



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115210832 A

(43) 申请公布日 2022.10.18

(21) 申请号 202180015195.5

(22) 申请日 2021.02.01

(30) 优先权数据

2020-031925 2020.02.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/003582 2021.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/171920 JA 2021.09.02

(71) 申请人 京瓷株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 永吉麻衣子

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有

限公司 44205

专利代理师 伍志健 林明校

(51) Int.Cl.

H01G 4/30 (2006.01)

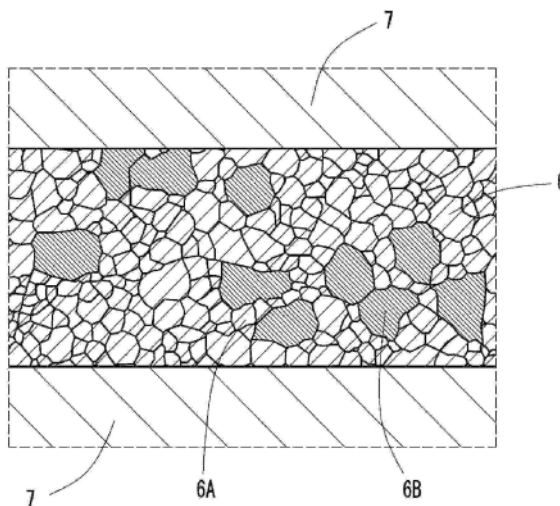
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

电容器

(57) 摘要

电容器包括层叠体和位于其表面的外部电极。层叠体具有电介质层和内部电极层,电介质层和内部电极层交替地层叠多层。多个晶粒包含小径的第1晶粒和大径的第2晶粒;在将第1晶粒的粒径设为 d_1 ,将第2晶粒的粒径设为 d_2 时, $0.13 \mu\text{m} \leq d_1 < 0.30 \mu\text{m}$,且 $0.30 \mu\text{m} \leq d_2 < 0.50 \mu\text{m}$ 。第2晶粒的添加物元素含量比第1晶粒的添加物元素含量多。



1. 电容器,具有:电介质层和内部电极层交替地层叠的层叠体,和位于所述层叠体的表面并与所述内部电极层电连接的外部电极;

所述电介质层由包含钛酸钡和添加物元素的多个晶粒构成;

所述多个晶粒包含第1晶粒和粒径比所述第1晶粒大的第2晶粒;

在将所述第1晶粒的粒径设为 d_1 ,将所述第2晶粒的粒径设为 d_2 时, $0.13\mu\text{m}\leq d_1<0.30\mu\text{m}$,且 $0.30\mu\text{m}\leq d_2<0.50\mu\text{m}$;

所述第2晶粒的添加物元素含量比所述第1晶粒的添加物元素含量多。

2. 根据权利要求1所述的电容器,所述电介质层的截面中的、每单位面积的所述第2晶粒所占的面积比例为4%以上且18%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的电容器,所述电介质层的截面中的、所述第2晶粒彼此相连的个数为2个以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电容器,所述第2晶粒具有芯-壳结构,所述芯-壳结构包含:由钛酸钡晶体构成的芯部,和包围所述芯部且添加物元素在钛酸钡晶体中扩散的壳部。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电容器,在将所述第1晶粒的算术平均粒径设为 D_1 、将所述第2晶粒的算术平均粒径设为 D_2 时, $2D_1\leq D_2<3D_1$ 。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电容器,所述添加物元素为选自镉、镁以及钙中的一种以上。

电容器

技术领域

[0001] 本公开涉及层叠型的电容器。

背景技术

[0002] 现有技术的一个例子记载于专利文献1。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2005-243890号公报

发明内容

[0006] 本公开的电容器,具有:电介质层和内部电极层交替地层叠的层叠体,和位于所述层叠体的表面并与所述内部电极层电连接的外部电极;

[0007] 所述电介质层由包含钛酸钡和添加物元素的多个晶粒构成;

[0008] 所述多个晶粒包含第1晶粒和粒径比所述第1晶粒大的第2晶粒;

[0009] 在将所述第1晶粒的粒径设为 d_1 ,将所述第2晶粒的粒径设为 d_2 时, $0.13\mu\text{m}\leq d_1 < 0.30\mu\text{m}$,且 $0.30\mu\text{m}\leq d_2 < 0.50\mu\text{m}$;

[0010] 所述第2晶粒的添加物元素含量比所述第1晶粒的添加物元素含量多。

附图说明

[0011] 本公开的目的、特征以及优点将从以下详细描述和附图中变得更加清楚。

[0012] 图1是电容器的外观立体图。

[0013] 图2是图1的剖面线处的剖视图。

[0014] 图3为电介质层的截面的放大示意图。

[0015] 图4为第2晶粒的放大示意图。

具体实施方式

[0016] 对于作为搭载于电子设备的电子部件之一的成为本公开的基础的结构的电容器,要求高静电电容,并且期望各种特性提高。

[0017] 例如,专利文献1记载的层叠陶瓷电容器是由平均粒径不同的2种粒子构成的电介质层,通过使各自的平均粒径满足特定的关系,从而得到高静电电容,并提高了耐电压性以及DC偏置特性。

[0018] 以下,基于附图对本公开的电容器进行说明。另外,本公开的电容器不限于以下描述的特定实施方式。只要符合由所附的权利要求书所定义的总的概念的精神或范围,本公开的电容器就包括各种方式。

[0019] 图1是电容器的外观立体图。图2是图1的剖面线处的剖视图。作为本公开的实施方式的一个例子所示的电容器100具备层叠体1和位于其表面的外部电极3。层叠体1具有电介

质层5和内部电极层7,电介质层5和内部电极层7交替地层叠多层。本实施方式的层叠体1例如为长方体形状,在从层叠方向观察的俯视视角下,电介质层5和内部电极层7均为矩形形状。内部电极层7的一边在层叠体1的侧面露出,外部电极3通过覆盖该侧面而将内部电极层7和外部电极3电连接。在图2中,将电介质层5和内部电极层7的层叠数简化地描绘为几层,但是电介质层5以及内部电极层7的层叠数例如可以是达到几百层的层叠数。

[0020] 图3是电介质层的截面的放大示意图。电介质层5由包含钛酸钡和添加物元素的多个晶粒6构成。多个晶粒6包含第1晶粒6A和粒径比第1晶粒6A大的第2晶粒6B。晶粒6是以钛酸钡作为主成分的晶粒,并包含添加物元素。在此,主成分是指在晶粒6中包含最多的成分。以钛酸钡作为主成分是指,在晶粒6中包含钛以及钡的含量大于其它成分的含量的状态。

[0021] 添加物元素例如为选自镱(Dy)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)以及硅(Si)中的1种以上的元素。添加物元素例如在钛酸钡晶体扩散而存在于晶粒6中。

[0022] 多个晶粒6包含小径的第1晶粒6A和大径的第2晶粒6B,在将第1晶粒6A的粒径设为 d_1 ,将第2晶粒6B的粒径设为 d_2 时, $0.13\mu\text{m}\leq d_1<0.30\mu\text{m}$,且 $0.30\mu\text{m}\leq d_2<0.50\mu\text{m}$ 。关于晶粒6的粒径的测定方法,可以通过对电介质层5的截面的电子显微镜照片进行图像分析来测定。例如,在截面的电子显微镜照片中,指定包含200~300个晶粒6的区域,使用现有的图像分析程序,提取区域内所包含的各晶粒6的轮廓,求出截面积。基于所得到的截面积,计算各晶粒6的等效圆直径作为粒径。另外,构成电介质层5的晶粒6中也可以包含粒径小于 $0.13\mu\text{m}$ 的晶粒、粒径为 $0.50\mu\text{m}$ 以上的晶粒。

[0023] 在这种第1晶粒6A以及第2晶粒6B中,第2晶粒6B的添加物元素含量比第1晶粒6A的添加物元素含量多。通过使用第2晶粒6B这种粒径相对大的晶粒,能够提高电介质层5的相对介电常数,作为电容器100能够得到所期望的静电电容。另一方面,若存在第2晶粒6B这种相对大的晶粒,则电介质层5的单位体积中的晶界的比例小,容易产生电容器特性的劣化。电容器特性的劣化认为是由于氧空位在内部电极层7间移动而产生的。由于在晶粒6内氧空位容易移动,晶界的氧空位的移动阻力大,因此晶界的比例越小越容易产生特性劣化。通过使第2晶粒6B的添加物元素含量比第1晶粒6A多,使第2晶粒6B内的氧空位的移动阻力变大,能够抑制特性的劣化而提高电容器的可靠性。本实施方式中的电容器特性例如为高温条件下的直流电压特性。

[0024] 第2晶粒6B的添加物元素含量比第1晶粒6A的添加物元素含量多是指,在对多个第1晶粒6A中最多的添加物元素含量和多个第2晶粒6B中最少的添加物元素含量进行比较时,第2晶粒6B的最少的添加物元素含量多的情况。

[0025] 第1晶粒6A以及第2晶粒6B的添加物元素含量通过使用附设有元素分析设备的透射电子显微镜(EDX-TEM)对存在于电介质层5的截面的晶粒进行元素分析而测定。测定部位设为距离晶界100nm,测定各添加物元素的浓度(原子%)。第1晶粒6A以及第2晶粒6B的添加物元素含量通过计算各元素的浓度的总和而得到。

[0026] 此外,关于电介质层5中的第2晶粒6B的比例,例如,在电介质层5的截面中,只要使每单位面积的第2晶粒6B所占的面积比例为4%以上且18%以下即可。第2晶粒6B所占的面积比例例如可以如下地进行测定。在电容器100中,将预先规定的截面(任意的电介质层5的纵截面等)的总面积设为 S_0 ,将该截面中所包含的第2晶粒6B的截面积的总和设为 S_2 。第2晶粒6B的截面积可以通过与粒径的测定同样地对电子显微镜照片进行图像解析来测定。可以

使用这些面积,用第2晶粒6B的面积比例 $A_2 = (S_2/S_0) \times 100[\%]$ 来算出。通过将第2晶粒6B的面积比例设为上述范围内,能够抑制特性的劣化并进一步提高电容器的可靠性。另外,即使第2晶粒6B的面积比例在上述范围外,虽然特性劣化的抑制效果较弱,但在实用上不存在问题。

[0027] 而且,关于电介质层5中第2晶粒6B的存在位置,例如,在电介质层5的截面中,只要第2晶粒6B彼此相连的个数为2个以下即可。第2晶粒6B相连的个数越多,第2晶粒6B越集中于一方存在。在第2晶粒6B集中于一方存在的位置,第1晶粒6A的数量较少,且晶界的比例局部地变小。通过使第2晶粒6B彼此相连的个数为2个以下,换言之,使得第2晶粒6B彼此不相连3个以上,能够抑制特性的劣化并进一步提高电容器的可靠性。

[0028] 如上所述,第1晶粒6A以及第2晶粒6B是粒径为小于 $0.3\mu\text{m}$ 的小径粒子以及粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 以上的大径粒子。若电介质层5中的晶粒6的粒径的偏差大,则电容器特性容易产生偏差,有可能产生特性大幅降低等的情况。为了减小粒径的偏差,在将第1晶粒6A的算术平均粒径设为 D_1 、将第2晶粒6B的算术平均粒径设为 D_2 时,只要设为 $2D_1 \leq D_2 < 3D_1$ 即可。与粒径 d_1 、 d_2 的测定同样地,算术平均粒径 D_1 、 D_2 可以通过对电介质层5的截面的电子显微镜照片进行图像解析来测定。只要对属于第1晶粒6A的晶粒算出粒径的算术平均值,对属于第2晶粒6B的晶粒算出粒径的算术平均值即可。如果算术平均粒径 D_1 、 D_2 为 $2D_1 \leq D_2$,则第1晶粒6A以及第2晶粒6B的粒径适度地存在差异,如果 $D_2 < 3D_1$,则粒径的偏差被抑制得较小。由此,能够降低电容器特性的偏差。

[0029] 内部电极层7由金属材料构成,例如可以使用镍(Ni)、铜(Cu)、钯(Pd)以及银(Ag)等。此外,也可以使用包含这些金属材料的合金。外部电极3也可以使用与内部电极层7相同的金属材料。

[0030] 下面对本公开的电容器的其他实施方式进行说明。本实施方式的第2晶粒6B具有芯-壳结构,除了第2晶粒6B之外的结构与上述实施方式的结构相同,因此省略对其的详细说明。图4是本实施方式的第2晶粒的放大示意图。芯-壳结构是一个晶粒具有芯部和壳部的结构。在本实施方式的第2晶粒6B中,芯部6B1由钛酸钡晶体构成,壳部6B2是包围芯部6B1且添加物元素在钛酸钡晶体中扩散的区域。芯-壳结构可以通过电介质层5的截面的电子显微镜照片来确认。在由钛酸钡晶体构成的芯部6B1中,观察到显示出畴结构的条纹,而在壳部6B2中没有观察到该条纹。壳部6B2中扩散有添加物元素,和晶界同样地氧空位的移动阻力较大,从而抑制特性的劣化并进一步提高电容器的可靠性。在第2晶粒6B中,壳部6B2的厚度例如可以为 $0.05\mu\text{m} \sim 0.13\mu\text{m}$ 。

[0031] 接着,对本公开的电容器的制造方法进行说明。首先,制造层叠体。作为以钛酸钡为主成分的原料粉末,使用Ba/Ti比不同的两种。此外,使Ba/Ti比大的原料粉末的平均粒径小于Ba/Ti比小的原料粉末的粒径。成为添加物元素的镝(Dy)、镁(Mg)以及钙(Ca)分别作为 Dy_2O_3 、 Mg_2CO_3 、玻璃粉末(例如,具有 $\text{SiO}_2 = 55\text{mol}\%$ 、 $\text{BaO} = 20\text{mol}\%$ 、 $\text{CaO} = 15\text{mol}\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_3 = 10\text{mol}\%$ 的组成的粉末)而添加。在溶剂中混合钛酸钡以及添加物元素的原料粉末和分散剂等,得到浆料。利用刮刀法由浆料制作生片。另一方面,准备以镍等金属材料为主成分的金属糊。在生片表面印刷金属糊,制作带有金属糊的生片。层叠带有金属糊的生片,并进行烧成而得到层叠体。在对层叠体进行滚筒研磨后,在层叠体的两端部涂布外部电极用的金属糊,在 800°C 的温度下进行烧结而形成外部电极。外部电极用的金属糊使用添加了Cu粉末以

及玻璃的金属糊。然后,使用电解滚筒机,在该外部电极的表面依次形成Ni镀层以及Sn镀层,得到电容器。此外,镀层既可以在外部电极的表面上以单一的镀层进行设置,此外,也可以以多个镀层进行设置。

[0032] (实施例)

[0033] 钛酸钡的原料粉末使用Ba/Ti比为1.006的原料(原料1)和Ba/Ti比为1.000的原料(原料2)。原料1以及原料2的平均粒径分别为 $0.15\mu\text{m}$ 和 $0.3\mu\text{m}$ 。添加物元素中分别作为 Dy_2O_3 、 Mg_2CO_3 添加镱和镁。作为其它添加物,使用碳酸钙粉末(CaCO_3)、碳酸锰粉末(MnCO_3)以及玻璃粉末(具有 $\text{SiO}_2=55\text{mol}\%$ 、 $\text{BaO}=20\text{mol}\%$ 、 $\text{CaO}=15\text{mol}\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_3=10\text{mol}\%$ 的组成的粉末)。针对这些粉末,使用直径5mm的氧化锆球,添加由甲苯和乙醇构成的混合溶剂作为溶剂,进行湿式混合。

[0034] 接着,将湿式混合的粉末投入溶解有聚乙烯醇缩丁醛树脂的甲苯以及乙醇的混合溶剂中,使用直径5mm的氧化锆球进行湿式混合而制备陶瓷浆料,通过刮刀法在成形用膜上制作厚度约 $3\mu\text{m}$ 的陶瓷生片。

[0035] 使用镍粉作为用于形成内部电极层的金属糊的金属。使用乙基纤维素作为用于制备金属糊的树脂。将二氢萘品醇系溶剂和丁基溶纤剂混合作为溶剂而使用。

[0036] 接着,在所制作的陶瓷生片上印刷金属糊,制作带有金属糊的生片。接着,层叠200层所制作的带有金属糊的生片,在上表面侧以及下表面侧分别重叠陶瓷生片作为覆盖层,制作基体层叠体。然后,切断基体层叠体而制作层叠体的成形体。

[0037] 接着,对层叠体的成形体进行烧成而制作层叠体。在氢-氮中,以升温速度为 $900^\circ\text{C}/\text{h}$ 、最高温度设定为 1190°C 的条件进行正式烧成。该烧成使用电阻加热方式的烧成炉。接着,对制作的层叠体进行再氧化处理。再氧化处理的条件为:在氮气氛围中,设定最高温度为 1000°C ,保持时间为5小时。层叠体的尺寸为 $1.0\text{mm}\times 0.5\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ 。电介质层的平均厚度为 $1.8\mu\text{m}$ 。内部电极层的平均厚度为 $0.7\mu\text{m}$ 。所制作的电容器的静电电容的设计值设定为 $1\mu\text{F}$ 。

[0038] 接着,对层叠体进行滚筒研磨之后,在层叠体的两端部涂布外部电极糊,在 800°C 的温度下进行烧结而形成外部电极。外部电极糊使用添加了Cu粉末和玻璃的材料。之后,使用电解滚筒机,在该外部电极的表面依次形成Ni镀层以及Sn镀层而得到电容器。

[0039] 电容器特性通过高温负载寿命(HALT)进行评价。将试验条件设定为直流电压45V、将环境温度设定为 170°C 、将故障概率达到50%时的时间作为平均故障时间(MTTF)而求出高温负载寿命。另外,求出了威布尔图中的形状参数(m值)。MTTF表示时间越长寿命越长,m值越大寿命的偏差越小。MTTF为15小时以上,m值为3以上即可。

[0040] 实施例1~6改变了原料1(小粒径)和原料2(大粒径)的混合比。使实施例7、8的原料混合比与实施例3相同,第1晶粒6A的算术平均粒径D1和第2晶粒6B的算术平均粒径D2不同。实施例7为 $D2=1.8D1$,实施例8为 $D2=3.2D1$ 。对比例1仅使用原料1,不使用原料2。对比例2仅使用原料2,不使用原料1。评价结果如表1所示。表1中的原料混合比表示将原料1和原料2的总量设为100时的原料2的比例。

[0041] [表1]

[0042]

	原料混合比 (原料2) (wt%)	D1 (μm)	D2 (μm)	第1晶粒的 Dy含量 (原子%)	第2晶粒的 Dy含量 (原子%)	第1晶粒的 Mg含量 (原子%)	第2晶粒的 Mg含量 (原子%)	第2晶粒的 面积比例 (%)	第2晶粒的 连续个数 (个)	寿命 (时间)	m值 (-)
对比例1	0	0.15	-	0.1	-	0.1	-	-	-	13.4	2.1
实施例1	3	0.16	0.33	0.1	0.4	0.1	0.3	2.9	2	17.4	3.8
实施例2	4	0.15	0.42	0.1	0.5	0.1	0.4	4.1	2	24.7	4.2
实施例3	4	0.15	0.34	0.1	0.6	0.1	0.4	4.5	1	27.7	4.5
实施例4	10	0.16	0.34	0.1	0.6	0.1	0.4	9.6	1	36.5	5.7
实施例5	17	0.15	0.33	0.1	0.6	0.1	0.4	17.7	2	28.9	5.1
实施例6	24	0.18	0.4	0.1	0.8	0.1	0.5	25.6	3	15.3	3.4
实施例7	4	0.17	0.31	0.1	0.9	0.1	0.5	4.2	2	24.8	3.1
实施例8	4	0.16	0.49	0.1	0.4	0.1	0.3	4	2	21.2	3
对比例2	100	-	0.5	-	0.8	-	0.6	-	-	10.5	2.2
对比例3	4	0.05	0.34	0.1	0.6	0.1	0.4	4.4	1	36.4	2.3

[0043] 由对比例1以及对比例2可知,作为晶粒,在仅为小径粒子或者仅为大径粒子的情况下,寿命短且寿命偏差也大。由对比例3可知,若小径粒子的粒径过小则寿命偏差大。与此

相对,实施例1~8均寿命长且寿命偏差也小。此外,可知:第2晶粒的面积比例为4%以上且18%以下的实施例2~5的寿命为20小时以上,m值也为4以上,是可靠性优异的电容器。实施例1、6的面积比例在范围外,结果比实施例2~5差。实施例7、8的第1晶粒6A以及第2晶粒6B的平均粒径在 $2D1 \leq D2 < 3D1$ 的范围外,寿命足够长,但m值大致为3,观察到稍有偏差。另外,可以确认实施例1~8的第2晶粒具有芯-壳结构。

[0044] 本公开可以是以下的实施方式。

[0045] 本公开的电容器,具有:电介质层和内部电极层交替地层叠的层叠体,和位于所述层叠体的表面并与所述内部电极层电连接的外部电极;

[0046] 所述电介质层由包含钛酸钡和添加物元素的多个晶粒构成;

[0047] 所述多个晶粒包含第1晶粒和粒径比所述第1晶粒大的第2晶粒;

[0048] 在将所述第1晶粒的粒径设为 $d1$,将所述第2晶粒的粒径设为 $d2$ 时, $0.13\mu\text{m} \leq d1 < 0.30\mu\text{m}$,且 $0.30\mu\text{m} \leq d2 < 0.50\mu\text{m}$;

[0049] 所述第2晶粒的添加物元素含量比所述第1晶粒的添加物元素含量多。

[0050] 根据本公开的电容器,能够抑制特性的劣化而提高电容器的可靠性。

[0051] 以上详细地描述了本公开的实施方式,此外,本公开不限于上述实施方式,在不脱离本公开的精神的范围内,可以进行各种改变、改进。不言而喻,分别构成上述实施方式的全部或一部分可以在适当的、不矛盾的范围内进行组合。

[0052] 符号说明

[0053] 1 层叠体

[0054] 3 外部电极

[0055] 5 电介质层

[0056] 6 晶粒

[0057] 6A 第1晶粒

[0058] 6B 第2晶粒

[0059] 7 内部电极层

[0060] 6B1 芯部

[0061] 6B2 壳部

[0062] 100 电容器

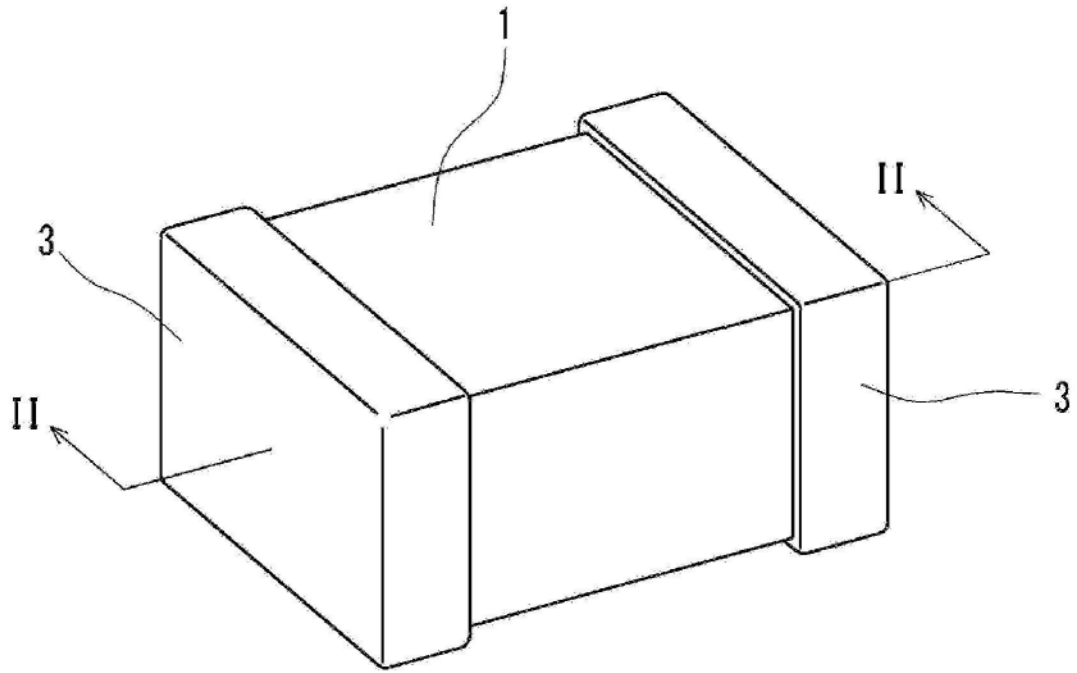


图1

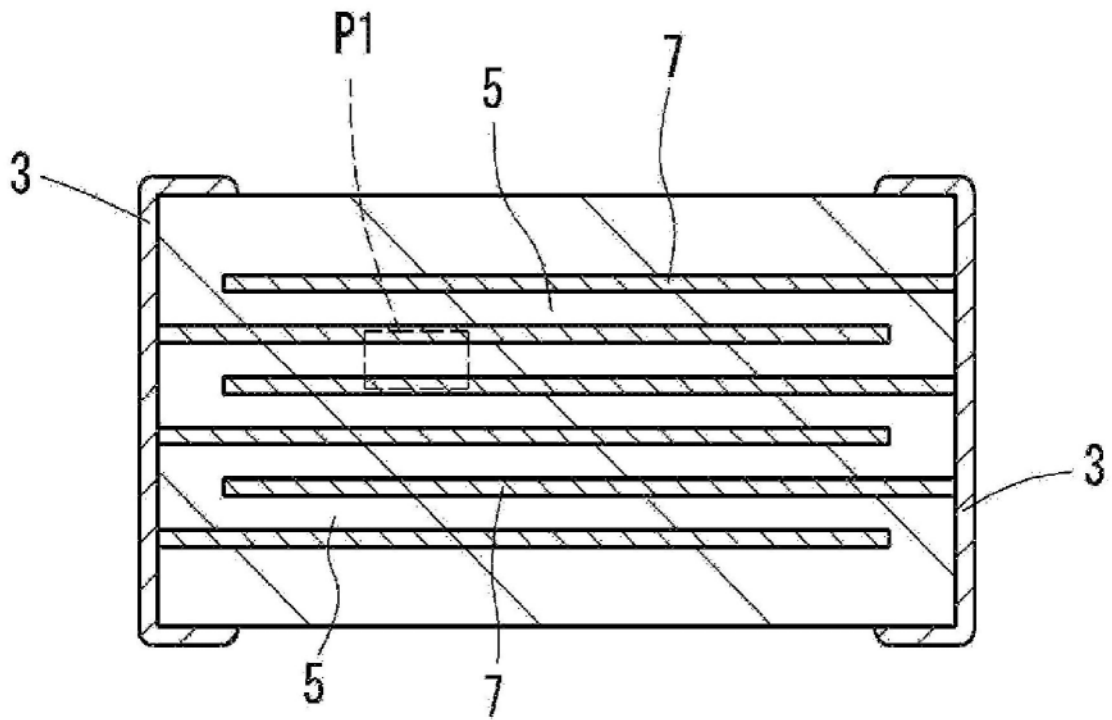


图2

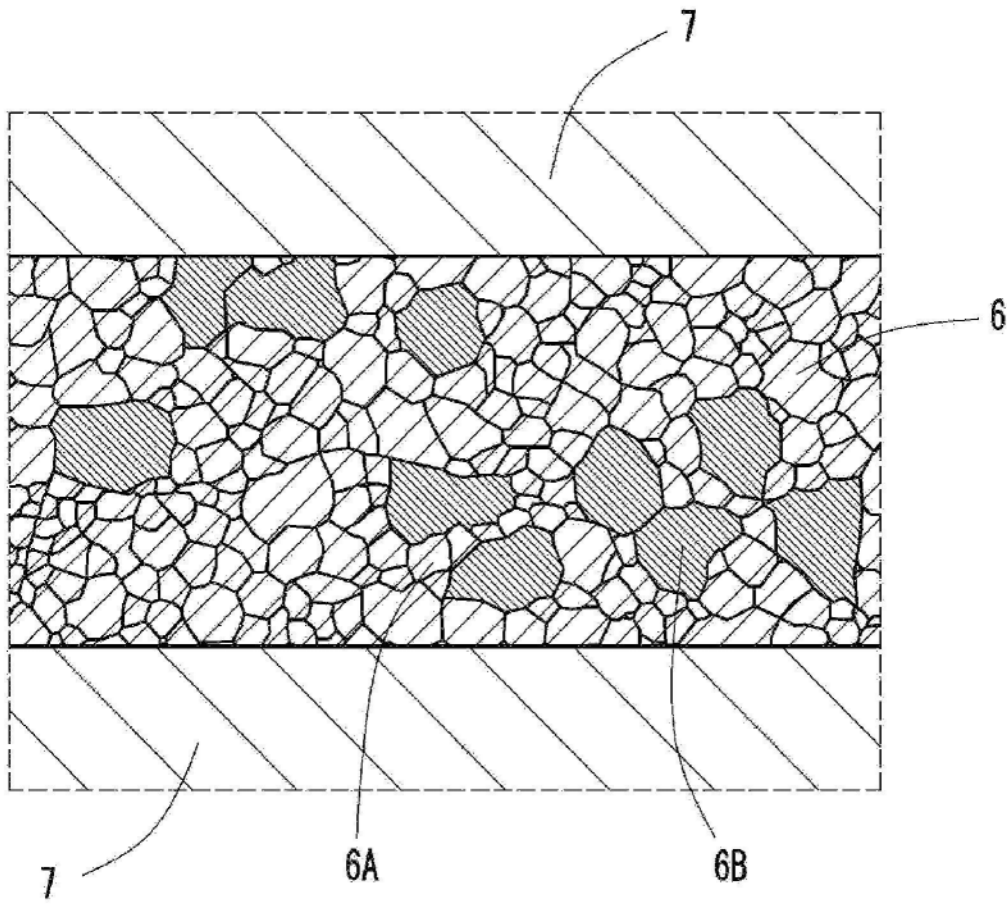


图3

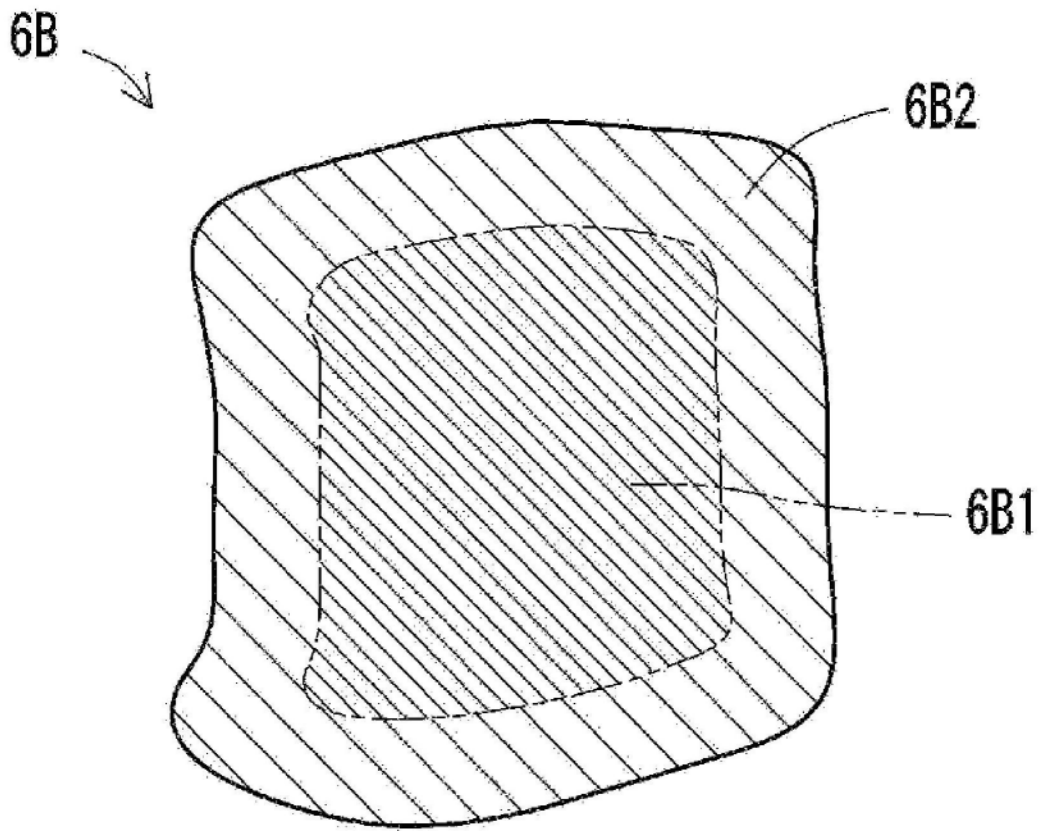


图4