

發明專利說明書

200529261

(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：93139351

※申請日期：93 12 3

※IPC 分類：H01G 4/12

一、發明名稱：(中文/英文)

介電體陶瓷組合物、電子元件、以及該組合物與元件之製造方法

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)

澤部肇/HAJIME SAWABE

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 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 佐佐木洋/HIROSHI SASAKI

2. 丹羽康夫/YASUO NIWA

3. 渡邊松巳/MATSUMI WATANABE

國 籍：(中文/英文)

1.2.3. 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、2003/12/18、2003-420609

☐ 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】

本發明係有關於例如，用作層積陶瓷電容器之介電體層等之介電體陶瓷組合物及其製造方法，以及以該介電體陶瓷組合物用作介電體層之電子元件及其製造方法。

【先前技術】

構成電子元件之一例層積陶瓷電容器的介電體層之介電體陶瓷組合物，係含強介電體 BaTiO_3 、常介電體 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 CaSrZrO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 、 TiO_2 、 NdTiO_3 等各種介電體氧化物而構成。

近年來，已有抗還原性的介電體陶瓷組合物之開發。以該抗還原性之介電體陶瓷組合物，在低氧分壓之中性～還原性環境下煅燒亦不半導體化，可用 Ni、Cu 等卑金屬作為內部電極之材料。

此種介電體陶瓷組合物已知有 CaSr-ZrTi-Mn 系材料（參考專利文獻 1），通常係，主要成分介電體氧化物以外，加上用以促進燒結性之燒結助劑，於例如 1300°C 以上之高溫煅燒。

然而，煅燒溫度高則產生以下缺失。

第 1，在內部電極的原料 Ni 等卑金屬之熔點以上，或近於其之溫度範圍時，其結果，連同介電體陶瓷組合物同時煅燒之卑金屬粒子有熔化、球狀化之進行，成為產生內部電極層之線性劣化，亦即於內部電極層發生中斷之缺失的要因。內部電極層之線性劣化，則所得電容器之介電常

數低，結果，導致靜電電容低，最終不達高電容化・薄層化。

第 2，煅燒爐本身價格昂貴，而且所用煅燒爐之損傷激烈，煅燒爐之維護、管控成本等隨使用時間遞增，同時陶瓷化所需之能源成本加大。

基於如此理由，煅燒溫度宜盡可能降低。

另一方面，煅燒溫度太低，則陶瓷化當中無法緻密化，不得具充分特性之介電體陶瓷組合物。

因此，有無損於介電體陶瓷組合物之緻密化，於更低溫煅燒之要求。

專利文獻 1 日本專利特開昭 60-131708 號公報

【發明內容】

本發明之目的在提供，於低溫(例如 1250℃ 以下) 煅燒亦無損於各種電特性，可得緻密化之介電體陶瓷組合物的介電體陶瓷組合物之製造方法，以該方法得之介電體陶瓷組合物，以該介電體陶瓷組合物用作介電體層之晶片電容器等電子元件的製造方法，以及由該方法得之電子元件。用以解決課題的手段

為達上述目的，根據本發明可以提供，

具有組成式 $[(Ca_x Sr_{1-x})O]_m [(Ti_y Zr_{1-y-z} Hf_z)O_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 係 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁以及燒結助劑的介電體陶瓷組合物之製造方法，

其特徵為使用含有

以 SiO_2 為主要成分，並含 MO (其中 M 係 Ba 、 Ca 、 Sr 及 Mg 之至少 1 種) 的第 1 玻璃組合物，以及

含 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 及 SiO_2 而構成，平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ 以下之第 2 玻璃組合物的燒結助劑，製造介電體陶瓷組合物。

根據本發明可以提供，

具有組成式 $[(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m[(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y-z}\text{Hf}_z)\text{O}_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 係 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁以及燒結助劑的介電體陶瓷組合物之製造方法，

其特徵為使用含有

以 SiO_2 為主要成分，並含 MO (其中 M 係 Ba 、 Ca 、 Sr 及 Mg 之至少 1 種) 的第 1 玻璃組合物，以及

含 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 及 SiO_2 而構成，平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ 以下之第 2 玻璃組合物的燒結助劑，並具有

至少將第 2 玻璃組合物，與為得介電體氧化物而準備之起始原料混合，準備反應前原料之步驟，以及

使準備之反應前原料反應，得含反應完原料的介電體陶瓷組合物原料之步驟。

準備反應前原料之際所混合之原料，若係燒結助劑中之至少第 2 玻璃組合物即可。較佳者為燒結助劑中之第 1、2 玻璃組合物，更佳者為至少係燒結助劑，最佳者為除上

述特定組成的介電體氧化物以外之所有原料。

混合於反應前原料之至少第 2 玻璃組合物，係以對於最終組合物之全量為佳，但亦可係其一部份。

本發明中，「使反應前原料反應之方法」有，固相法(例如預燒法)、液相法。固相法係將為得主要成分原料而準備之，例如 BaCO_3 、 TiO_2 等起始原料，必要時連同副成分原料稱取特定量混合，預燒，粉碎，得預燒完原料之方法。液相法有草酸鹽法、水熱合成法、溶膠凝膠法等。其中以用固相法得之反應完原料為佳。

較佳者為，上述第 2 玻璃組合物更含 Na_2O 。

較佳者為，上述第 2 玻璃組合物含 10~35 重量%之 B_2O_3 、5~25 重量%之 Al_2O_3 、10~60 重量%之 ZnO 、0~15 重量%之 Na_2O 以及 5~35 重量%之 SiO_2 。

較佳者為使用具有，相對於介電體氧化物 100 莫耳 0.5~15 莫耳之第 1 玻璃組合物，及相對於介電體氧化物 100 重量% 0.1~10 重量%的第 2 玻璃組合物之燒結助劑。

較佳者為製造

具有組成式 $[(\text{Ca}_x \text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m [(\text{Ti}_y \text{Zr}_{1-y-z} \text{Hf}_z)\text{O}_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 係 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁，以及含第 1 玻璃組合物及第 2 玻璃組合物之燒結助劑，

相對於介電體氧化物 100 莫耳含有換算成 MnO 為 0.2~5 莫耳之氧化錳，換算成 Al_2O_3 為 0.1~10 莫耳之氧化

鋁，以及 0.5~15 莫耳之第 1 玻璃組合物，

相對於介電體氧化物 100 重量%含有 0.1~10 重量%之第 2 玻璃組合物的介電體陶瓷組合物。

較佳者為，介電體陶瓷組合物更含相對於介電體氧化物 100 莫耳，換算成 V_2O_5 為 0~2.5 莫耳(除 0 莫耳以外)之氧化釩。

較佳者為，介電體陶瓷組合物更含相對於介電體氧化物 100 莫耳，換算成稀土元素為 0.02~1.5 莫耳之稀土元素氧化物。

較佳者為，介電體陶瓷組合物更含相對於介電體氧化物 100 莫耳，換算成 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 為 0.02~1.5 莫耳的該 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物。

較佳者為，於 1250℃ 以下之煅燒溫度製造介電體陶瓷組合物。

根據本發明之特佳樣態，可以提供

具有組成式 $[(Ca_x Sr_{1-x})O]_m [(Ti_y Zr_{1-y-z} Hf_z)O_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 係 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁，氧化釩，稀土元素氧化物，Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物以及燒結助劑，

相對於介電體氧化物 100 莫耳，含有換算成 MnO 為 0.2~5 莫耳之氧化錳，換算成 Al_2O_3 為 0.1~10 莫耳之氧化鋁，換算成 V_2O_5 為 0~2.5 莫耳(除 0 莫耳以外)之氧化

鈦，換算成稀土元素為 0.02~1.5 莫耳之稀土元素氧化物，換算成 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 為 0.02~1.5 莫耳的該 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物之介電體陶瓷組合物之製造方法，其係使用具有

以 SiO_2 為主要成分，更含 MO (其中 M 係 Ba、Ca、Sr 及 Mg 之至少 1 種)，相對於介電體氧化物 100 莫耳 0.5~15 莫耳之第 1 玻璃組合物，以及

含 10~35 重量%之 B_2O_3 、5~25 重量%之 Al_2O_3 、10~60 重量%之 ZnO 、0~15 重量%之 Na_2O 以及 5~35 重量%之 SiO_2 而構成，平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ 以下，相對於介電體氧化物 100 重量%為 0.1~10 重量%之第 2 玻璃組合物的燒結助劑，並具有

至少將第 2 玻璃組合物，與為得介電體氧化物而準備之起始原料混合，準備反應前原料之步驟，

使準備之反應前原料反應，得含反應完原料的介電體陶瓷組合物原料之步驟，以及

將所得之介電體陶瓷組合物原料於 1250°C 以下之煅燒溫度煅燒，製造介電體陶瓷組合物之步驟的介電體陶瓷組合物之製造方法。

由上述任一方法得之介電體陶瓷組合物的構成介電體粒子，其平均結晶粒徑在 $0.8\mu\text{m}$ 以下。該平均結晶粒徑係由例如細繩法(cord method)等算出。

本發明人等發現，使用含第 2 玻璃組合物之燒結助劑，以控制構成所得介電體陶瓷組合物的介電體粒子之平

均結晶粒徑，結果，使用該介電體陶瓷組合物製造之層積陶瓷電容器等電子元件的靜電電容可予提升。

亦即，根據本發明可以提供，具有由上述任一方法得之平均結晶粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 以下的介電體粒子之介電體陶瓷組合物。

根據本發明可以提供，具有介電體陶瓷組合物構成的介電體層，具有以卑金屬為主要成分之內部電極層的電子元件之製造方法，其特徵為介電體陶瓷組合物係由上述任一之方法製造。

根據本發明可提供，具有介電體陶瓷組合物構成的介電體層，具有含卑金屬之內部電極層的電子元件，其中介電體陶瓷組合物係上述任一之介電體陶瓷組合物。

電子元件無特殊限制，有例如層積陶瓷電容器、層積壓電元件、其它表面構裝(SMD)晶片型電子元件。

發明效果

本發明人等發現，習知燒結助劑以外，以特定玻璃組合物用作燒結助劑，於例如 1250°C 以下之低溫煅燒亦不使內部電極層之線性變差，無損於各種電特性可得緻密化之介電體陶瓷組合物及電子元件。結果，可達介電體層之薄層化・電子元件之高電容化。

構成以該方法得之介電體陶瓷組合物的介電體粒子，平均結晶粒徑係控制成微細到 $0.8\mu\text{m}$ 以下。本發明人等認為，如此的介電體粒子之平均結晶粒徑的微細化有助於高電容化。

亦即，根據本發明可以提供，於低溫煅燒亦無損於各種電特性可得緻密化之介電體陶瓷組合物之介電體陶瓷組合物的製造方法，以該方法得之介電體陶瓷組合物，以該介電體陶瓷組合物用作介電體層之晶片電容器等電子元件之製造方法，以及由該方法得之電子元件。

【實施方式】

以下基於圖式所示之實施形態說明本發明。在此，如第 1 圖，本發明之一實施形態有關之層積陶瓷電容器 1 具有，介電體層 2 與內部電極層 3 交替多數層積構成之電容器元件本體 10。電容器元件本體 10 兩端部形成有各與交替配置於元件本體 10 內部之內部電極層 3 導通之一對外部電極 4。電容器元件本體 10 之形狀無特殊限制，通常係四方體狀。其尺寸亦無特殊限制，通常係 $(0.4 \sim 5.6 \text{ mm}) \times (0.2 \sim 5.0 \text{ mm}) \times (0.2 \sim 1.9 \text{ mm})$ 左右。

內部電極層 3，係層積為各端面交替露出電容器元件本體 10 之相向的 2 端部之表面。一對外部電極 4 係形成於電容器元件本體 10 之兩端部，連接於交替配置之內部電極層 3 的露出端面，構成電容器電路。

介電體層 2 含有依本發明之方法製造之介電體陶瓷組合物。依本發明之一實施形態有關之方法得之介電體陶瓷組合物，具有介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁，氧化鈮，稀土元素氧化物，Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物。稀土元素含 Sc、Y 及釧系元素構成之 17 元素。

介電體氧化物如組成式 $[(\text{Ca}_x \text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m[(\text{Ti}_y$

$\text{Zr}_{1-y-z}\text{Hf}_z\text{O}_2]$ 所示。該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 係 $0.5 \leq x \leq 1.0$ (較佳者為 $0.6 \leq x \leq 0.9$)， $0.01 \leq y \leq 0.10$ (較佳者為 $0.02 \leq y \leq 0.07$)， $0 < z \leq 0.20$ (較佳者為 $0 < z \leq 0.10$)， $0.90 \leq m \leq 1.04$ (較佳者為 $1.005 \leq m \leq 1.025$)。

氧化錳，氧化鋁，氧化鈮，稀土元素氧化物，Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物之含量如下。

相對於介電體氧化物 100 莫耳，係

氧化錳換算成 MnO 為 $0.2 \sim 5$ 莫耳， $0.2 \sim 3$ 莫耳較佳，

氧化鋁換算成 Al_2O_3 為 $0.1 \sim 10$ 莫耳， $0.1 \sim 5$ 莫耳較佳，

氧化鈮換算成 V_2O_5 為 $0 \sim 2.5$ 莫耳(除 0 莫耳以外)， $0.5 \sim 2.5$ 莫耳較佳，

稀土元素氧化物換算成稀土元素為 $0.02 \sim 1.5$ 莫耳， $0.10 \sim 1.0$ 莫耳較佳，

Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物換算成該 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 為 $0.02 \sim 1.5$ 莫耳， $0.10 \sim 1.0$ 莫耳較佳。

依本發明之一實施形態有關的方法得之介電體陶瓷組合物含有燒結助劑。其詳細如後敘。

介電體層 2 之厚度、層積數等諸條件可依目的、用途適當決定，本實施形態中，介電體層 2 之厚度係薄層化為 $5\mu\text{m}$ 以下， $3\mu\text{m}$ 以下較佳， $1\mu\text{m}$ 以下更佳。介電體層 2 係由晶粒及粒間相構成。本實施形態中，介電體層 2 之晶粒(介

電體粒子)的平均結晶粒徑係以微細化至 $0.8\mu\text{m}$ 以下為佳， $0.5\mu\text{m}$ 以下更佳。因平均結晶粒徑已經微細化，產品容易薄層化，結果，可實現高電容化。粒間相之成分通常係，構成介電體材料或內部電極材料之材質的氧化物、另外添加之材質的氧化物以及步驟中混入之雜質材質的氧化物，通常係由玻璃或玻璃質構成。

含於內部電極層 3 之導電材料無特殊限制，因介電體層 2 之構成材料具有抗還原性，可用卑金屬。用作導電材料之卑金屬以 Ni 或 Ni 合金為佳。Ni 合金以選自 Mn、Cr、Co 及 Al 的 1 種以上元素與 Ni 之合金為佳，合金中 Ni 含量以 95 重量%以上為佳。Ni 或 Ni 合金中，亦可含 0.1 重量%左右以下之 P、Fe、Mg 等各種微量成分。內部電極層之厚度可依用途等適當決定，通常係 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ ， $1\sim 2.5\mu\text{m}$ 左右特佳。

含於外部電極 4 之導電材料無特殊限制，通常係用 Cu、Cu 合金或 Ni、Ni 合金等。當然亦可使用 Ag、Ag-Pd 合金等。本實施形態係用廉價之 Ni、Cu 或該等之合金。外部電極之厚度可依用途等適當決定，通常係以 $10\sim 50\mu\text{m}$ 左右為佳。

依本發明有關之介電體陶瓷組合物的製造方法製造之層積陶瓷電容器 1，如同習知層積陶瓷電容器，以使用糊料之通常的印刷法、薄片法製作胚晶片，將之煅燒後，印刷或轉印外部電極，經煅燒而製造。以下就製造方法具體說明。

首先，各製造介電體層用糊、內部電極用糊、外部電極用糊。

製造介電體層用糊之際，首先準備其所含之介電體陶瓷組合物原料。介電體陶瓷組合物原料含主要成分原料及副成分原料。

主要成分原料係用上述組成之介電體氧化物。

副成分原料係用氧化錳及/或煅燒後成為氧化錳之化合物，氧化鋁及/或煅燒後成為氧化鋁之化合物，氧化鈮及/或煅燒後成為氧化鈮之化合物，稀土元素氧化物及/或煅燒後成為稀土元素氧化物之化合物，Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中至少其 1 之氧化物及/或煅燒後成為 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中至少其 1 的氧化物之化合物，以及燒結助劑。

本發明使用特定之燒結助劑。該燒結助劑含第 1 玻璃組合物及第 2 玻璃組合物。

第 1 玻璃組合物係用以促進煅燒時之燒結性的成分。

第 1 玻璃組合物係以 SiO_2 為主要成分，更含 MO（其中 M 係 Ba、Ca、Sr 及 Mg 之至少 1 種）。較佳者為，以 SiO_2 為主要成分，更含 BaO 及 CaO 之其一或二者。

該第 1 玻璃組合物主要具燒結助劑之作用，但亦具有將介電體層 2 薄層化之際改善起始絕緣電阻(IR)之不良率的效果。更佳者為，該第 1 玻璃組合物含組成式 $\{(\text{Ba}_w, \text{Ca}_{1-w})\text{O}\}_v \text{SiO}_2$ 所示之複合氧化物(以下亦稱 BCG)。複合氧化物 $\{(\text{Ba}_w, \text{Ca}_{1-w})\text{O}\}_v \text{SiO}_2$ 因熔點低，對於主要成分原料之反應性良好。更佳樣態的組成式 $\{(\text{Ba}_w, \text{Ca}_1$

$w) O \} v SiO_2$ 中，表示該組成式中之組成莫耳比的記號 v 係以 $0.5 \leq v \leq 4.0$ 為佳， $0.55 \leq v \leq 3.0$ 更佳。 v 過小，亦即 SiO_2 過多，則與主要成分反應使介電體特性惡化。另一方面， v 過大則熔點高使燒結性惡化，故不佳。而表示 Ba 及 Ca 之組成莫耳比之記號 w 隨意 ($0 \leq w \leq 1$)，可僅含其一，但以 $0.5 \leq w \leq 1$ 為佳。

第 1 玻璃組合物之熔點，較佳者為 1150°C 以下，更佳者 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 。熔點低即容易以低溫煅燒。

第 1 玻璃組合物之含量係，相對於介電體氧化物 100 莫耳 0.5~15 莫耳，0.5~10 莫耳為佳，0.5~5 莫耳更佳。第 1 玻璃組合物以少量添加，即具有降低起始 IR 不良率之效果，反之過多則介電常數低，恐無法充分確保電容。

第 2 玻璃組合物係用以於煅燒前之例如預燒時，提升各原料間之反應性(例如預燒反應性)之成分。結果，具有其後之煅燒可於較低溫度施行之優點。

第 2 玻璃組合物至少含 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 及 SiO_2 ，以更含 Na_2O 為佳。

這些各氧化物在第 2 玻璃組合物中之比率係，

B_2O_3 為 10~35 重量%，15~30 重量%較佳，

Al_2O_3 為 5~25 重量%，10~20 重量%較佳，

ZnO 為 10~60 重量%，20~45 重量%較佳，

SiO_2 為 5~35 重量%，10~20 重量%較佳，

含 Na_2O 時該 Na_2O 之比率為 0~15 重量%(不含 0 重量%)，0.001~2 重量%較佳。

第 2 玻璃組合物之平均粒徑在 $1.5\mu\text{m}$ 以下， $1\mu\text{m}$ 以下較佳。平均粒徑過大則第 2 玻璃組合物之分散性低，有礙均勻燒結。

第 2 玻璃組合物在不違反本發明目的之範圍內，亦可含上述氧化物以外之氧化物。

第 2 玻璃組合物之熔點，係以 650°C 以下為佳， $580\sim 650^{\circ}\text{C}$ 更佳。熔點低即容易以低溫煅燒。

第 2 玻璃組合物之含量係相對於介電體氧化物 100 重量%為 $0.1\sim 10$ 重量%， $0.1\sim 3$ 重量%更佳。第 2 玻璃組合物之添加量過少，則有低溫下煅燒不足之傾向，過多則因第 2 玻璃組合物之偏析，介電體粒子之平均結晶粒徑不均勻，溫度特性有劣化之傾向。

本實施形態係於以固相法、液相法等製造主要成分原料之際，使至少以第 2 玻璃組合物(較佳者為燒結助劑中之第 1、2 玻璃組合物，更佳者為至少燒結助劑(含第 1 玻璃組合物及第 2 玻璃組合物)，最佳者為含燒結助劑之所有副成分原料)混合得之混合物於特定條件反應，得介電體陶瓷組合物原料(前添加)。

以下舉依固相法(例如預燒法)製造主要成分原料之際，混合所有副成分原料得介電體陶瓷組合物原料者之例作說明。

首先，連同作為主要成分原料之介電體氧化物的起始原料(例如 SrCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 等)，稱取特定量之副成分原料，例如 MnCO_3 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 等，

第 1 玻璃組合物，第 2 玻璃組合物，必要時亦稱取其它副成分原料，將這些混合、乾燥，準備最終組成之預燒前原料。

其次，將準備之預燒前粉體預燒。預燒條件無特殊限制，可依以下條件施行。特別是，本實施形態因預燒前原料含第 2 玻璃組合物，於例如 1100℃ 以下，較佳者為 900～1100℃ 之低溫施行，亦能充分促進預燒反應性。其它預燒條件，升溫速度係以 50～400℃/小時為佳，100～300℃/小時更佳。預燒溫度之保持時間以 0.5～6 小時為佳，1～3 小時更佳。處理環境氣體則空氣、氮及還原環境中皆無不可。預燒可施行多次。

其次，已預燒之預燒完粉末，以氧化鋁輥等粗碎後，乾燥得介電體陶瓷組合物原料(粉末)。

其次，將該介電體陶瓷組合物原料塗料化，調製介電體層用糊。介電體層用糊可係混練介電體陶瓷組合物原料及有機載質之有機系塗料，亦可係水系塗料。

介電體陶瓷組合物原料可用上述氧化物、其混合物、複合氧化物，此外，亦可自經煅燒可成為上述氧化物、複合氧化物之各種化合物，例如碳酸鹽、草酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物、有機金屬化合物等適當選擇，混合使用。介電體陶瓷組合物原料中各化合物之含量，可決定為煅燒後能成為上述介電體陶瓷組合物之組成。

塗料化前之狀態下，介電體陶瓷組合物粉末之粒徑通常係平均粒徑 0.1～3μm 左右。

有機載質係將黏結劑溶解於有機溶劑中者。用於有機載質之黏結劑無特殊限制，可適當選自乙基纖維素、聚乙烯醇縮丁醛等通常之各種黏結劑。所用之有機溶劑亦無特殊限制，可隨印刷法、薄片法等所採用之方法，適當選自萘品醇、丁卡必醇、丙酮、甲苯等各種有機溶劑。

將介電體層用糊製成水系塗料時，可混練將水溶性黏結劑、分散劑等溶解於水之水系載質，以及介電體原料。用於水系載質之水溶性黏結劑無特殊限制，可用例如聚乙烯醇、纖維素、水溶性丙烯酸樹脂等。

內部電極用糊係混練各種導電性金屬、合金構成之導電材料或煅燒後可成為上述導電材料的各種氧化物、有機金屬化合物、樹脂酸鹽等，及上述有機載質而調製。

外部電極用糊係如同該內部電極用糊調製。

使用印刷法時，係將介電體層用糊及內部電極層用糊層積印刷於聚對酞酸乙二酯等基板上，切成特定形狀後自基板剝離成為胚晶片。相對於此，使用薄片法時係用介電體層用糊形成胚片，於其上以內部電極層用糊印刷後將這些層積成胚晶片。

其次，於煅燒前作胚晶片之去黏結劑處理。去黏結劑處理可於通常之條件施行，於將 Ni、Ni 合金等卑金屬用於內部電極層之導電材料時，以於升溫速度： $5\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，尤以 $10\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，保持溫度： $180\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，尤以 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，溫度保持時間： $0.5\sim 24$ 小時，尤以 $5\sim 20$ 小時，環境：空氣中，之條件施行為佳。

胚晶片煅燒時之環境，可隨內部電極層用糊中導電材料之種類適當決定，導電材料係用 Ni、Ni 合金等卑金屬時，煅燒環境中氧之分壓係以 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ Pa 為佳。氧之分壓未達上述範圍，則內部電極層之導電材料會起異常燒結而產生中斷。氧之分壓超過上述範圍，則內部電極層有氧化之傾向。

煅燒時之保持溫度係適當決定於，使胚晶片之緻密化充分進行，且無內部電極層之異常燒結所致之電極中斷、內部電極層構成材料之擴散所致電容溫度特性之惡化、或介電體陶瓷組合物不起還原之範圍。此乃由於，煅燒溫度太低則胚晶片不緻密化，煅燒溫度太高則內部電極起中斷(線性惡化)，因導電材料之擴散而電容溫度特性惡化，介電體起還原之故。

向來，為使含 CaSr-ZrTi-Mn 系材料之胚晶片充分緻密化，必須於 1300℃ 以上煅燒，而本實施形態因含上述之可低溫燒結的燒結助劑，即使係含 CaSr-ZrTi-Mn 系材料之胚晶片，較佳者亦可於 1250℃ 以下，更佳者 1230℃ 以下之低溫煅燒。以此，可防煅燒爐之損傷，可有效抑制維護、管控成本，以至於能源成本，並防止龜裂之產生、介電常數之下降等缺失。煅燒溫度之下限係以 950℃ 左右為佳，1000℃ 左右更佳。

此外之煅燒條件，升溫速度以 50~500℃/小時為佳，200~300℃/小時更佳，溫度保持時間以 0.5~8 小時為佳，1~3 小時更佳，冷卻速度以 50~500℃/小時為佳，200~

300℃/小時更佳。煅燒環境係以還原性環境為佳，環境氣體以將例如 N₂ 與 H₂ 之混合氣體加濕使用為佳。

於還原性環境中煅燒時，以於煅燒後之燒結體(電容器元件本體)施以退火為佳。退火係為介電體層之再氧化的處理，藉此因可顯著延長 IR 壽命，可靠度提升。

退火環境中氧之分壓係 1×10^{-4} Pa 以上，尤以 $1 \times 10^{-4} \sim 10$ Pa 為佳。氧之分壓未達上述範圍則介電體層難以再氧化，超過上述範圍則內部電極層有氧化之傾向。

退火之際的保持溫度係 1200℃ 以下，500～1200℃ 尤佳。保持溫度未達上述範圍則介電體層之氧化不足故 IR 低，且 IR 壽命容易縮短。另一方面，保持溫度超過上述範圍則內部電極層氧化，不只電容降低，內部電極層與介電體基體反應，易有電容溫度特性之惡化、IR 低、IR 壽命短。退火亦可僅由升溫過程及降溫過程構成。亦即，可使溫度保持時間為零。此時，保持溫度與最高溫度同義。

此外之退火條件，溫度保持時間以 0～20 小時為佳，2～10 小時更佳，冷卻速度以 50～500℃/小時為佳，100～300℃/小時更佳。退火之環境氣體以用例如加濕之 N₂ 氣體為佳。

上述之去黏結劑處理、煅燒及退火中，為於 N₂ 氣體、混合氣體等加濕，可用例如加濕器等。此時，水溫以 5～75℃ 左右為佳。

去黏結劑處理、煅燒及退火可連續進行，亦可獨立進行。這些之連續進行時，以於去黏結劑處理後，不冷卻而

變更環境，繼續升溫至煨燒之際的保持溫度進行煨燒，其次冷卻，達退火之保持溫度時變更環境，進行退火為佳。另一方面，這些之獨立進行時，煨燒之際，以在 N_2 氣體或經加濕之 N_2 氣體環境下升溫至去黏結劑處理時之保持溫度後，變更環境繼續升溫為佳，以冷卻至退火時之保持溫度後，再變更為 N_2 氣體或經加濕之 N_2 氣體環境繼續冷卻為佳。退火之際，可於 N_2 氣體環境下升溫至保持溫度後變更環境，亦可退火全程在經加濕之 N_2 氣體環境下為之。

於如上得之電容器煨燒體，例如，施以滾磨、噴砂之端面拋光，將外部電極用糊印刷或轉印並煨燒，形成外部電極 4。外部電極用糊之煨燒條件係以例如，在加濕之氮氣與氫氣之混合氣體中， $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下 10 分鐘～1 小時左右為佳。並且，必要時於外部電極 4 之表面以鍍敷等形成被覆層(焊墊層)。

如此製造的本實施形態之陶瓷電容器 1，係以焊接等構裝於印刷基板上，用於各種電子機器。

以上已就本發明之實施形態作說明，本發明絕非僅限於如此之實施形態，在不脫離本發明主旨之範圍內當然可藉種種樣態實施。

例如，以本發明有關方法得之介電體陶瓷組合物，不只用於層積陶瓷電容器，亦可用於有介電體層之形成的其它電子元件。

其次舉本發明之比實施形態更具體化的實施例，更詳細說明本發明。唯本發明不僅限於這些實施例。

實施例 1介電體原料之調製

首先，作為製造主要成分原料之起始原料，準備平均粒徑 $0.4\mu\text{m}$ 之 SrCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 及 HfO_2 。

其次，稱取所準備之各起始原料，使最終組成為 $[(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{O}][(\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{0.05})\text{O}_2]$ 之原子比。

其次，相對於稱取之各起始原料合計 100 莫耳，添加 1 莫耳之 MnCO_3 ，0.5 莫耳之 Al_2O_3 ，以及 3 莫耳之第 1 玻璃組合物 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ (BCG)。更相對於稱取之各起始原料合計 100 重量%，添加特定重量%之第 2 玻璃組合物 B-Al-Zn-Si 系玻璃料，得預燒前粉體。

其次，預燒所得之預燒前粉體。預燒條件如下。升溫速度： $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，保持溫度： 1100°C ，溫度保持時間：2 小時，環境：空氣中。

其次，以氧化鋁輥將預燒得之材料粉碎成預燒完粉體，得該預燒完粉體構成之介電體原料(介電體陶瓷組合物原料(粉體))。

本實施例係如表 1，於各試樣變化 B-Al-Zn-Si 系玻璃料之平均粒徑及添加量。B-Al-Zn-Si 系玻璃料係用，25 重量% 之 B_2O_3 、25 重量% 之 ZnO 、25 重量% 之 SiO_2 、15 重量% 之 Al_2O_3 以及 10 重量% 之 Na_2O 所構成，軟化點 600°C 者。

而 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ 係 BaCO_3 、 CaCO_3 及 SiO_2 以球磨機濕式混合 16 小時，乾燥後以 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 在空氣中

煅燒，更以球磨機濕式粉碎 100 小時而製造。

其次，使用所得之介電體原料，就各試樣製作如下之圓盤狀樣本，及電容器樣本。

圓盤狀樣本之製作

首先，對於所得之介電體原料，添加黏結劑聚乙炔醇至可達 0.6 重量%，混合黏結劑及介電體原料使成顆粒狀。然後，稱取約 0.3 g 之該顆粒狀介電體原料，以 1.3 噸/cm^2 之壓力加壓，得直徑 12mm，厚度 0.7mm 之圓盤狀成形體。

其次，於所得之圓盤狀成形體施以去黏結劑處理、煅燒及退火，得直徑約 10mm 厚度約 0.5mm 之圓盤狀煅燒體。去黏結劑處理係以，升溫速度 $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，保持溫度 400°C ，保持時間 2 小時，空氣環境之條件施行。煅燒係以，升溫速度 $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，保持溫度：如表 1，保持時間 2 小時，冷卻速度 $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，加濕之 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合氣體環境(氧之分壓 10^{-12} Pa)之條件施行。退火係以，保持溫度 1100°C ，溫度保持時間 2 小時，冷卻速度 $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，加濕之 N_2 氣體環境(氧之分壓 10^{-2} Pa)之條件施行。而煅燒及退火之際，環境氣體之加濕係使用加濕器。

其次，於所得圓盤狀煅燒體之兩面塗布 In-Ga 合金，形成 $\phi 6 \text{ mm}$ 之電極，製作圓盤狀樣本。

電容器樣本之製作

以球磨機混合所得之介電體原料 100 重量份，丙烯醯樹脂 4.8 重量份，二氯甲烷 40 重量份，乙酸乙酯 20 重量份，礦油精 6 重量份以及丙酮 4 重量份糊化，得介電體層

用糊。

平均粒徑 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 之 Ni 粒子 100 重量份，有機載質(乙基纖維素 8 重量份溶解於丁卡必醇 92 重量份者) 40 重量份以及丁卡必醇 10 重量份以三輥機混練糊化，得內部電極層用糊。

平均粒徑 $0.5 \mu\text{m}$ 之 Cu 粒子 100 重量份，有機載質(乙基纖維素 8 重量份溶解於丁卡必醇 92 重量份者) 35 重量份以及丁卡必醇 7 重量份予以混練糊化，得外部電極用糊。

其次，用上述介電體層用糊於 PET 膜上形成厚度 $7 \mu\text{m}$ 之胚片，於其上以內部電極層用糊印刷後，將胚片自 PET 膜剝離。

其次，將這些胚片及保護用胚片(無內部電極層用糊之印刷者)層積、壓合得胚晶片。具有內部電極之薄片係以 5 層層積。

其次，將胚晶片切成特定大小，施行去黏結劑處理、煅燒及退火(皆以如同上述圓盤狀樣本的製作之際的條件)，得層積陶瓷煅燒體。

其次，層積陶瓷煅燒體之端面以噴砂拋光後，將外部電極用糊轉印於端面，在加濕之 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 環境中於 800°C 煅燒 10 分鐘形成外部電極，得第 1 圖之構造的層積陶瓷電容器樣本。如此得之各樣本之尺寸為 $3.2 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ ，夾於內部電極層之介電體層為 4 層，其厚度為 $4.9 \mu\text{m}$ ，內部電極層之厚度為 $0.2 \mu\text{m}$ 。

圓盤狀樣本及電容器樣本之評估

使用所得之圓盤狀樣本及電容器樣本，作陶瓷特性(燒結密度)、電特性(絕緣電阻 IR)之特性評估。並測定介電體粒子之平均結晶粒徑。結果如表 1。

陶瓷特性(燒結密度)係如下評估。從圓盤狀樣本之尺寸及質量算出。燒結密度較佳者係以 4.5 g/cm^3 以上為良好。而燒結密度之值係由使用圓盤狀樣本數 $n=10$ 個測定之值的平均值求出。

電特性(絕緣電阻 IR)係如下評估。對於電容器樣本，使用絕緣電阻計(ADVANTEST 公司製 R8340A)，測定於 25°C 以 DC 50 V 施加於電容器樣本 60 秒後之絕緣電阻 IR(單位為 Ω)。絕緣電阻 IR 較佳者係以 $1 \times 10^{11} \Omega$ 以上為良好。絕緣電阻 IR 之值係由使用圓盤狀樣本數 $n=10$ 個測定之值的平均值求出。結果如表 1。

構成介電體層之介電體粒子(晶粒)之平均結晶粒徑係用電容器樣本之 SEM 照片以細繩法算出。本實施例中，介電體粒子之形狀方便上係假定為球狀算出粒徑。具體而言係首先，使用呈示介電體層之微細構造的 SEM 照片，於該 SEM 照片上畫出任意直線，求出該線與鄰接的介電體粒子相互之間存在的粒界之交叉點(交點)數。其次，從求出之交點數計算每單位長度之與粒界的交點數 PL。其次，利用所得之 PL 值，算出細繩長度 L3。細繩法長度 L3 係以 $1/PL$ 求出。其次，於所得之 L3 值乘以 1.5，由 $L3 \times 1.5$ 算出介電體粒子之平均結晶粒徑。所用的 SEM 照片之視野為 $23\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ ，每一樣本用 5~6 張照片，算出各粒徑，以

這些之平均值為平均結晶粒徑。結果如表 1。

表 1 的絕緣電阻 IR 之數值中，「 $m \times 10^n$ 」意指「 $m \times 10^n$ 」。

表 1

試樣編號	第2玻璃組合物		煅燒溫度 ℃	燒結密度 g/cm ³	絕緣電阻IR Ω	結晶粒徑 μm
	添加量 重量%	平均粒徑 μm				
1	0	-	1245	4.0	3×10^8	-
2	0	-	1290	4.5	8×10^{11}	1.8
3	0	-	1340	4.7	2×10^{13}	2.1
4	0.1	1.5	125	4.6	3×10^{12}	0.7
5	0.2	1.5	1245	4.6	5×10^{12}	0.6
6	1	1.5	1245	4.7	1×10^{13}	0.6
7	10	1.5	1245	4.8	8×10^{13}	0.7
8	11	1.5	1245	4.6	1×10^{13}	1.5
9	1	1.5	1210	4.6	5×10^{12}	0.6
10	0.1	2	1245	4.3	4×10^8	-
11	10	2	1245	4.7	5×10^{13}	1.8
12	10	0.8	970	4.6	1×10^{13}	0.5

由表 1 可知以下。如試樣 1，燒結助劑不含第 2 玻璃組合物，則於 1250℃ 以下之低溫煅燒時不得充分之燒結密度，絕緣電阻低。試樣 1 之絕緣電阻欄的「-」表示燒結密度過低無法緻密化，無法測定絕緣電阻。

如試樣 2、3，不含第 2 玻璃組合物之狀態下為得充分之燒結密度，將煅燒溫度提升到超過 1250℃ 時雖可獲絕緣電阻，但內部電極之線性惡化，且介電體粒子之平均結晶粒徑變得過大無法薄層化，結果無法高電容化。

如試樣 8，第 2 玻璃組合物之添加量過多，則以低溫煅燒時雖可得充分之燒結密度並可獲絕緣電阻，但介電體

粒子之平均結晶粒徑變得過大無法薄層化，結果無法高電容化。

如試樣 10，所用之第 2 玻璃組合物的平均粒徑過大，則以低溫煅燒時不得充分之燒結密度。試樣 10 之絕緣電阻欄的「-」與試樣 1 者同。

相對於此，如試樣 4~7、9、11、12，以恰當量之恰當平均粒徑的第 2 玻璃組合物添加，即使於低溫煅燒亦可得充分之燒結密度，介電體粒子之平均結晶粒徑亦微細化，並得充分之絕緣電阻。

實施例 2

B-Al-Zn-Si 系玻璃料係用不含 Na_2O ，而由 25 重量% 之 B_2O_3 ，25 重量% 之 ZnO ，25 重量% 之 SiO_2 以及 25 重量% 之 Al_2O_3 構成，軟化點 650°C 者以外，如同實施例 1 之試樣 6，製作圓盤狀樣本及電容器樣本，同樣作評估(試樣 13)。結果如表 2。

表2

試樣編號	第2玻璃組合物			煅燒溫度 $^\circ\text{C}$	燒結密度 g/cm^3	絕緣電阻IR Ω	結晶粒徑 μm
	添加量 重量%	平均粒徑 μm	Na_2O 重量%				
6	1	1.5	10	1245	4.7	1×10^{13}	0.6
13	1	1.5	0	1245	4.7	4×10^{13}	0.6

如表 2 可以確認，即使第 2 玻璃組合物係用不含 Na_2O 之 B-Al-Zn-Si 系玻璃料，如同試樣 6 者，以低溫煅燒燒結密度亦不大幅下降，而介電體粒子之平均結晶粒徑恰當，可得良好之絕緣電阻。

實施例 3

B-Al-Zn-Si 系玻璃料係用 35 重量% 之 B_2O_3 ，10 重量% 之 ZnO ，35 重量% 之 SiO_2 ，5 重量% 之 Al_2O_3 以及 5 重量% 之 Na_2O 構成，軟化點 $610^{\circ}C$ 者以外，如同實施例 1 之試樣 6，製作圓盤狀樣本及電容器樣本，同樣作評估。結果，確認可得相同結果。而本實施例係，玻璃料之組成在本發明之較佳範圍內者之一例。

參考例 1

B-Al-Zn-Si 系玻璃料係用 10 重量% 之 B_2O_3 ，70 重量% 之 ZnO ，2 重量% 之 SiO_2 ，5 重量% 之 Al_2O_3 以及 13 重量% 之 Na_2O 構成，軟化點 $630^{\circ}C$ 者以外，如同實施例 1 之試樣 6，製作圓盤狀樣本及電容器樣本，同樣作評估。結果，可確認燒結性有惡化之傾向。而本實施例係，玻璃料之組成在本發明之較佳範圍以外者之一例。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明之一實施形態有關的層積陶瓷電容器之剖視圖。

【主要元件符號說明】

- 1 層積陶瓷電容器
- 2 介電體層
- 3 內部電極層
- 4 外部電極
- 10 (電容器)元件本體

五、中文發明摘要：

具有組成式 $[(Ca_x Sr_{1-x})O]_m [(Ti_y Zr_{1-y-z} Hf_z)O_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 係 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁以及燒結助劑的介電體陶瓷組合物之製造方法，其特徵為使用含有以 SiO_2 為主要成分，更含 MO (其中 M 係 Ba 、 Ca 、 Sr 及 Mg 之至少 1 種) 之第 1 玻璃組合物，以及含 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 及 SiO_2 而構成，平均粒徑 $1.5\mu m$ 以下之第 2 玻璃組合物的燒結助劑，製造介電體陶瓷組合物。根據本發明可以提供，於低溫煅燒亦無損於各種電特性，可得緻密化之介電體陶瓷組合物的介電體陶瓷組合物之製造方法。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種介電體陶瓷組合物之製造方法，係具有組成式 $[(Ca_x Sr_{1-x})O]_m [(Ti_y Zr_{1-y-z} Hf_z)O_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 為 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁以及燒結助劑的介電體陶瓷組合物之製造方法，其特徵為使用具有

以 SiO_2 為主要成分，更含 MO (其中 M 係 Ba 、 Ca 、 Sr 及 Mg 之至少 1 種) 的第 1 玻璃組合物，以及

含 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 及 SiO_2 而構成，平均粒徑 $1.5\mu m$ 以下之第 2 玻璃組合物的燒結助劑，製造介電體陶瓷組合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷組合物之製造方法，其中上述第 2 玻璃組合物更含有 Na_2O 。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的介電體陶瓷組合物之製造方法，其中上述第 2 玻璃組合物含有 10~35 重量%之 B_2O_3 、5~25 重量%之 Al_2O_3 、10~60 重量%之 ZnO 、0~15 重量%之 Na_2O 以及 5~35 重量%之 SiO_2 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的介電體陶瓷組合物之製造方法，其中使用具有

相對於介電體氧化物 100 莫耳的 0.5~15 莫耳之第 1 玻璃組合物，以及

相對於介電體氧化物 100 重量%的 0.1~10 重量%之第 2 玻璃組合物之燒結助劑。

5. 一種介電體陶瓷組合物之製造方法，係具有組成式 $[(Ca_x Sr_{1-x})O]_m [(Ti_y Zr_{1-y-z} Hf_z)O_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 為 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁以及燒結助劑的介電體陶瓷組合物之製造方法，其特徵為使用具有

以 SiO_2 為主要成分，並含 MO (其中 M 係 Ba 、 Ca 、 Sr 及 Mg 之至少 1 種) 的第 1 玻璃組合物，以及含 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 及 SiO_2 而構成，平均粒徑 $1.5\mu m$ 以下之第 2 玻璃組合物的燒結助劑，並具有

至少將第 2 玻璃組合物，與為得介電體氧化物而準備之起始原料混合，準備反應前原料之步驟，以及

使準備之反應前原料反應，得含反應完原料的介電體陶瓷組合物原料之步驟。

6. 如申請專利範圍第 1、2、5 中任一項所述的介電體陶瓷組合物之製造方法，其中製造

具有組成式 $[(Ca_x Sr_{1-x})O]_m [(Ti_y Zr_{1-y-z} Hf_z)O_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x 、 y 、 z 、 m 為 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁以及含第 1 玻璃組合物及第 2 玻璃組合物之燒結助劑，

相對於介電體氧化物 100 莫耳含有換算成 MnO 為 0.2～5 莫耳之氧化錳，換算成 Al_2O_3 為 0.1～10 莫耳之氧化鋁，以及 0.5～15 莫耳之第 1 玻璃組合物，

相對於介電體氧化物 100 重量%含有 0.1~10 重量% 的第 2 玻璃組合物之介電體陶瓷組合物。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的介電體陶瓷組合物之製造方法，其中介電體陶瓷組合物更含有相對於介電體氧化物 100 莫耳，換算成 V_2O_5 為 0~2.5 莫耳(除 0 莫耳以外)之氧化釩。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述的介電體陶瓷組合物之製造方法，其中介電體陶瓷組合物更含有相對於介電體氧化物 100 莫耳，換算成稀土元素為 0.02~1.5 莫耳之稀土元素氧化物。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述的介電體陶瓷組合物之製造方法，其中介電體陶瓷組合物更含有相對於介電體氧化物 100 莫耳，換算成 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 為 0.02~1.5 莫耳的該 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中至少其 1 之氧化物。

10. 如申請專利範圍第 1、2、5 中任一項所述的介電體陶瓷組合物之製造方法，其中於 1250°C 以下之煅燒溫度製造介電體陶瓷組合物。

11. 一種介電體陶瓷組合物之製造方法，係

具有組成式 $[(Ca_x Sr_{1-x})O]_m [(Ti_y Zr_{1-y-z} Hf_z)O_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x、y、z、m 係 $0.5 \leq x \leq 1.0$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.20$ ， $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁，氧化釩，稀土元素氧化物，Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物以及燒結助劑，

相對於上述介電體氧化物 100 莫耳，含有換算成 MnO 為 0.2~5 莫耳之氧化錳，換算成 Al_2O_3 為 0.1~10 莫耳之氧化鋁，換算成 V_2O_5 為 0~2.5 莫耳(除 0 莫耳以外)之氧化釩，換算成稀土元素為 0.02~1.5 莫耳之稀土元素氧化物，換算成 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 為 0.02~1.5 莫耳的該 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物之介電體陶瓷組合物之製造方法，其特徵為使用具有

以 SiO_2 為主要成分，並含 MO (其中 M 係 Ba、Ca、Sr 及 Mg 之至少 1 種)，相對於介電體氧化物 100 莫耳 0.5~15 莫耳之第 1 玻璃組合物，以及

含 10~35 重量%之 B_2O_3 、5~25 重量%之 Al_2O_3 、10~60 重量%之 ZnO 、0~15 重量%之 Na_2O 以及 5~35 重量%之 SiO_2 而構成，平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ 以下，相對於介電體氧化物 100 重量% 0.1~10 重量%之第 2 玻璃組合物的燒結助劑，並具有

至少將第 2 玻璃組合物，與為得介電體氧化物而準備之起始原料混合，準備反應前原料之步驟，

使準備之反應前原料反應，得含反應完原料的介電體陶瓷組合物原料之步驟，以及

將所得之介電體陶瓷組合物原料於 1250°C 以下之煅燒溫度煅燒，製造介電體陶瓷組合物之步驟。

12. 一種介電體陶瓷組合物，係

具有組成式 $[(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m[(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y-z}\text{Hf}_z)\text{O}_2]$ 所示，該式中表組成莫耳比之記號 x、y、z、m 係

$0.5 \leq x \leq 1.0$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0 < z \leq 0.20$, $0.90 \leq m \leq 1.04$ 之介電體氧化物，氧化錳，氧化鋁，氧化鈮，稀土元素氧化物，Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物以及燒結助劑，

相對於上述介電體氧化物 100 莫耳，具有
 換算成 MnO 為 0.2~5 莫耳之氧化錳，
 換算成 Al_2O_3 為 0.1~10 莫耳之氧化鋁，
 換算成 V_2O_5 為 0~2.5 莫耳(除 0 莫耳以外)之氧化鈮，
 換算成稀土元素為 0.02~1.5 莫耳之稀土元素氧化物，

換算成 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 為 0.02~1.5 莫耳的該 Nb、Mo、Ta、W 及 Mg 中之至少其 1 的氧化物之介電體陶瓷組合物，其特徵為係使用具有

以 SiO_2 為主要成分，更含 MO (其中 M 係 Ba、Ca、Sr 及 Mg 之至少 1 種) 之第 1 玻璃組合物，以及

含 B_2O_3 、 Al_2O_3 、ZnO 以及之 SiO_2 而構成，平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ 以下之第 2 玻璃組合物的燒結助劑所製造，而具有平均結晶粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 以下之介電體粒子。

13. 如申請專利範圍第 12 的項所述介電體陶瓷組合物，其中上述第 2 玻璃組合物更含 Na_2O 。

14. 如申請專利範圍第 12 項所述的介電體陶瓷組合物，其中上述第 2 玻璃組合物含 10~35 重量%之 B_2O_3 、5~25 重量%之 Al_2O_3 、10~60 重量%之 ZnO、0~15 重量%之 Na_2O 以及 5~35 重量%之 SiO_2 。

15. 如申請專利範圍第 12 項所述的介電體陶瓷組合物，其中使用具有

相對於介電體氧化物 100 莫耳 0.5~15 莫耳之第 1 玻璃組合物，以及

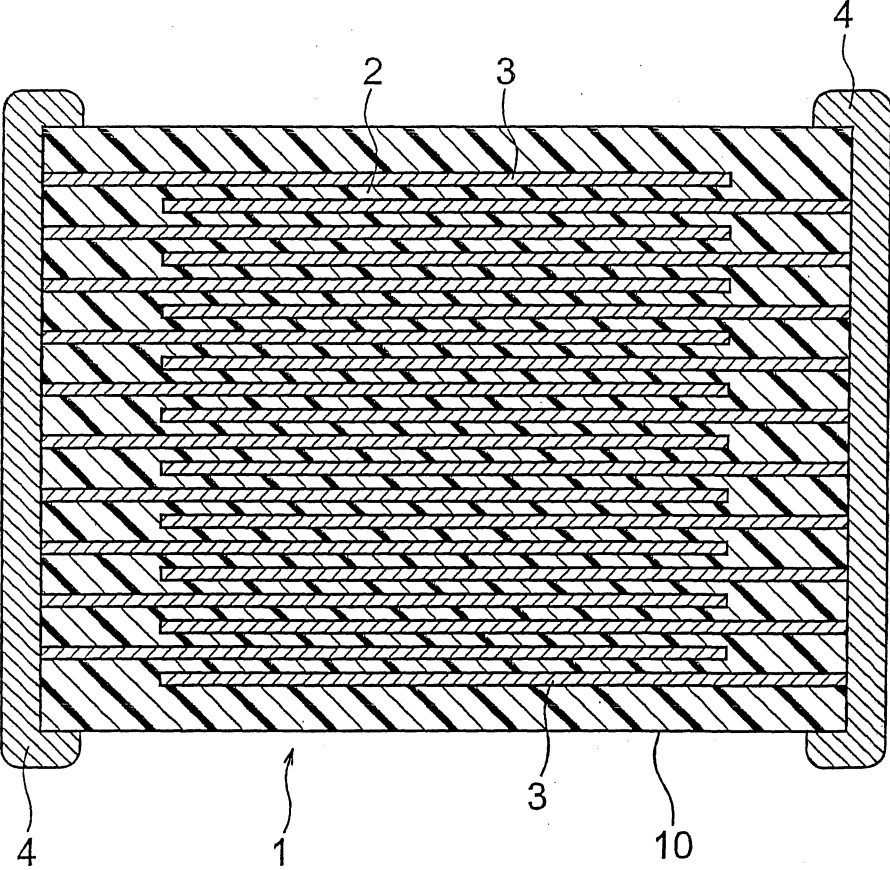
相對於介電體氧化物 100 重量% 0.1~10 莫耳之第 2 玻璃組合物的燒結助劑。

16. 如申請專利範圍第 12 項所述的介電體陶瓷組合物，其中係以 1250℃ 以下之煅燒溫度製造。

17. 一種電子元件之製造方法，係具有介電體陶瓷組合物構成之介電體層，以及以卑金屬為主要成分之內部電極層的電子元件之製造方法，其特徵為

介電體陶瓷組合物係由如申請專利範圍第 1、2、5 項中任一項所述之方法所製造。

18. 一種電子元件，係具有介電體陶瓷組合物構成之介電體層，以及含卑金屬之內部電極層的電子元件，其特徵為介電體陶瓷組合物係如申請專利範圍第 12 項所述的介電體陶瓷組合物。



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 層積陶瓷電容器
- 2 介電體層
- 3 內部電極層
- 4 外部電極
- 10 (電容器)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