

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01G 4/12 (2006.01)

H01B 3/12 (2006.01)

C04B 35/468 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510113619.4

[45] 授权公告日 2009年7月29日

[11] 授权公告号 CN 100521005C

[22] 申请日 2005.10.12

[21] 申请号 200510113619.4

[30] 优先权

[32] 2004.10.12 [33] JP [31] 2004-297891

[73] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 伊东和重 佐藤阳

[56] 参考文献

US5550092A 1996.8.27

CN1112534A 1995.11.29

审查员 黄丹萍

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邵红 邹雪梅

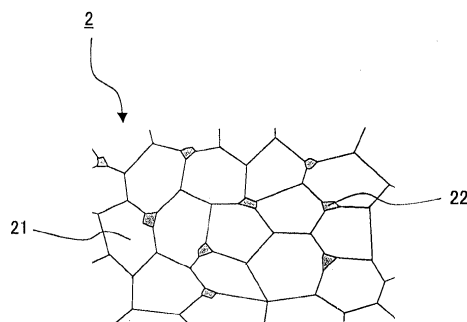
权利要求书2页 说明书21页 附图3页

[54] 发明名称

陶瓷电子元件及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供静电容量的温度特性好、IR 温度依赖性低、可靠性高的陶瓷电子元件及其制造方法。本发明提供的陶瓷电子元件，其特征在于具有电介质层，其中，前述电介质层含有组成式 $Ba_m TiO_{2+m}$ (m 是 $0.995 \leq m \leq 1.010$ 、Ba 与 Ti 的比是 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$) 表示的主要成分，和作为辅助成分的 Al 氧化物、Si 氧化物或 R 的氧化物(其中 R 是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少 1 种，前述 Al 的氧化物的至少一部分，和前述 Si 的氧化物或前述 R 的氧化物的至少一部分，形成与主要由前述主要成分构成的主相不同的 2 次相。



1. 一种陶瓷电子元件，其具有电介质层，其特征在于，

前述电介质层含有组成式 Ba_mTiO_{2+m} 表示的主要成分，该组成式中的 m 是 $0.995 \leq m \leq 1.010$ 、Ba 与 Ti 的比是 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$ ；和辅助成分，

前述辅助成分包含 Al 的氧化物，和 Si 的氧化物或 R 的氧化物，其中 R 是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少 1 种，

前述 Al 的氧化物的至少一部分与前述 Si 的氧化物或前述 R 的氧化物的至少一部分，形成与主要由前述主要成分构成的主相不同的 2 次相，前述电介质层中包含该 2 次相。

2. 一种陶瓷电子元件，其具有电介质层，其特征在于，

前述电介质层含有组成式 Ba_mTiO_{2+m} 表示的主要成分，该组成式中的 m 是 $0.995 \leq m \leq 1.010$ 、Ba 与 Ti 的比是 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$ ；和辅助成分，

前述辅助成分包含 Al 的氧化物和 Si 的氧化物以及 R 的氧化物，其中 R 是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少 1 种，

前述 Al 的氧化物、前述 Si 的氧化物和前述 R 的氧化物的至少一部分，形成与主要由前述主要成分构成的主相不同的 2 次相，前述电介质层中包含该 2 次相。

3. 权利要求 1 或 2 所述的陶瓷电子元件，所述 Al 的氧化物的含量，相对于前述主要成分 100 摩尔，按 Al_2O_3 换算是 0-4.0 摩尔但不包括 0 摩尔。

4. 权利要求 1 或 2 所述的陶瓷电子元件，所述 Si 的氧化物的含量，相对于前述主要成分 100 摩尔，按 SiO_2 换算是 0.5-10 摩尔。

5. 权利要求 1 或 2 所述的陶瓷电子元件，所述 R 的氧化物的含量，相对于前述主要成分 100 摩尔，按 R_2O_3 换算是 0.2-7 摩尔。

6. 权利要求 1 或 2 所述的陶瓷电子元件，其中前述电介质层还含有：

相对于前述主要成分 100 摩尔，0-3.0 摩尔但不包括 0 摩尔的包含选自 MgO、CaO、BaO 与 SrO 中的至少 1 种的辅助成分，和

相对于前述主要成分 100 摩尔, 0.01-0.5 摩尔的包含选自 V_2O_5 、 MoO_3 与 WO_3 中的至少 1 种的辅助成分。

7. 权利要求 6 所述的陶瓷电子元件, 其中, 前述电介质层相对于前述主要成分 100 摩尔, 还含有 5 摩尔以下但不包括 0 摩尔的包含 $CaZrO_3$ 或 $CaO+ZrO_2$ 的辅助成分。

8. 权利要求 1 或 2 所述的陶瓷电子元件的制造方法, 该方法包括: 从前述辅助成分中除去 Al 化合物、Si 化合物和/或 R 的化合物, 其中 R 是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少一种, 将剩下的其它辅助成分与前述主要成分混合, 得到煅烧前粉末, 然后对该煅烧前粉末进行煅烧, 获得煅烧粉末的工序; 和

向前述煅烧粉末中添加前述 Al 化合物、前述 Si 化合物和/或前述 R 的化合物, 获得烧结前粉末的工序; 及

对前述烧结前粉末进行烧结的工序。

9. 权利要求 1 或 2 所述的陶瓷电子元件的制造方法, 该方法包括: 从前述辅助成分中除去 Al 化合物、Si 化合物和/或 R 的化合物, 其中 R 是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少一种, 然后将剩下的其它辅助成分和前述主要成分糊化, 获得 1 级糊的工序; 和

向前述 1 级糊中添加前述 Al 化合物, 前述 Si 化合物和/或前述 R 的化合物, 获得 2 级糊的工序。

陶瓷电子元件及其制造方法

技术领域

本发明涉及例如叠层陶瓷电容器等陶瓷电子元件及其制造方法，特别是涉及静电容量的温度特性好、IR 温度依赖性低、可靠性高的陶瓷电子元件及其制造方法。

背景技术

作为电子元件一个例子的叠层陶瓷电容器例如可以如下制造：将由预定的电介质陶瓷组合物形成的陶瓷坯片（グリーンシート）与预定图形的内部电极层交替地重叠并一体化，同时将得到的坯基片（グリーンチップ）进行烧结。由于叠层陶瓷电容器的内部电极层通过烧结与陶瓷电介质一体化，故必须选择不与陶瓷电介质反应的材料。因此，作为构成内部电极层的材料，以往不得已使用铂或钯等价格昂贵的贵金属。

然而，近年开发了可以使用镍或铜等价廉的贱金属的电介质陶瓷组合物，实现了成本大幅度的降低。

近年，汽车发动机内装载的发动机电子控制装置（ECU）、曲柄转角传感器、防振制动系统（ABS）模件等各种电子装置已使用叠层陶瓷电容器。这些电子装置由于是为了稳定地进行发动机控制、驱动控制与致动控制用的电子装置，故要求电路的温度稳定性良好。

使用这些电子装置的环境，估计寒冷地区的冬季温度甚至降到-20℃左右以下，而发动机起动后，在夏季温度升到+130℃左右以上。最近存在削减连接电子装置及其控制对象机器的汽车电气配线的倾向，由于可能把电子装置设置在车外，故对电子装置的环境日趋苛刻，期望有优异温度特性的电子装置。

为了改善上述温度特性，例如专利文献（特开 2004-107200 号公报）公开了具有主晶粒子、和由该主晶粒子形成的二面间粒界相、及含有 $M_4R_6O(SiO_4)_6$ 型结晶（M 是碱金属，R 是稀土类）的三重点粒界相的电介质组合物。

另外，专利文献 2（特开 2004-155649 号公报）、公开了 ABO_3 （A 是 Ba 等、B 是 Ti 等）为主要成分，含稀土类元素与 Si，稀土类元素

与 Si 的至少一部分作为含稀土类元素与 Si 的、与作为主成分的 ABO_3 不同的复合化合物存在的电介质陶瓷。

然而，上述专利文献 1 与专利文献 2 中，温度特性只补偿到 125℃，在更高温（例如，150℃）使用的场合，有静电容量恶化的问题。而且，这些文献所述的电介质，IR 温度依赖性大，特别是，高温使用时的电阻（IR）降低明显，也有可靠性差的问题。

发明内容

本发明是鉴于这种实际状况而完成的，其目的在于提供一种静电容量的温度特性好、IR 温度依赖性低、可靠性高的陶瓷电子元件及其制造方法。尤其是，本发明目的在于提供即使在高温（例如 150℃）时也可有效防止静电容量与 IR（绝缘电阻）的降低，适应更高温的陶瓷电子元件及其制造方法。

为了达到上述目的，本发明所述陶瓷电子元件的特征在于，
具有电介质层，

其中，前述电介质层含有组成式 Ba_mTiO_{2+m} 表示的主要成分，该组成式中的 m 是 $0.995 \leq m \leq 1.010$ 、Ba 与 Ti 的比是 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$ ；和辅助成分，

前述辅助成分包含：

Al 的氧化物，和

Si 的氧化物或 R 的氧化物（其中 R 是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少 1 种）；

前述 Al 的氧化物的至少一部分与前述 Si 的氧化物或前述 R 的氧化物的至少一部分，形成与主要由前述主要成分构成的主相不同的 2 次相（2 次相），前述电介质层中含有该 2 次相。

本发明通过电介质层中形成含有前述 Al 的氧化物与前述 Si 的氧化物的 2 次相（偏析相），或含有前述 Al 的氧化物与前述 R 的氧化物的 2 次相（偏析相），可制得静电容量的温度特性好、IR 温度依赖性低的陶瓷电子元件。尤其是，本发明即使在高温（例如 150℃）时也可有效地防止静电容量与 IR（绝缘电阻）的降低，可获得适应更高温的陶瓷电子元件。

此外,本发明中,前述2次相中所含有的R的氧化物是选自Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb与Lu中的至少1种的氧化物,也可以形成含有2种或2种以上的氧化物(例如,Sc的氧化物与Y的氧化物)的2次相。

另外,本发明中所谓2次相(偏析相),是在电介质层中前述Al的氧化物、前述Si的氧化物和/或前述R的氧化物形成复合氧化物偏析,与主要由上述主要成分构成的主相比较,这些氧化物以高浓度存在的部分。另外,本发明在前述2次相中也可以含有Al、Si、R的各氧化物以外的添加辅助成分。

本发明中优选具有电介质层的陶瓷电子元件,其特征在于,

前述电介质层含有组成式 Ba_mTiO_{2+m} 表示的主要成分,该组成式中的m是 $0.995 \leq m \leq 1.010$ 、Ba与Ti的比是 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$;和辅助成分,

前述辅助成分含Al的氧化物和Si的氧化物及R的氧化物(其中R是选自Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb与Lu中的至少1种)。

前述Al的氧化物、前述Si的氧化物与前述R的氧化物的至少一部分形成与主要由前述主要成分构成的主相不同的2次相,前述电介质层中含有该2次相。

本发明中,前述电介质层中形成的2次相优选含有前述Al的氧化物和前述Si的氧化物及前述R的氧化物。通过使用含有Al、Si、R的氧化物的复合氧化物形成前述2次相,与主要只由Si氧化物与R的氧化物构成的2次相的情况相比较,可以改善静电容量的温度特性与IR温度依赖性。

本发明中优选前述Al氧化物的含量相对于前述主要成分100摩尔、按 Al_2O_3 换算是0-4.0摩尔(但不包括0)、更优选是0.5-2.5摩尔。Al氧化物的含量太多时存在平均寿命恶化的倾向。另外,不添加Al氧化物时,电介质层的烧结性降低,烧结困难。本发明中,前述2次相中含有前述Al氧化物的至少一部分。

本发明中,优选前述Si氧化物的含量相对于前述主要成分100摩尔、按 SiO_2 换算是0.5-10摩尔、更优选是2-10摩尔、进一步优选是2-5.5摩尔、特优选是2.5-5.5摩尔。前述Si氧化物的含量太少时,存在烧结

性降低的倾向。而含量太多时，除高温负荷寿命不足之外，还使介电常数迅速降低。优选前述2次相中含有前述Si氧化物的至少一部分。

本发明中，优选前述R的氧化物的含量相对于前述主要成分100摩尔、按 R_2O_3 换算是0.2-7摩尔、更优选是1-7摩尔、进一步优选是1-6摩尔、特优选是2-6摩尔。前述R的氧化物有使居里温度向高温侧位移的效果。前述R的氧化物的含量太少时，这样的效果不充分。而含量太多时，存在烧结性恶化的倾向。优选前述2次相中含有前述R的氧化物的至少一部分。

此外，使用前述Al氧化物与R的氧化物形成前述2次相时，可以使前述Si氧化物的含量为0，而使用前述Al氧化物与Si氧化物形成前述2次相时，可以使前述R的氧化物为0。

本发明中，相对于前述主要成分100摩尔，优选前述电介质层还含有0-3.0摩尔（但不包括0）包含选自MgO、CaO、BaO与SrO中的至少1种的辅助成分，和

相对于前述主要成分100摩尔，0.01-0.5摩尔包含选自 V_2O_5 、 MoO_3 与 WO_3 中的至少1种的辅助成分。

本发明中，优选前述电介质层相对于前述主要成分100摩尔，还含有5摩尔或5摩尔以下（但不包括0）的包含 $CaZrO_3$ 或 $CaO+ZrO_2$ 的辅助成分。

本发明所述的陶瓷电子元件的制造方法，是制造上述任何一种的陶瓷电子元件的方法，该方法包括：

除去Al化合物、Si化合物和/或R化合物（其中，R是选自Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb与Lu中的至少1种）后，进行煅烧（仮焼き），获得煅烧粉末的工序，和

向前述煅烧粉末中添加前述Al化合物，前述Si化合物和/或前述R的化合物，获得烧结前粉末的工序，

及

对前述烧结前粉末进行烧结的工序。

通过除去Al化合物，Si化合物和/或R的化合物，将主要成分和根据需要的其他添加辅助成分进行煅烧，然后添加Al化合物，Si化合物/或R的化合物，进行烧结，可以有效地形成含有Al氧化物、Si氧

化物和/或 R 的氧化物的 2 次相。

或者，本发明所述的陶瓷电子元件的制造方法是制造上述任何一种陶瓷电子元件的方法，其包括：

除去 Al 化合物、Si 化合物和/或 R 的化合物（其中 R 是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少 1 种），进行糊化获得 1 级糊（1 次ペースト）的工序，和

向前述 1 级糊中添加前述 Al 化合物，前述 Si 化合物和/或前述 R 的化合物，获得 2 级糊的工序。

除去 Al 化合物、Si 化合物和/或 R 的化合物，向将主要成分和根据需要添加的其他辅助成分混合得到的 1 级糊中，添加 Al 化合物、Si 化合物和/或 R 的化合物，制成 2 级糊，使用该 2 级糊，形成坯基片，进行烧结，由此可以有效地形成含有 Al 的氧化物、Si 的氧化物和/或 R 的氧化物的 2 次相。

另外，本发明中所谓前述 Al 化合物，前述 Si 化合物，前述 R 的化合物，分别意味着 Al 的氧化物、Si 的氧化物、R 的氧化物，或通过烧结变成这些氧化物的化合物。

根据本发明，可以提供静电容量的温度特性好、IR 温度依赖性低、可靠性高的陶瓷电子元件及其制造方法。特别是，根据本发明可以提供在高温（例如 150℃）时也可以高度保持静电容量与 IR（绝缘电阻）的陶瓷元件及其制造方法。

附图说明

以下，根据附图所示的实施方案对本发明进行说明。

图 1 是本发明一种实施方案涉及的叠层陶瓷电容器的剖面图。

图 2 是表示本发明一种实施方案涉及的电介质层结构的图。

图 3(A) 是本发明实施例涉及的电介质层的 TEM 照片、图 3(B) - 图 3(D) 是本发明实施例涉及的电介质层微细结构的 TEM 照片。

具体实施方案

叠层陶瓷电容器 1

如图 1 所示，本发明一种实施方案所涉及的叠层陶瓷电容器 1 有

电介质层 2 与内部电极层 3 交替层叠构成的电容器元件主体 10。在该电容器元件主体 10 的两端部，形成与元件主体 10 的内部交替地配置的内部电极层 3 分别接通的一对外部电极 4。电容器元件主体 10 的形状没有特殊限制，但通常为长方体状。另外，元件的尺寸也没有特殊限制，可以根据用途设成适当的尺寸。

内部电极层 3 以各端面交替地在电容器元件主体 10 对置的 2 端部的表面露出的方式进行层叠。在电容器元件主体 10 的两端部形成的一对外部电极 4、与交替配置的内部电极层 3 的露出端面相连构成电容器电路。

电介质层 2

电介质层 2 含有电介质组合物。

本实施方案中，上述电介质陶瓷组合物含有组成式 Ba_mTiO_{2+m} 表示的主要成分，前述组成式中的 m 是 $0.995 \leq m \leq 1.010$ 、Ba 与 Ti 的比是 $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$ 。

另外，上述电介质陶瓷组合物含有 Al 的氧化物、和 Si 的氧化物和/或 R 的氧化物（其中 R 是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少 1 种）作为辅助成分。即，本实施方案的电介质陶瓷组合物含有上述 Al、Si、R 的各氧化物的以下任何一种组合。

- (1) Al 氧化物与 Si 氧化物
- (2) Al 氧化物与 R 的氧化物
- (3) Al 氧化物、Si 氧化物与 R 的氧化物

Al 氧化物的含量，相对于主要成分 100 摩尔按 Al_2O_3 换算优选是 0-4.0 摩尔（但不包括 0）、更优选是 0.5-2.5 摩尔。Al 氧化物具有提高电介质层 2 的烧结性的效果。Al 氧化物的含量太多时，存在平均寿命恶化的倾向。而不添加 Al 氧化物时，电介质层的烧结性降低，烧结困难。此外，本实施方案如后详述，Al 氧化物的至少一部分、Si 氧化物和/或 R 的氧化物的至少一部分一起形成 2 次相。

Si 氧化物的含量，相对于主要成分 100 摩尔，按 SiO_2 换算优选是 0.5-10 摩尔、更优选 2-10 摩尔、再优选 2-5.5 摩尔、特优选是 2.5-5.5 摩尔。Si 氧化物有提高电介质层 2 的烧结性的效果。Si 氧化物的含量太少时，存在烧结性降低的倾向。而 Si 氧化物的含量太多时，除了高

温负荷寿命不充分外，还产生介电常数的迅速下降。此外，本实施方案如后详述，优选 Si 氧化物的至少一部分，与 Al 氧化物的至少一部分一起（进一步地，根据需要与 R 的氧化物的至少一部分一起）形成 2 次相。

R 的氧化物的含量，相对于主要成分 100 摩尔，按 R_2O_3 换算优选是 0.2-7 摩尔、更优选 1-7 摩尔、进一步优选 1-6 摩尔、特优选是 2-6 摩尔。R 的氧化物有使居里温度向高温位移的效果。前述 R 的氧化物的含量太少时，这样的效果不充分。而含量太多时，存在烧结性恶化的倾向。此外，本实施方案如后详述，优选 R 的氧化物的至少一部分，与 Al 的氧化物的至少一部分一起（进一步地，根据需要与 Si 氧化物的至少一部分一起）形成 2 次相。

上述 R 的氧化物是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少 1 种的氧化物。本实施方案在这些之中优选选自 Sc、Y、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 与 Lu 中的至少 1 种的氧化物，特优选选自 Sc、Y、Dy、Ho、Yb 与 Lu 中的至少 1 种的氧化物。

电介质层 2 优选进一步含有以下的辅助成分：

包含选自 MgO、CaO、BaO 与 SrO 中的至少 1 种的辅助成分，和包含选自 V_2O_5 、 MoO_3 与 WO_3 中的至少 1 种的辅助成分，及包含 $CaZrO_3$ 或 $CaO+ZrO_2$ 的辅助成分。

包含选自 MgO、CaO、BaO 与 SrO 中的至少 1 种的辅助成分的含量，相对于主要成分 100 摩尔是 0-3.0 摩尔（但不包括 0），优选是 0.5-2.5 摩尔。其含量太少时，容量温度变化率增大。而含量太多时，烧结性恶化，同时存在高温负荷寿命恶化的倾向。另外，各氧化物的构成比例是任意的。

包含选自 V_2O_5 、 MoO_3 与 WO_3 中的至少 1 种的辅助成分的含量，相对于主要成分 100 摩尔是 0.01-0.5 摩尔，优选是 0.1-0.4 摩尔。这些辅助成分呈现使居里温度以上的容量温度特性平坦化的效果，和提高高温负荷寿命的效果。含量太少时，这样的效果不充分。而含量太多时，IR 明显降低。另外，各氧化物的构成比例是任意的。

含 $CaZrO_3$ 或 $CaO+ZrO_2$ 的辅助成分的含量，相对于主要成分 100 摩尔是 5 摩尔或以下（但不包括 0）、优选是 3 摩尔或以下（但不包括

0)。含 CaZrO_3 或 $\text{CaO}+\text{ZrO}_2$ 的辅助成分，除了使居里温度向高温侧移动外，还有使容量温度特性平坦化、绝缘电阻 (IR) 提高、破坏电压提高、烧结温度降低等效果。

本实施方案如图 3 所示，电介质层 2 中，除主相 (电介质粒子) 21 之外，还形成 2 次相 (偏析相) 22。该 2 次相 22 含有 Al 氧化物，和 Si 氧化物和/或 R 的氧化物的复合氧化物，与主要由主要成分构成的主相 21 相比，是上述氧化物以高浓度存在的部分。

2 次相 22，按以下的任何一种组合含有 Al、Si、R 的各氧化物。

(1) Al 氧化物与 Si 氧化物

(2) Al 氧化物与 R 的氧化物

(3) Al 氧化物、Si 氧化物与 R 的氧化物

本实施方案中，由于形成含有 Al 氧化物和 Si 氧化物和/或 R 的氧化物的复合氧化物的 2 次相 22，故可以改善静电容量的温度特性，同时可以降低 IR 温度依赖性。尤其是，本实施方案中，例如在 150℃ 的高温时，也可以有效地防止静电容量与 IR (绝缘电阻) 的降低。

根据本发明人的发现，为了发挥本发明的作用效果，上述 2 次相 22 中必须含有 Al 氧化物，和 Si 氧化物和/或 R 的氧化物。即，上述 2 次相 22 中，即使在含有 Si 氧化物和 R 的氧化物 (不含 Al 氧化物) 的状态下，或含有 Al 氧化物 (不含 Si 氧化物或 R 的氧化物) 的状态下，也不能发挥本发明的作用效果。

上述 2 次相 22 在电介质层 2 中的大小没有特殊限定，但通常是电介质层 2 的 1/100-1/10 左右。或者，2 次相 22 在电介质层 2 中的比例为电介质层 2 全部的 0-20 体积% (但不包括 0) 左右。2 次相 22 相对于电介质层 2 太大时，存在短路不良率增大，或介电常数降低的倾向。

电介质层 2 的厚度没有特殊限定，但优选每一层是 4.5 μm 或以下、更优选 3.5 μm 或以下、进一步优选 3.0 μm 或以下。厚度的下限没有特殊限定，例如是 0.5 μm 左右。

电介质层 2 的叠层数没有特殊限定，但优选是 20 或以上，更优选 50 或以上，特优选是 100 或以上，叠层的上限没有特殊限定，例如是 2000 左右。

内部电极层 3

内部电极层 3 中含有的导电材料没有特殊限定，但由于电介质层 2

的构成材料有耐还原性，故可以使用价格较便宜的贱金属。作为导电材料使用的贱金属，优选 Ni 或 Ni 合金。作为 Ni 合金，优选选自 Mn、Cr、Co 与 Al 中的 1 种或多种元素与 Ni 的合金，合金中的 Ni 含量优选是 95 重量%或以上。此外，Ni 或 Ni 合金中可以含有约 0.1 重量%以下的 P 等各种微量成分。内部电极层 3 的厚度可以根据用途等适当地决定，但通常是 0.1-3 μm 、特别优选是 0.2-2.0 μm 左右。

外部电极 4

外部电极 4 中含有的导电材料没有特殊限定，但本发明可以使用廉价的 Ni、Cu 或这些的合金。外部电极 4 的厚度可以根据用途适当地决定，但通常优选是 10-50 μm 左右。

叠层陶瓷电容器的制造方法

本实施方案的叠层陶瓷电容器与以往的叠层陶瓷电容器同样地，采用使用糊的常规印刷法或膜片法制作坯基片，将其烧结后，通过对外部电极进行印刷或转印，烧结进行制造。以下，对制造方法具体地进行说明。

首先，准备包含在电介质层糊中的烧结前粉末（电介质陶瓷组合物粉末）。作为烧结前粉末中的 $\text{Ba}_m\text{TiO}_{2+n}$ 的粉末，通常不仅是将原料混合、煅烧、粉碎得到的所谓固相法制得的粉末，也可以是采用草酸盐法或水热合成法等所谓液相法制得的粉末。

本发明中在获得前述组成的烧结前粉末之前进行煅烧。首先，除去形成 2 次相 22 的 Al 化合物，和 Si 化合物和/或 R 的化合物，使用球磨机等将主要成分（ $\text{Ba}_m\text{TiO}_{2+n}$ ）和上述其他辅助成分（例如，MgO、CaO、 V_2O_5 、 CaZrO_3 或通过热处理成为 MgO、CaO、 V_2O_5 、 CaZrO_3 的化合物）进行混合，干燥，由此准备煅烧前粉末。

作为通过上述热处理成为各氧化物（MgO、CaO、 V_2O_5 、 CaZrO_3 等）的化合物，例如，可举出碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、氢氧化物、有机金属化合物等。另外，上述 Al 化合物、Si 化合物与 R 的化合物是指 Al、Si、R 的氧化物（ Al_2O_3 、 SiO_2 、 R_2O_3 ）或通过热处理变成 Al、Si、R 的氧化物的化合物。

然后，将上述得到的煅烧前粉末进行煅烧，得到煅烧粉末。煅烧条件没有特殊限定，但升温速度优选 50-400 $^{\circ}\text{C}$ /小时、更优选 100-300 $^{\circ}\text{C}$ /小时，保持温度优选 700-1100 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 700-900 $^{\circ}\text{C}$ 。另外，温度

保持时间（煅烧时间）优选 0.5-6 小时、更优选为 1-3 小时比较短的时间。另外，作为煅烧氛围气体，为空气中或氮气中。

此外，虽然使电介质层 2 含有 Si 化合物、R 的化合物，但 2 次相 22 中不含有时，可以将主成分及其他的辅助成分一起进行长时间的煅烧。另外，只要是发挥本发明的作用效果，上述 Al 化合物、Si 化合物与 R 的化合物，也可以在煅烧前添加最终进行添加的添加量中的一部分。

接着，使用氧化铝辊将煅烧后的煅烧粉末进行粗粉碎后，添加用于形成 2 次相 22 的 Al 化合物，和 Si 化合物和/或 R 的化合物制成混合粉末。然后，根据需要使用球磨机等混合该混合粉末并干燥，由此制得烧结前粉末。此外，向煅烧粉末中添加 Al 化合物、和 Si 化合物和/或 R 的化合物时，也可以将这些化合物混合、煅烧后成为复合氧化物进行添加。

本实施方案中，除去用于形成 2 次相 22 的 Al 化合物，和 Si 化合物和/或 R 的化合物后，煅烧，制得煅烧粉末，然后向该煅烧粉末中添加 Al 化合物，和 Si 化合物和/或 R 的化合物制成烧结前粉末。然后，将该烧结前粉末涂料化，制得电介质层用糊，使用该电介质糊制作坯基片并烧结。因此，本实施方案可以有效地形成含有 Al 氧化物、和 Si 氧化物和/或 R 的氧化物的 2 次相 22。

接着，将得到的烧结前粉末涂料化，调制电介质层用糊。电介质层用糊既可以是将烧结前粉末与有机调漆料（ビヒクル）混炼得到的有机涂料，也可以是水系涂料。

在制成涂料前的状态下，烧结前粉末的粒径，通常平均粒径是 0.1-3 μm 、优选是 0.1-0.7 μm 左右。

所谓有机调漆料，是将粘合剂溶解在有机溶剂中的物质，有机调漆料使用的粘合剂没有特殊限定，可以从乙基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛等通常的各种粘合剂中选择。另外，使用的有机溶剂也没有特殊限定，可以按照利用印刷法或膜片法（シート法）等的方法，从萜品烯醇、丁基卡必醇、丙酮、甲苯等各种有机溶剂中适当地选择。

另外，用将电介质层用糊制成水系涂料时，也可以将使水溶性的粘合剂或分散剂等溶于水的水系调漆料与电介质原料进行混炼。水系调漆料使用的水溶性粘合剂没有特殊限定，例如，可以使用聚乙烯醇、

纤维素、水溶性丙烯酸树脂等。

内部电极层用糊通过将上述各种导电性金属或合金构成的导电材料、或在烧结后变成上述导电材料的各种氧化物、有机金属化合物、树脂酸盐等与上述有机调漆料混炼而制备。

外部电极用糊可以与上述内部电极层用糊同样地进行制备。

上述各糊中的有机调漆料的含量没有特殊限制，通常的含量，例如粘合剂可以为 1-5 重量%左右，溶剂可以为 10-50 重量%左右。另外，各糊中，也可以根据需要含有选自各种分散剂、增塑剂、电介质、绝缘体等中的添加物。这些的总含量优选为 10 重量%或以下。

采用印刷法时，在 PET 等基板上层叠印刷电介质体层用糊与内部电极层用糊，切成预定形状后，从基板上剥离成为坯基片。

采用膜片法时，使用电介质层用糊形成坯片，在该片上印刷内部电极层用糊后，将这些层叠成为坯基片。

烧结前，对坯基片实施脱粘合剂处理。脱粘合剂处理根据内部电极层糊中导电材料的种类适当地决定，但使用 Ni 或 Ni 合金等贱金属作为导电材料时，优选使脱粘合剂环境气氛中的氧分压为 10^{-45} - 10^5 Pa。氧分压低于前述范围时，脱粘合剂效果降低。而氧分压超过前述范围时，存在内部电极层氧化的倾向。

另外，作为除此以外的脱粘合剂条件，升温速度优选 5-300℃/小时、更优选为 10-100℃/小时，保持温度优选 180-400℃、更优选为 200-350℃，温度保持时间优选 0.5-24 小时，更优选为 2-20 小时。脱粘合剂环境气氛优选为空气或还原性环境，作为还原性环境气氛中的环境气体，例如优选将 N_2 与 H_2 的混合气体加湿后使用。

接着，对坯基片进行烧结。坯基片烧结时的环境气氛，根据内部电极层用糊中导电材料的种类适当地决定，但使用 Ni 或 Ni 合金等贱金属作为导电材料时，烧结环境气氛中的氧分压优选为 10^{-7} - 10^{-3} Pa。氧分压低于上述范围时，内部电极层的导电材料引起异常烧结，有可能中断烧结。而氧分压超过上述范围时，存在内部电极层氧化的倾向。

另外，烧结时的保持温度优选 1100-1400℃、更优选为 1200-1360℃。保持温度低于上述范围时致密化不充分，超过前述范围时，内部电极层的异常烧结导致电极中断或内部电极层构成材料的扩散导致容量温度特性的恶化，容易产生电介质陶瓷组合物的还原。

作为除此以外的烧结条件，优选升温速度为 50-500℃/小时，更优选为 200-360℃/小时，优选温度保持时间为 0.5-8 小时，更优选为 1-3 小时，优选冷却速度为 50-500℃/小时、更优选为 200-300℃/小时。另外，烧结环境气氛优选为还原性环境气氛，作为环境气氛气体优选例如将 N₂ 与 H₂ 的混合气体加湿后使用。

在还原性环境气氛中进行烧结时，优选对电容器元件主体实施退火。退火是将电介质层再氧化的处理，由于采用这种处理可以显著延长 IR 寿命，故可靠性提高。

退火环境气氛中的氧分压优选为 0.1-10 Pa。氧分压低于前述范围时，电介质层的再氧化困难，超过前述范围时存在内部电极层氧化的倾向。

退火时的保持温度优选 1100℃以下，特优选为 500-1100℃。保持温度低于上述范围时，由于电介质层的氧化不充分，故 IR 低，并且高温负荷寿命容易缩短。而保持温度超过前述范围时，内部电极层氧化，不仅电容量降低，而且内部电极层容易与电介质基材反应，容易产生电容量温度特性的恶化、IR 降低、高温负荷寿命降低。此外，退火也可以仅由升温过程与降温过程构成。即，可以使温度保持时间为零。此时，保持温度与最高温度意思相同。

作为除此以外的退火条件，使温度保持时间优选为 0-20 小时，更优选为 2-10 小时，冷却速度优选为 50-500℃/小时、更优选为 100-300℃/小时。另外，作为退火的环境气氛气体，例如，优选使用加湿的 N₂ 气等。

上述脱粘合剂处理、烧结与退火中，对 N₂ 气或混合气体进行加湿，例如，可以使用加湿器等。此时，水温优选 5-75℃左右。

脱粘合剂处理、烧结与退火可以连续进行，也可以单独地进行。

对如上述制得的电容器元件主体，通过例如滚筒抛光或喷砂清理实施端面研磨，印刷或转印外部电极用糊后进行烧结，形成外部电极 4。外部电极用糊的烧结条件，例如，优选在加湿的 N₂ 与 H₂ 的混合气体中在 600-800℃烧结 10 分钟~1 小时左右。并且，根据需要电镀等在外电极 4 表面上形成被覆层。

这样地制造的本发明的叠层陶瓷电容器，通过锡焊等安装在印刷基板上等，在各种电子设备等中使用。

以上，对本发明的实施方案进行了说明，但本发明不受上述的实施方案任何限定，在不脱离本发明宗旨的范围内可以进行各种改变。

例如，上述的实施方案虽然作为本发明所述电子元件例举叠层陶瓷电容器，但作为本发明所述的电子元件不限于叠层陶瓷电容器，只要是具有上述组成的电介质陶瓷组合物构成的电介质层的电子元件则可以是任何一种。

另外，上述的实施方案，虽然采用除去用于形成2次相22的Al化合物，和Si化合物和/或R的化合物，进行煅烧，然后向该煅烧粉末中添加Al化合物，和Si化合物和/或R的化合物得到烧结前粉末，将该烧结前粉末制成涂料，制作电介质层用糊的工序，但也可以采用以下所示的工序。

首先，通过除去用于形成2次相22的Al化合物，和Si化合物和/或R的化合物后，使用球磨机等将主要成分与其他的辅助成分（例如，MgO、CaO、V₂O₅、CaZrO₃或通过热处理变成MgO、CaO、V₂O₅、CaZrO₃的化合物等）混合，得到1级糊。然后，向该1级糊中添加Al化合物，和Si化合物和/或R的化合物，使用球磨机等混合，制得2级糊（电介质用糊）。此外，向1级糊中添加Al化合物和Si化合物和/或R的化合物时，也可以将这些化合物混合，煅烧复合氧化物后添加。

通过采用上述工序，可以在2级糊（电介质层用糊）中，将预先混合的主要成分与其他的辅助成分，和其后添加的Al化合物，和Si化合物和/或R的化合物不均匀地进行混合。因此，通过使用这种2级糊（电介质层糊）制造坯基片，并对该片进行烧结，可以高效地形成含有Al的氧化物，和Si的氧化物和/或R的氧化物的2次相22。

实施例

以下，根据更详细的实施例说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

实施例1

首先，为了制造煅烧前粉末，准备平均粒径0.3 μm的主要成分原料（BaTiO₃）与以下所示的各辅助成分的原料，并将它们混合，准备煅烧前粉末。

MgO : 1.1 摩尔
V₂O₅ : 0.06 摩尔
MnCO₃ : 0.4 摩尔
CaZrO₃ : 1.7 摩尔

上述各辅助成分的添加量是相对于作为主要成分的 BaTiO₃ 100 摩尔的摩尔数。

接着, 对该煅烧前粉末进行煅烧。煅烧条件如下:

升温速度: 200℃/小时

保持温度: 800℃

温度保持时间: 2 小时

环境气氛: 空气中。

使用粉碎机将该煅烧得到的材料粉碎 1 小时制成煅烧粉末。然后, 向该煅烧粉末中, 相对于 BaTiO₃ 100 摩尔, 添加 1.5 摩尔作为 Al 氧化物的 Al₂O₃、3.0 摩尔作为 Si 氧化物的 SiO₂、3.0 摩尔作为 R 的氧化物的 Tb₂O₃, 使用氧化锆制球磨机湿式混合 16 小时后干燥, 制得烧结前粉末。

然后, 相对于制得的干燥后的烧结前粉末 100 重量份, 使用球磨机混合 4.8 重量份丙烯酸树脂、100 重量份醋酸乙酯、6 重量份矿油精, 和 4 重量份甲苯, 制得电介质层用糊。

接着, 使用三联辊将 44.6 重量份 Ni 粒子, 和 52 重量份萜品烯醇, 3 重量份乙基纤维素、0.4 重量份苯并三唑进行混炼, 浆液化制得内部电极层用糊。

使用这些糊, 如以下所述, 制造图 1 所示的叠层型陶瓷片电容器 1。

首先, 使用制得的电介质用糊在 PET 薄膜上形成坯片。在该坯片上印刷内部电极用糊后, 从 PET 薄膜上剥下坯片。然后, 将这些坯片和保护用坯片(不印刷内部电极层用糊的片材)层叠、压接、制得坯基片。

接着, 把坯基片切成预定尺寸。在下述条件下进行脱粘合剂处理, 烧结与退火, 制得叠层陶瓷烧结体。

脱粘合剂处理条件是, 升温速度: 30℃/小时、保持温度: 260℃、温度保持时间: 8 小时、环境气氛: 空气中。

烧结条件是, 升温速度: 200℃/小时、保持温度: 1240℃、温度保

持时间：2 小时、冷却速度：200℃/小时、环境气氛气体：加湿的 N_2+H_2 混合气体（氧分压： 10^{-2} Pa）。

退火条件是，升温速度：200/小时、保持温度：1000℃、温度保持时间：2 小时、冷却速度：300℃/小时、环境气氛气体：加湿的 N_2 气（氧分压： 10^{-1} Pa）。

另外，烧结与退火时的环境气氛气体的加湿，使用水温为 5-75℃ 的加湿器。

接着，通过喷砂清理研磨所得叠层陶瓷烧体的端面后，涂布作为外部电极的 In-Ga，制得图 1 表示的叠层陶瓷电容器的试样。

制得的电容器试样的尺寸是 $3.2\text{ mm} \times 1.6\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ ，夹在内部电极层中的电介质层数为 4，每 1 层的电介质层的厚度（层间厚度）为 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ ，内部电极层的厚度为 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

对制得的电容器试样，分别采用下述所示的方法进行 2 次相的观察，静电容量温度依赖性的测定与 IR 温度依赖性的测定。

2 次相的观察

首先，在相对于电介质层呈垂直的面切断电容器试样。然后，对该切面进行 SEM 观察与 EPMA 分析，由 Al 元素、Si 元素及 R 元素（本实施例中，Tb 元素）的元素变换（元素マッピング）的结果确认有无 2 次相。

此外，图 3 (A) -图 3 (D) 是后面说明的实施例 3 中样品的 SEM 照片、EPMA 照片。具体地，图 3 (A) 是实施例 3 的样品的 SEM 照片、图 3 (B) 是表示 Al 元素的元素变换结果的照片、图 3 (C) 是表示 Si 元素的元素变换结果的照片、图 3 (D) 是表示 Y 元素（R 元素）的元素变换结果的照片。另外，图中的白色部分是 Al 元素，Si 元素与 Y 元素（R 元素）的偏析部分。

静电容量的温度依赖性

测定电容器样品在 20℃、125℃与 150℃各温度下的静电容量，算出 125℃与 150℃下的静电容量相对于 20℃下的静电容量的变化率 ΔC （单位%）。静电容量的变化率越接近 0%（绝对值小）越好。本实施例中，150℃的静电容量的变化率在 $\pm 15\%$ 以内为良好。结果如表 1 所示。

[表 1]

	形成2次相的元素				容量的温度依赖性 [%]		IR温度依赖性	
	铝	硅	稀土类元素		125℃	150℃	125℃	150℃
实施例1	Al	Si	Tb	-	-5.1	-13.7	-0.89	-1.9
实施例2	Al	Si	Dy	-	-3.2	-11.5	-0.96	-1.97
实施例3	Al	Si	Y	-	-2.5	-9.2	-0.81	-1.87
实施例4	Al	Si	Ho	-	-2.7	-8.5	-0.92	-1.91
实施例5	Al	Si	Er	-	-2.1	-8.1	-0.78	-1.81
实施例6	Al	Si	Tm	-	-2	-7.4	-0.86	-1.87
实施例7	Al	Si	Yb	-	-1.7	-5.6	-0.81	-1.82
实施例8	Al	Si	Lu	-	-1.5	-5	-0.89	-1.89
实施例9	Al	Si	Sc	-	-1.2	-4.8	-0.92	-1.91

IR 温度依赖性 (退位 (桁落ち))

首先, 分别测定电容器样品在 25℃ 的绝缘电阻 IR_{25} 、125℃ 的绝缘电阻 IR_{125} 与 150℃ 的绝缘电阻 IR_{150} 。绝缘电阻的测定使用绝缘电阻计 (アドバンテスト公司制 R8340A), 测定在 25℃、125℃ 与 150℃ 下, 施加 DC7V/ μm 60 秒后的绝缘电阻 IR (单位 Ω)。然后, 分别由绝缘电阻值 IR_{125} 与 IR_{25} 算出下述式 (1) 所示的 125℃ 下的退位, 由绝缘电阻值 IR_{150} 与 IR_{25} 算出下述式 (2) 所示的 150℃ 下的退位。退位的值越小越好。本实施例中, 150℃ 下的退位值为 -2.00 或以上为良好。结果如表 1 所示。

$$\text{Log} (IR_{125}/IR_{25}) \dots \dots (1)$$

$$\text{Log} (IR_{150}/IR_{25}) \dots \dots (2)$$

实施例 2-9

除了使用表 1 所示的各稀土类元素代替 Tb 氧化物 (Tb_2O_3) 作为 R 的氧化物以外, 其他与实施例 1 同样地制造实施例 2-9 的各电容器样品, 采用与实施例 1 同样的方法, 进行 2 次相的观察, 静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的各评价。把结果示于表 1。此外, 各实施例中, R 氧化物的添加量与实施例 1 相同。

评价 1

表 1 中列出了实施例 1-9 的电容器样品中形成 2 次相的元素, 静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的测定结果。

由表 1 可以确认通过形成含有 Al 氧化物、Si 氧化物与 R 的氧化物（本实施例中，R 为 Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、Ln 与 Sc）的 2 次相，可以使 150℃ 下的容量变化率（容量的温度依赖性）在±15% 以内，并且可使 150℃ 下的 IR 温度依赖性（退位）为 -2.0 以上。另外，由表 1 可以清楚地确认使用各种稀土类的氧化物作为 R 的氧化物时也可得到本发明的作用效果。

实施例 10

除了使用 Dy 的氧化物 (Dy_2O_3) 与 Yb 的氧化物 (Yb_2O_3) 代替 Tb 的氧化物 (Tb_2O_3) 作为 R 的氧化物以外，其他与实施例 1 同样地制造实施例 10 的电容器样品，采用与实施例同样的方法进行 2 次相的观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。把结果示于表 2。此外，实施例 10 中， Dy_2O_3 与 Yb_2O_3 的添加量，相对于 BaTiO_3 100 摩尔、 Dy_2O_3 为 1.5 摩尔、 Yb_2O_3 为 3.0 摩尔。

实施例 11-23

除了使用表 2 表示的各稀土类元素代替 Dy 的氧化物 (Dy_2O_3) 与 Yb 的氧化物 (Yb_2O_3) 作为 R 的氧化物以外，其他与实施例 10 同样地制造实施例 11-23 的电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法，进行 2 次相的观察，静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。把结果示于表 2。此外，各实施例中，2 种 R 氧化物的添加量与实施例 10 相同。

[表 2]

	形成2次相的元素				容量的温度依赖性 [%]		IR温度依赖性	
	铝	硅	稀土类元素		125°C	150°C	125°C	150°C
实施例 10	Al	Si	Dy	Yb	-3.1	-10.1	-0.79	-1.8
实施例 11	Al	Si	Dy	Lu	-2.8	-9.4	-0.82	-1.84
实施例 12	Al	Si	Dy	Sc	-2	-8.1	-0.84	-1.85
实施例 13	Al	Si	Y	Ho	-2.4	-9.3	-0.76	-1.78
实施例 14	Al	Si	Y	Er	-3.1	-9.1	-0.75	-1.77
实施例 15	Al	Si	Y	Tm	-2.5	-8.4	-0.81	-1.79
实施例 16	Al	Si	Y	Yb	-1.9	-7.1	-0.79	-1.8
实施例 17	Al	Si	Y	Lu	-2.1	-8.4	-0.81	-1.84
实施例 18	Al	Si	Y	Sc	-2	-5.9	-0.77	-1.82
实施例 19	Al	Si	Ho	Er	-2.8	-9.5	-0.87	-1.89
实施例 20	Al	Si	Ho	Tb	-3.1	-9.1	-0.88	-1.88
实施例 21	Al	Si	Ho	Yb	-3	-8.9	-0.9	-1.91
实施例 22	Al	Si	Ho	Lu	-2	-8.1	-0.92	-1.93
实施例 23	Al	Si	Ho	Sc	-1.1	-7.1	-0.9	-1.91

评价 2

表 2 中列出了实施例 10-23 的电容器样品中形成 2 次相的元素、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的测定结果。

由表 2 可以确认，使用 2 种稀土类元素的氧化物作为 2 次相中含有的 R 氧化物时，也与实施例 1~9 同样地，可以使 150°C 下的静电容量变化率（静电容量的温度依赖性）为±15%以内，并且可以使 150°C 下的 IR 温度依赖性（退位）为-2.0 以上。另外，由表 2 可以清楚地确认，使用各种稀土类的氧化物组合物作为 R 的氧化物时，也可得到本发明的作用效果。

实施例 24

除了向煅烧粉末中添加 Al 氧化物与 R 的氧化物 (Y_2O_3) 得到烧结前粉末以外，其他与实施例 1 同样地制造实施例 24 的电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法，进行 2 次相的观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。即，实施例 24 中，在煅烧前添加 Si 氧化物，在添加 Si 氧化物的状态下进行煅烧，煅烧后不添加 Si 的氧化物。把结果示于表 3。

实施例 25

除了使用 Yb_2O_3 代替 Y_2O_3 作为 R 的氧化物以外，其他与实施例 24 同样地制造电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法。进行 2 次相的

观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。把结果示于表 3。

实施例 26

除了使用 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 代替 Y_2O_3 作为 R 的氧化物以外，其他与实施例 24 同样地制造电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法，进行 2 次相的观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。把结果示于表 3。此外，实施例 26 中， Y_2O_3 与 Yb_2O_3 的添加量，相对于 $BaTiO_3$ 100 摩尔、 Y_2O_3 为 4.0 摩尔、 Yb_2O_3 为 1.5 摩尔。

实施例 27

除了向煅烧粉末中添加 Al 的氧化物与 Si 的氧化物得到烧结前粉末以外，其他与实施例 1 同样地制造实施例 27 的电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法，进行 2 次相的观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。即，实施例 27 在煅烧前添加 R 的氧化物 Y_2O_3 ，在添加 R 的氧化物的状态下进行煅烧，煅烧后不添加 R 的氧化物。把结果示于表 3。

[表 3]

	形成 2 次相的元素				容量的温度依赖性 [%]		IR 温度依赖性	
	铝	硅	稀土类元素		125°C	150°C	125°C	150°C
实施例 24	Al	-	Y	-	-2.1	-9.1	-0.75	-1.78
实施例 25	Al	-	Yb	-	-1.5	-5	-0.68	-1.65
实施例 26	Al	-	Y	Yb	-1.7	-8.4	-0.78	-1.7
实施例 27	Al	Si	-	-	-3.6	-9.6	-0.78	-1.69

评价 3

表 3 列出了实施例 24-27 的电容器样品中，形成 2 次相的元素、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的测定结果。

由表 3 可以确认形成含有 Si 氧化物或 R 氧化物的 2 次相时，也与实施例 1-9 同样地，可使 150°C 下的容量变化率（容量的温度依赖性）为 $\pm 15\%$ 以内，并且使 150°C 下的 IR 温度依赖性（退位）为 -2.0 以上。即，确认使 2 次相为 Al 的氧化物与 R 的氧化物的组合（实施例 24-26）、Al 的氧化物与 Si 的氧化物的组合（实施例 27）中的任何一种情形均可得到本发明的作用效果。

比较例 1

除了在煅烧前添加 Al 的氧化物 (Al_2O_3)、Si 的氧化物 (SiO_2) 与 R 的氧化物 Y_2O_3 ，进行长时间的煅烧，煅烧后不添加 Al 的氧化物、Si 的氧化物与 R 的氧化物中的任何一种以外，其他与实施例 1 同样地制造比较例 1 的电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法，进行 2 次相的观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的各评价。把结果示于表 4。

比较例 2

除了向煅烧粉末中添加 R 的氧化物 Y_2O_3 制得烧结前粉末以外，与实施例 1 同样地制造比较例 2 的电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法，进行 2 次相的观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。即，比较例 2 中，在煅烧前添加 Al 的氧化物与 Si 的氧化物，在添加 Al 氧化物与 Si 氧化物的状态下进行煅烧，煅烧后不添加 Al 氧化物与 Si 氧化物。把结果示于表 4。

比较例 3

除了向煅烧粉末中添加 Si 的氧化物与 R 的氧化物 Y_2O_3 制得烧结前粉末以外，其他与实施例 1 同样地制造比较例 3 的电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法进行 2 次相的观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。即，比较例 3 中，在煅烧前添加 Al 氧化物，在添加 Al 氧化物的状态下进行煅烧，煅烧后不添加 Al 氧化物。把结果示于表 4。

比较例 4

除了在煅烧粉末中添加 Al 的氧化物制得烧结前粉末以外，其他与实施例 1 同样地制造比较例 4 的电容器样品，采用与实施例 1 同样的方法进行 2 次相的观察、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的评价。即，比较例 4 中，在煅烧前添加 Si 的氧化物与 R 的氧化物 Y_2O_3 ，在添加 Si 的氧化物与 R 的氧化物的状态下进行煅烧，煅烧后不添加 Si 的氧化物与 R 的氧化物。把结果示于表 4。

[表 4]

	形成2次相的元素				容量的温度依赖性 [%]		IR温度依赖性	
	铝	硅	稀土类元素		125°C	150°C	125°C	150°C
比较例1	-	-	-	-	-12.3	-20.1	-0.8	-1.81
比较例2	-	-	Y	-	-10.1	-18.9	-1.03	-2.01
比较例3	-	Si	Y	-	-2.1	-10.1	-2.21	-2.97
比较例4	Al	-	-	-	-7.8	-16.7	-1.21	-2.34

评价 4

表 4 中列出了比较例 1-4 的电容器样品中形成 2 次相的元素、静电容量的温度依赖性与 IR 温度依赖性的测定结果。

由表 4 看出，在煅烧前添加 Al 的氧化物、Si 的氧化物与 R 的氧化物的比较例 1 中，不形成 2 次相、静电容量的温度依赖性变为 -20.1%，成为静电容量的温度依赖性差的结果。

另外，在煅烧后单独添加 R 的氧化物的比较例 2，与添加 Si 的氧化物和 R 的氧化物的比较例 3 中，虽然分别形成了含有 R 的氧化物（比较例 2），含有 R 的氧化物与 Si 的氧化物（比较例 3）的 2 次相，但任何一例均成为 IR 温度依赖性差的结果。

此外，在煅烧后单独添加 Al 氧化物的比较例 4 中，虽然形成了含有 Al 氧化物的 2 次相，但成为 IR 温度依赖性差的结果。

由比较例 1-4 可以确认以下的结果。

由比较例 1 可确认如果不形成 2 次相，则静电容量的温度依赖性恶化。

由比较例 2、3 可确认即使形成 2 次相，如果不含有 Al 的氧化物，则 IR 温度依赖性恶化。

由比较例 4 可确认即使形成含有 Al 氧化物的 2 次相，但 2 次相中不含有 Si 氧化物或 R 的氧化物时，也同样地 IR 温度依赖恶化。

即，可确认为了发挥本发明的作用效果，必须形成含有 Al 的氧化物、Si 的氧化物和/或 R 的氧化物的 2 次相。

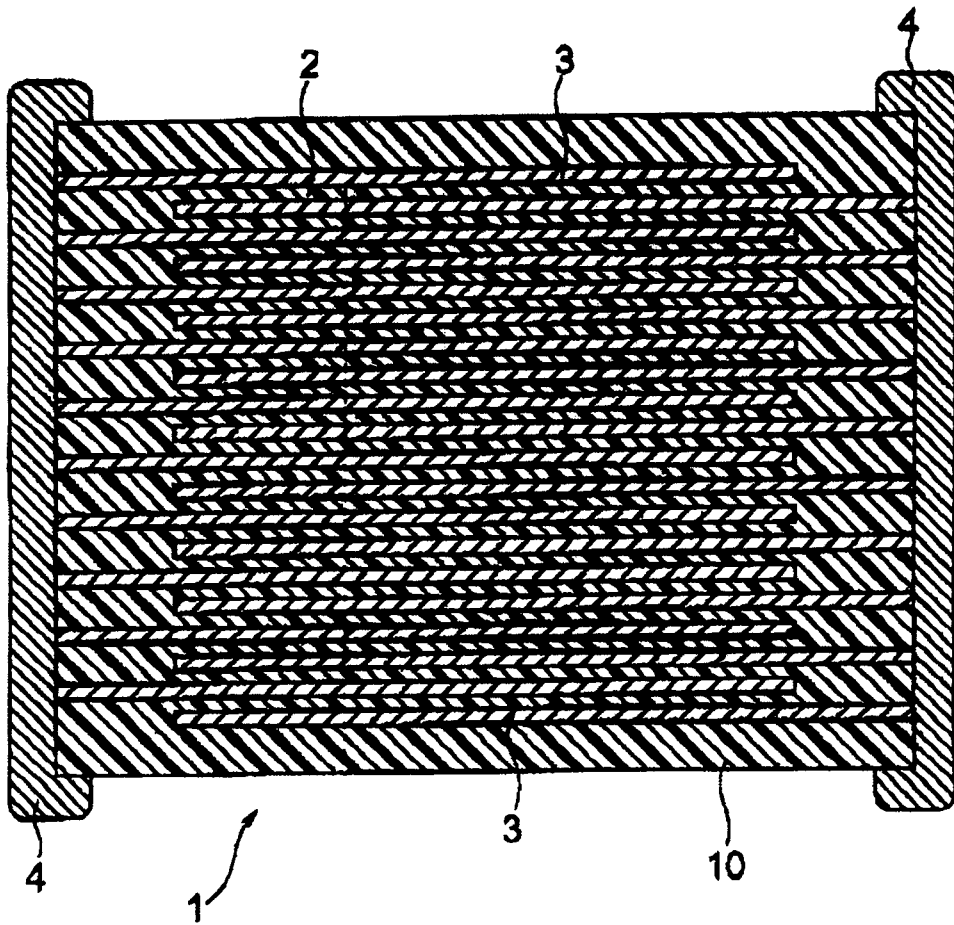


图 1

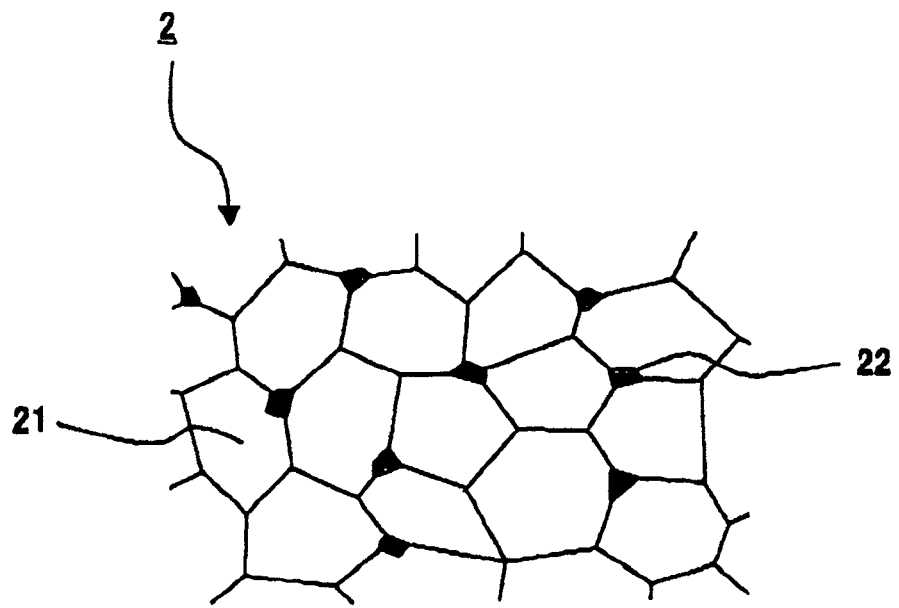


图 2

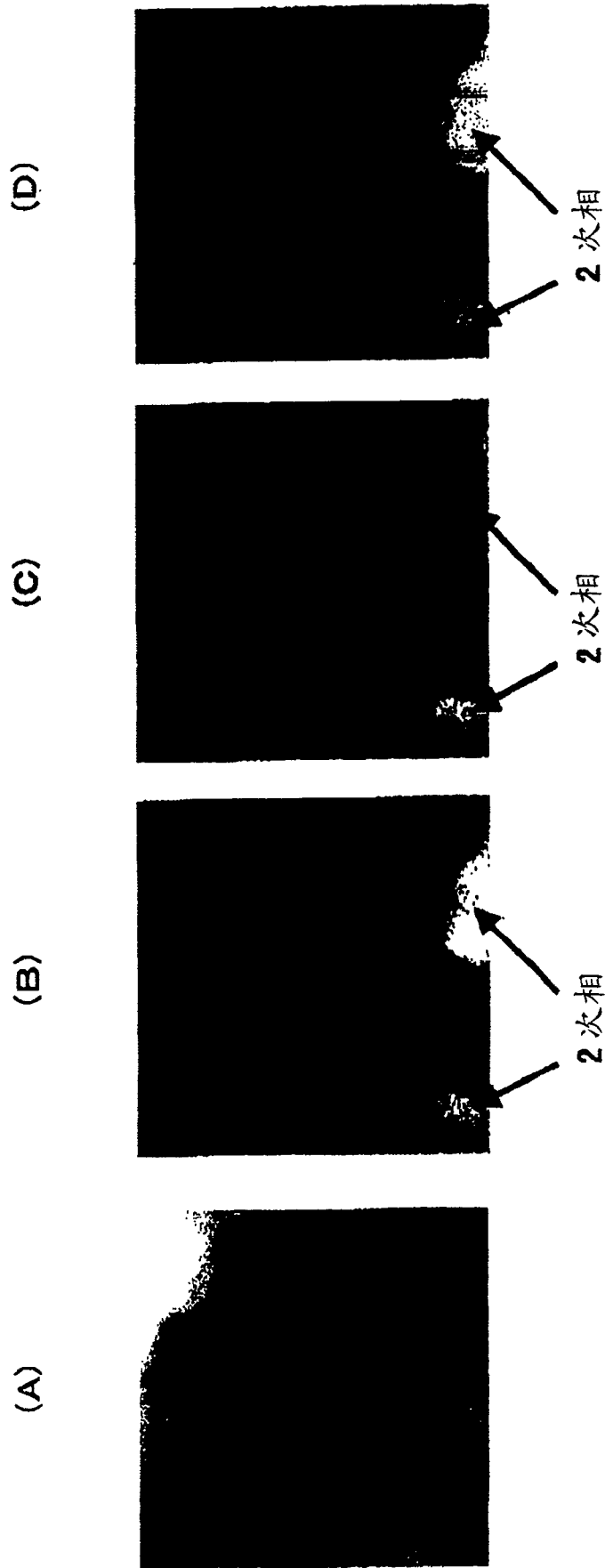


图 3