cr_2O_3 有效提高不可还原性。如果 Cr_2O_3 的量低于 0.1 摩尔，介电陶瓷组合物转变成半导体，而如果超过 1.5 摩尔，IR 下降。

10

$BaxCa(1-x)SiO_3$ (假设 $0 \leq x \leq 1$): 0.2-3.0 摩尔

$BaxCa(1-x)SiO_3$ 以其低熔点及与主成分的良好反应性而用作烧结助剂。如果 BCG 的量低于 0.2 摩尔，可烧结性下降，电容量温度特性达不到标准，且 IR 下降。如果 BCG 的量超过 3.0 摩尔，IR 寿命缩短，介电常数下降。更优选将 BCG 的量限制为 0.2-1.4 摩尔的范围。根据
15 本发明，添加 $Mn_2V_2O_7$ 有助于减少 BCG 的量。在 $BaxCa(1-x)SiO_3$ 中， x 为 0-1，优选 0.3-0.6。

$Mn_2V_2O_7$: 0.01-1.5 摩尔

20

$Mn_2V_2O_7$ 具有 $820^\circ C$ 的低熔点，因此用作第二烧结助剂。因此，
20 $Mn_2V_2O_7$ 有效提高介电陶瓷组合物的可烧结性。即， $Mn_2V_2O_7$ 的存在使介电陶瓷组合物在低温 ($1200-1250^\circ C$) 下烧结变为可能。结果，内电极层和介电陶瓷层之间的收缩率的差减小。因此，可以克服高温烧结的缺点例如分层、成块和破损。另外，低温烧结防止过度烧结并减小介电陶瓷层的粒径，从而获得更高的可靠性。添加 $Mn_2V_2O_7$ 有助于
25 减小 BCG 的量，从而获得更高的电容量。 $Mn_2V_2O_7$ 还能够有助于获得在高于居里温度的温度下的稳定的电容量温度特性，并延长 IR 寿命。 $Mn_2V_2O_7$ 由于具有熔点低，因此比 MnO 和 V_2O_5 单独存在时具有更均匀的分布。因此，即使少量的 $Mn_2V_2O_7$ 也赋予上述的优点。即，当 MnO 和 V_2O_5 单独存在时，由于其熔点高，因此它们分别以固相的形式存在。
30 而由于两种成分的合成使介电陶瓷组合物的熔点降低时，低温烧

结束时它们以液相的形式均匀分布。

如果 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的量低于 0.01 摩尔，其作为烧结助剂的效力不足，而如果超过 1.5 摩尔，IR 下降，且对电容量温度特性有不利影响。更
5 优选 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的添加量为 0.01-1 摩尔。

根据本发明，当 $\text{BaxCa}(1-x)\text{SiO}_3$ 和 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的总量为 1-1.6 摩尔时，即使在低温下烧结介电陶瓷组合物，介电常数等的特性也很优良。

10 接下来，将说明本发明的多层陶瓷片状电容器。

本发明的多层陶瓷片状电容器包含交替层叠的由上述的介电陶瓷组合物构成的介电陶瓷层、和内电极层。由于本发明的介电陶瓷组合物是不可还原的，所以可以使用贱金属作为内电极材料。贱金属可是
15 以常用的那些。Ni 或 Ni 合金等的贱金属优选用作内电极材料。

使用本发明的介电陶瓷组合物制备的本发明的多层陶瓷片状电容器具有高的介电常数并满足 X5R 特性 (-55-85°C, $\Delta C = \pm 15\%$)。另外，在直流电场中电容量随时间的变化下降，绝缘电阻寿命提高。

20

接下来，更详细地说明制备本发明的多层陶瓷片状电容器的方法。

25 多层陶瓷片状电容器可通过常规的印刷或压片法 (sheeting method) 制备。

首先，在 650-800°C 的温度下煅烧 MnO 和 V_2O_5 ，得到粉末状的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 。煅烧温度的优选范围是 650-680°C。如果煅烧温度低于 650°C，相合成反应不发生。而如果超过 800°C， $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 粉末的粒径增大并硬化，从而难以研磨。因此，为有利于研磨，必须在相合成的适
30

当温度下对 MnO 和 V_2O_5 进行热处理。为此，煅烧温度为 $650\text{-}800^\circ\text{C}$ ，优选 $650\text{-}680^\circ\text{C}$ 。

得到 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 粉末后，混合粉末状的原材料得到浆料。即，混合、研磨、脱水并干燥 BaTiO_3 和其他成分，且每 100 摩尔 BaTiO_3 ，其他成分的量： MgCO_3 ：0.2-3.0 摩尔；选自 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 和 Yb_2O_3 的至少一种：0.05-1.5 摩尔； Cr_2O_3 ：0.1-1.5 摩尔； $\text{BaxCa}(1-x)\text{SiO}_3$ （假设 $0\leq x\leq 1$ ）：0.2-3.0 摩尔；和 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ：0.01-1.5 摩尔（根据本发明，BCG 和 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 各自的优选添加量如上所述）。可以在干燥后的粉末中加入粘合剂和有机溶剂，得到浆料。

使用印刷法时，浆料和内电极层形成用糊剂交替地印刷到衬底上，切割成预定的形状并与衬底分离。使用压片法时，由浆料形成生片（green sheet），在各生片上印刷内电极形成用的糊剂，并将印刷后的生片层压。

除去层压体的粘合剂并在还原氛下烧结。此时，在低于 1300°C 、优选 $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$ 的低温下进行烧结。本发明的介电陶瓷组合物可以在低温下烧结。因此，即使在 $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$ 这样的低温下进行烧结时，也可以得到具有高介电常数且满足 X5R 特性的电容器。

在所得到的烧结体的端面上涂覆内电极形成用的糊剂，并对其进行热处理，得到多层陶瓷片状电容器。外电极没有特别的限制，可以使用 Ni、Cu 或它们的合金。

以下，将通过非限制性的实施例更详细地说明本发明。

实施例

根据图 1 的制备方法，制备了多层陶瓷片状电容器。

首先，以 1:1 的摩尔比混合起始原材料 BaCO_3 和 TiO_2 ，并在 900-1200℃ 下反应，得到 BaTiO_3 。将如此获得的 BaTiO_3 研磨为粒径 0.8-1.2 μm 的 BaTiO_3 粉末。

5 称量并混合 BaTiO_3 、 MgCO_3 、 Y_2O_3 和 Cr_2O_3 粉末，及作为烧结助剂的 BCG 和 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 。通过在 1000℃ 或更高温度下将 BaCO_3 、 CaCO_3 和 SiO_2 粉末煅烧 2 小时，得到 BCG。通过在 650-680℃ 的温度下将 MnO 和 V_2O_5 煅烧 2 小时，得到 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 。如此得到的烧结助剂在被研磨至粒径为 1.0 μm 或更小后使用。

10

将称量的粉末湿式混合、研磨、脱水并干燥。

通过将在有机溶剂中溶解粘合剂制得的有机粘合剂加到干燥的粉末中并混合，得到浆料。对粘合剂没有特别的限制。在本发明的实施
15 例中使用基于聚乙烯基丁基(polyvinylbutyl)的粘合剂。用刮刀法将浆料涂覆在薄膜上形成厚度 8 μm 的介电陶瓷组合物片。

将作为内电极材料的 Ni 糊剂印刷到所形成的介电陶瓷组合物片上。将 15 片如此印刷的片层压，将保护性仿制片通过压力贴在所述
20 多层片的顶面和底面上，形成层压体。

根据内电极的型式将层压体切成 3.2×1.6mm 尺寸后，在 200-350℃ 下 10 小时或更长时间从切割的层压体上除去粘合剂。除去粘合剂后的层压体在 1200-1250℃ 下烧结 2 小时，并在 700-1000℃ 下再氧化。

25

将烧结体进行抛光从而将内电极的末端露出。随后，为得到多层陶瓷片状电容器，在烧结体的端面涂覆由 Cu、玻璃粉和载体组成的导电糊剂，干燥并在 700-800℃ 下热处理，形成外电极。最后，通过电镀在外电极形成 Sn-Pb 在 Ni 上的涂层。

30

评价了如上所述制备的样品电容器的电性能，如介电常数 (ϵ_r)、介电损耗 ($\tan\delta$)、电阻率 ($\Omega \cdot m$) 和静电容量温度特性 (TCC(%))，结果如下表 2 所示。

- 5 介电常数 (ϵ_r) 和介电损耗 ($\tan\delta$) 在 1KHz、室温 (25°C) 下测定。电阻率 ($\Omega \cdot m$) 从 IR 值获得，IR 值在 250V 下通电流 60 秒后测得。静电容量温度特性 (TCC(%)) 作为各温度下的电容量相对于 25°C 的标准静电容量的百分比变化来评价，即 $(TCC(\%)) = [(CT-C_{25^\circ C})/C_{25^\circ C}] \times 100$

10

表 1

样品	BaTiO ₃	MgCO ₃	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	BCG	Mn ₂ V ₂ O ₇
Inv.1	100	1.10	0.50	-	-	-	0.12	1.10	0.084
Inv.2	100	1.10	0.50	-	-	-	0.12	1.10	0.105
Comp.1	100	0.10	0.50	-	-	-	0.12	1.10	0.105
Comp.2	100	4.00	0.50	-	-	-	0.12	1.10	0.105
Inv.3	100	1.10	0.50	-	-	-	0.12	1.40	0.084
Inv.4	100	1.10	0.50	-	-	-	0.12	1.40	0.105
Comp.3	100	1.80	0.01	-	-	-	0.12	1.40	0.084
Comp.4	100	1.80	3.00	-	-	-	0.12	1.40	0.084
Inv.5	100	2.10	0.50	-	-	-	0.12	1.10	0.084
Inv.6	100	2.10	0.50	-	-	-	0.12	1.10	0.105
Comp.5	100	1.80	0.50	-	-	-	0.01	1.10	0.105
Comp.6	100	1.80	0.50	-	-	-	2.00	1.10	0.105
Inv.7	100	2.10	0.50	-	-	-	0.12	1.40	0.084
Inv.8	100	2.10	0.50	-	-	-	0.12	1.40	0.105
Comp.7	100	1.80	0.50	-	-	-	0.12	0.10	0.105
Comp.8	100	1.80	0.50	-	-	-	0.12	4.00	0.105
Inv.9	100	1.80	0.30	-	-	-	0.12	1.10	0.084
Inv.10	100	1.80	0.30	-	-	-	0.12	1.10	0.105

Comp.9	100	1.80	0.50	-	-	-	0.12	1.10	0.005
Comp.10	100	1.80	0.50	-	-	-	0.12	1.10	3.00
Inv.11	100	1.80	0.30	-	-	-	0.12	1.10	0.126
Inv.12	100	1.80	0.30	-	-	-	0.12	1.10	0.150
Inv.13	100	1.10	0.40	0.30	-	-	0.12	1.10	0.105
Inv.14	100	1.10	0.40	0.20	-	-	0.12	1.10	0.105
Inv.15	100	1.80	0.30	0.40	-	-	0.12	1.10	0.105
Inv.16	100	1.10	0.40	-	0.20	-	0.12	1.10	0.105
Inv.17	100	1.80	0.30	-	0.30	-	0.12	1.10	0.105
Inv.18	100	1.10	0.40	-	-	0.20	0.12	1.10	0.105
Inv.19	100	1.80	0.30	-	-	0.30	0.12	1.10	0.105
Inv.20	100	1.80	0.50	-	-	-	0.12	0.80	0.400
Inv.21	100	1.80	0.50	-	-	-	0.12	0.70	0.500

Inv.: 本发明例; Comp.: 比较例

表 2

样品	介电常数 (ϵ_r)	介电损耗 ($\tan \delta$)	电阻率 ($\Omega \cdot m$)	TCC (%)			烧结密度 (g/cm^3)	评价
				-55℃	85℃	125℃		
Inv.1	4085	3.25	2.13E+09	-5.20	-13.78	-22.50	5.92	好
Inv.2	3947	4.02	2.61E+09	-0.21	-12.45	-27.11	5.91	好
Comp.1	4085	8.75	2.13E+09	-5.20	-19.78	-32.12	5.89	A
Comp.2	3247	5.02	2.61E+08	-0.21	-13.45	-22.11	5.74	B
Inv.3	4157	3.74	9.75E+08	0.72	-13.69	-27.20	5.92	好
Inv.4	4359	4.15	2.54E+09	-2.46	-12.52	-29.85	5.90	好
Comp.3	4322	4.74	9.75E+07	0.72	-14.69	-27.20	5.91	C
Comp.4	转变成半导体							
Inv.5	4022	3.27	4.05E+08	-0.99	-11.96	-29.25	5.93	好
Inv.6	3957	3.77	3.96E+08	-3.21	-12.19	-23.11	5.91	好
Comp.5	转变成半导体							
Comp.6	3557	3.77	8.96E+07	-3.21	-13.19	-23.11	5.90	C

Inv.7	4129	2.93	1.29E+09	-2.28	-13.42	-23.20	5.91	好
Inv.8	3807	2.87	3.02E+08	-5.46	-13.63	-25.85	5.90	好
Comp.7	4129	5.93	1.29E+08	-6.28	-18.42	-29.20	5.75	B
Comp.8	2607	2.87	3.02E+08	-5.46	-14.63	-25.85	5.91	D
Inv.9	4374	2.02	7.18E+08	-2.25	-14.90	-24.71	5.92	好
Inv.10	4323	2.93	6.84E+08	-1.88	-15.02	-25.20	5.92	好
Comp.9	4074	8.02	5.38E+08	-3.99	-17.50	-25.41	5.89	A
Comp.10	3823	3.93	1.94E+07	-2.28	-17.40	-25.50	5.92	C
Inv.11	4316	3.88	1.04E+09	-5.46	-15.10	-28.15	5.90	好
Inv.12	4311	2.83	2.16E+09	-3.99	-14.20	-28.35	5.91	好
Inv.13	4112	3.82	1.16E+09	-1.39	-11.99	-25.35	5.92	好
Inv.14	4103	3.91	1.96E+09	-1.79	-12.20	-26.13	5.91	好
Inv.15	4209	3.98	1.33E+09	-2.99	-13.63	-26.26	5.91	好
Inv.16	4121	3.85	1.03E+09	-1.97	-12.79	-27.56	5.90	好
Inv.17	4089	3.77	1.54E+09	-1.86	-13.56	-26.97	5.90	好
Inv.18	4133	4.05	1.05E+09	-2.09	-11.63	-24.34	5.91	好
Inv.19	4194	4.11	1.17E+09	-2.43	-12.21	-25.26	5.92	好
Inv.20	4291	4.12	1.76E+09	-2.69	-14.45	-27.34	5.92	好
Inv.21	4302	4.06	1.82E+09	-3.66	-14.87	-28.96	5.91	好

A: $\tan\delta$ 增大; B: 没有烧结; C: IR 降低; D: 介电常数下降;
E: 高温下的电容量温度特性超出标准范围

5 如表 1 和表 2 所示, BCG 的量小但加入 $Mn_2V_2O_7$ 作为第二烧结助剂时, 本发明的介电陶瓷组合物在低温下烧结时具有优良的可烧结性。

10 本发明的介电陶瓷组合物具有约 4000 的介电常数, 满足 X5R 特性, 并可在低温下烧结。因此, 内电极层和介电陶瓷层之间不会发生分层, 内电极层之间的成块和破损减少。另外, 避免了过度烧结且介电层的晶体粒径减小, 从而提高了可靠性。

从上面的描述明显可以看出，本发明提供的介电陶瓷组合物具有高介电常数，且满足 EIA 标准规定的 X5R 特性（-55-85°C， $C=\pm 15\%$ ）。另外，该组合物可在还原氛下低温烧结，并具有长绝缘电阻寿命。使用本发明的介电陶瓷组合物提供的多层陶瓷片状电容器可靠性高，且满足 X5R 特性。对于该多层陶瓷片状电容器，直流电场下电容量随时间的变化小，绝缘电阻的寿命长。

尽管出于说明的目的揭示了本发明的优选实施方式，但本领域的技术人员应理解在不偏离附带的权利要求书所揭示的本发明的范围和思想的情况下，可以进行多种变更、添加和替换。

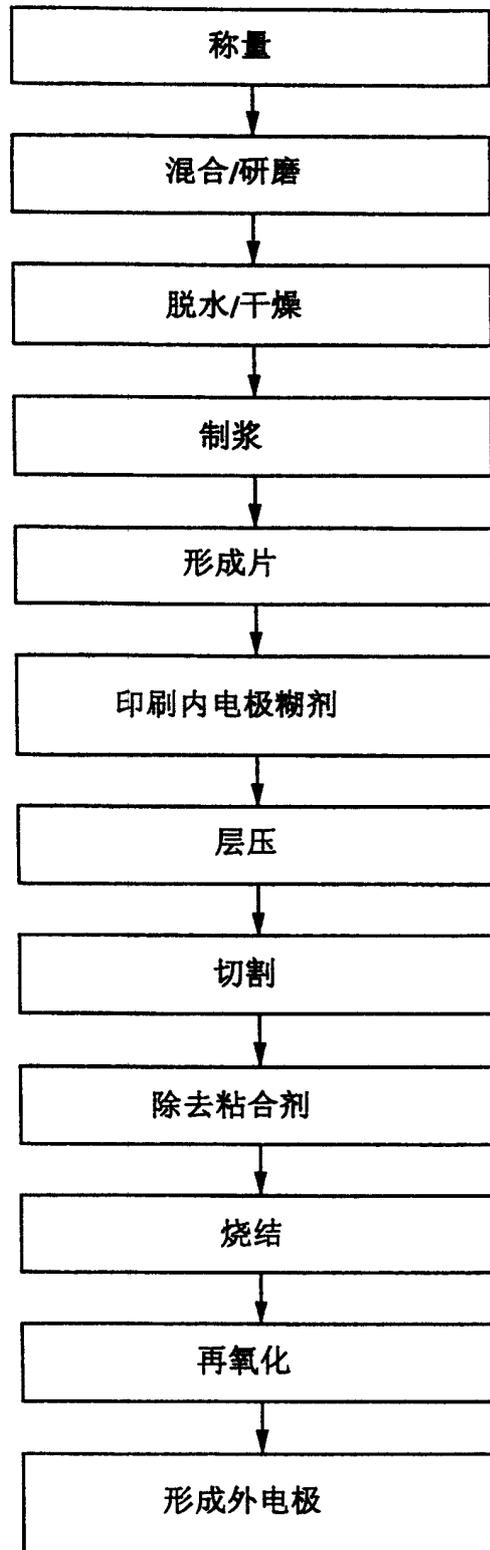


图1