



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107799307 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201710795227.3

(22) 申请日 2017.09.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107799307 A

(43) 申请公布日 2018.03.13

(30) 优先权数据
2016-174102 2016.09.06 JP

(73) 专利权人 太阳诱电株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 千辉纪之

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int.Cl.

H01G 4/30 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105280377 A, 2016.01.27

CN 1500281 A, 2004.05.26

JP 2010073723 A, 2010.04.02

CN 102222561 A, 2011.10.19

审查员 宋伟峰

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

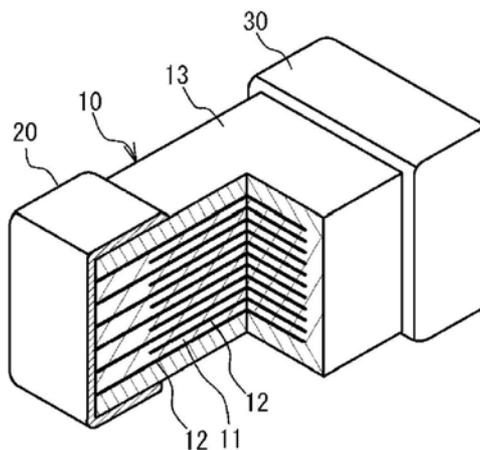
(54) 发明名称

多层陶瓷电容器和多层陶瓷电容器的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种多层陶瓷电容器,其包括:多层结构,其中多个陶瓷电介质层中的每一层和多个包括陶瓷共用材料的内部电极层中的每一层交替层叠,其中包括在陶瓷电介质层中并与内部电极层接触的陶瓷晶粒中的Mg浓度小于共用材料中的Mg浓度。

100



1. 一种多层陶瓷电容器,其包括:
多层结构,其中多个陶瓷电介质层中的每一层和多个包括陶瓷共用材料的内部电极层中的每一层交替层叠,
其中包括在所述陶瓷电介质层中并与所述内部电极层接触的陶瓷晶粒中的Mg浓度小于所述共用材料中的Mg浓度,
其中所述共用材料包括Mo,
其中所述共用材料中的Mo浓度小于所述陶瓷电介质层的陶瓷晶粒中的Mo浓度。
2. 根据权利要求1所述的多层陶瓷电容器,其中在所述陶瓷电介质层中在所述多层结构的层叠方向上的陶瓷晶粒的数目为1个或2个的区域中,所述陶瓷晶粒是在所述层叠方向上的陶瓷晶粒中的任一个。
3. 根据权利要求1所述的多层陶瓷电容器,其中:
所述陶瓷电介质层包括3个或更多个在所述陶瓷电介质层的层叠方向上连续延续的陶瓷晶粒,并且
在不与所述内部电极层接触的陶瓷晶粒中的Mg浓度小于与所述内部电极层接触的陶瓷晶粒中的Mg浓度。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的多层陶瓷电容器,其中所述陶瓷晶粒和所述共用材料的主要组分是钛酸钡。
5. 根据权利要求1-3中任一项所述的多层陶瓷电容器,其中所述内部电极层的主要组分是Ni。
6. 一种制造多层陶瓷电容器的方法,其包括:
形成包括陶瓷颗粒的生片;
通过将所述生片和包括陶瓷共用材料的用于形成内部电极的导电浆料交替层叠而形成多层结构;和
焙烧所述多层结构,
其中所述生片中相对于所述陶瓷颗粒的主要组分陶瓷的Mg原子浓度小于所述用于形成内部电极的导电浆料的共用材料中相对于主要组分陶瓷的Mg原子浓度,
其中所述共用材料包括Mo,
其中所述生片中相对于所述陶瓷颗粒的主要组分陶瓷的Mo原子浓度大于所述共用材料中相对于主要组分陶瓷的Mo原子浓度。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中:
在焙烧之前所述生片不包括Mg;并且
在焙烧之前所述用于形成内部电极的导电浆料包括Mg。
8. 根据权利要求6或7所述的方法,其中所述用于形成内部电极的导电浆料的共用材料的一部分在焙烧过程中扩散于所述生片。
9. 根据权利要求6或7所述的方法,其中所述生片和所述共用材料的主要组分是钛酸钡。
10. 根据权利要求6或7所述的方法,其中所述用于形成内部电极的导电浆料的主要组分是Ni。

多层陶瓷电容器和多层陶瓷电容器的制造方法

技术领域

[0001] 本发明的某方面涉及多层陶瓷电容器和多层陶瓷电容器的制造方法。

背景技术

[0002] 最近,例如智能电话或移动电话的电子装置的尺寸正在变小。因此,电子装置上安装电子组件的尺寸在迅速变小。例如,在多层陶瓷电容器代表的芯片型多层陶瓷电子组件领域,尽管性能得以保证,但陶瓷层和内部电极的厚度减小,以降低芯片的大小。

[0003] 通常,作为共用材料(co-material)使用的陶瓷晶粒(ceramic grain)的组成与电介质层相同(例如,参见日本专利申请公开第2010-103198号、第2014-067775号和第2014-236214号)。

发明内容

[0004] 为了增大多层陶瓷电容器的电容,降低陶瓷层的厚度和增大陶瓷层材料的介电常数是有效的。为了降低陶瓷层的厚度,减小材料的直径大小是有效的。但是,由于尺寸效应,减小大小导致介电常数降低。为了解决该问题,有许多项涉及电介质体组成和精细结构控制的发明。作为掺杂剂的例子,已知有Mg(镁)。已知通过形成核壳结构导致例如使电容(介电常数)平滑于温度特性的功能。但是,该形成工艺可能导致在室温下介电常数降低。当通过另一元素控制温度特性的平滑或者核壳结构易于通过焙烧温度的温度增加速率而保持时,通过降低Mg的掺杂量或者从不掺杂Mg而得到高的介电常数。

[0005] 另一方面,当降低内部电极的厚度时,有可能增加多层的层数,并增大电容。但是,如果简单地降低厚度,可能无法保持高的连续性模量(continuity modulus)。而且,由于连续性模量降低,电容可能降低。由于层叠方向上的膨胀导致的陶瓷层的缺陷,可靠性可能降低。因此,存在如下问题:当降低厚度时,连续性模量可能降低。特别地,出于高介电常数目的的不包括Mg的材料导致内部电极的连续性模量降低。

[0006] 本发明的一目的是提供能够实现电介质层的高介电常数和内部电极层的高连续性模量的多层陶瓷电容器和多层陶瓷电容器的制造方法。

[0007] 根据本发明一方面,提供一种多层陶瓷电容器,其包括:多层结构,其中多个陶瓷电介质层中的每一层和多个包括陶瓷共用材料的内部电极层中的每一层交替层叠,其中包括在陶瓷电介质层中并与内部电极层接触的陶瓷晶粒中的Mg浓度小于共用材料中的Mg浓度。

[0008] 根据本发明另一方面,提供一种多层陶瓷电容器的制造方法,其包括:形成包括陶瓷颗粒的生片(green sheet);通过将生片与包括陶瓷共用材料的用于形成内部电极的导电浆料交替层叠而形成多层结构;和将多层结构焙烧,其中生片中相对于陶瓷颗粒的主要组分陶瓷的Mg原子浓度小于用于形成内部电极的导电浆料的共用材料中相对于主要组分陶瓷的Mg原子浓度。

附图说明

- [0009] 图1示出多层陶瓷电容器的局部透视图；
[0010] 图2示出连续性模量；
[0011] 图3A和图3B示出陶瓷晶粒的数量；
[0012] 图4示出多层陶瓷电容器的制造方法流程；且
[0013] 图5示出测量值。

具体实施方式

[0014] 参考附图给出对实施方式的说明。

[0015] [实施方式]

[0016] 现将给出对多层陶瓷电容器的说明。图1示出多层陶瓷电容器100的局部透视图。如图1所示，多层陶瓷电容器100包括具有长方体形状的多层芯片10和一对彼此面对的分别设置在多层芯片10的两个边缘面的外部电极20和30。

[0017] 多层芯片10具有设计成具有交替层叠的电介质层11和内部电极层12的结构。电介质层11包括充当电介质材料的陶瓷材料。内部电极层12的端部边缘交替地暴露于多层芯片10的第一端面和多层芯片10不同于第一端面的第二端面。在该实施方式中，第一面面向第二面。外部电极20设置在第一端面上。外部电极30设置在第二端面上。因此，内部电极层12交替地导向外部电极20和外部电极30。因此，多层陶瓷电容器100具有如下结构：其中层叠有多个电介质层11，每两个电介质层11夹着内部电极层12。在多层芯片10中，在电介质层11和内部电极层12的层叠方向（下文称作层叠方向）上的两个端面被覆盖层13覆盖。例如，覆盖层13的主要组分与电介质层11相同。

[0018] 例如，多层陶瓷电容器100可以为长度0.2mm、宽度0.1mm且高度0.3mm。多层陶瓷电容器100可以为长度0.6mm、宽度0.3mm且高度0.3mm。多层陶瓷电容器100可以为长度1.0mm、宽度0.5mm且高度0.5mm。多层陶瓷电容器100可以为长度3.2mm、宽度1.6mm且高度1.6mm。多层陶瓷电容器100可以为长度4.5mm、宽度3.2mm且高度2.5mm。但是，多层陶瓷电容器100的大小不受限定。

[0019] 内部电极层12以及外部电极20和30的主要组分是例如镍(Ni)、铜(Cu)、锡(Sn)等的基底金属。外部电极20和30以及内部电极层12可以由例如铂(Pt)、钯(Pd)、银(Ag)、金(Au)或其合金的贵金属制成。

[0020] 电介质层11主要由具有钙钛矿结构的 ABO_3 （通式）组成。钙钛矿结构包括具有非化学计量组成的 $ABO_{3-\alpha}$ 。例如，陶瓷材料是，例如， $BaTiO_3$ （钛酸钡）、 $CaZrO_3$ （锆酸钙）、 $CaTiO_3$ （钛酸钙）、 $SrTiO_3$ （钛酸锶）、具有钙钛矿结构的 $Ba_{1-x-y}Ca_xSr_yTi_{1-z}Zr_zO_3$ （ $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ ）。

[0021] 为了增大多层陶瓷电容器100的电容，降低电介质层11的厚度和增大电介质层11的材料的介电常数是有效的。为了降低电介质层11的厚度，减小材料的直径大小是有效的。但是，由于尺寸效应，减小大小导致介电常数降低。为了解决该问题，有许多项涉及电介质体组成和精细结构控制的发明。作为掺杂剂的例子，已知有Mg（镁）。已知通过形成核壳结构导致例如使电容（介电常数）平滑于温度特性的功能。但是，该形成工艺可能导致在室温下介电常数降低。当通过另一元素控制温度特性的平滑或者核壳结构易于通过焙烧温度的温

度增加速率而保持时,通过降低Mg的掺杂量或者从不掺杂Mg而得到高的介电常数。

[0022] 另一方面,当降低内部电极层12的厚度时,有可能增加多层的层数,并增大电容。但是,如果简单地降低厚度,可能无法保持高的连续性模量。而且,由于连续性模量降低,电容可能降低。由于层叠方向上的膨胀导致的陶瓷层的缺陷,可靠性可能降低。因此,即使降低厚度也可以保持高的连续性模量是优选的。具体地,将不包括Mg并充当共用材料的陶瓷材料掺杂到内部电极层12中时,内部电极层12的连续性模量可能降低。这可能由以下原因导致。内部电极层12球形化(spheriodized),以使烧结进行时的表面能最小化。与电介质层11的主要组分陶瓷比较,内部电极层12的金属组分倾向于烧结。因此,当增加电介质层11的温度使得主要组分陶瓷烧结时,内部电极层12的金属组分过度烧结,金属组分得以球形化。在该情况下,当存在充当触发器(trigger)的缺陷时,内部电极层12因缺陷而破裂,连续性模量降低。

[0023] 图2示出连续性模量。如图2所示,在所观察的内部电极层12中长度为L0的区域中,测量金属部分的长度L1、L2、•••至Ln,并加和。将金属组分的比例 $\sum L_n/L_0$ 定义为层的连续性模量。

[0024] 在根据该实施方式的多层陶瓷电容器100中,包括在电介质层11中并与内部电极层12接触的陶瓷晶粒(结晶粒)的至少一个中的Mg的浓度小于包括在内部电极层12中的共用材料中的Mg的浓度。在此,陶瓷晶粒中的Mg浓度是基于如下假设的Mg浓度(atm%):陶瓷晶粒的主要组分陶瓷 ABO_{3-a} 的B位点的量为100atm%。共用材料中的Mg浓度是基于如下假设的Mg浓度(atm%):共用材料的主要组分陶瓷 ABO_{3-a} 的B位点的量为100atm%。例如,当主要组分陶瓷是钛酸钡时,这些浓度是基于钛酸钡的量为100atm%这一假设的Mg浓度(atm%)。当内部电极层12中多个共用材料彼此间隔时,包括在电介质层11中并与内部电介质层12接触的陶瓷晶粒(结晶粒)的Mg浓度小于内部电极层12中包括的共用材料中的至少一个中的Mg浓度。或者,当内部电极层12中多个共用材料彼此间隔时,共用材料中的Mg浓度可以是多个共用材料中的Mg浓度的平均值。

[0025] 如图3A所示,当在电介质层11和内部电极层12的层叠方向上电介质层11的至少一个区域中陶瓷晶粒14的数目为1或2时,电介质层11中该1或2个陶瓷晶粒14中的Mg浓度小于包括在内部电极层12中的共用材料15中的Mg浓度。在该情况下,可以抑制电介质层11中Mg的影响。而且,可以实现内部电极层12中Mg的作用。即,可以同时实现内部电极层12的高连续性模量和电介质层11的高介电常数。

[0026] 如图3B所示,当在电介质层11和内部电极层12的层叠方向上在电介质层11中在至少任意一位置连续延续的陶瓷晶粒14的数目为3或更多时,与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14之一中的Mg浓度小于内部电极层12中共用材料15的Mg浓度。而且,不与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14的一个或多个的Mg浓度小于与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14的Mg浓度。在该情况下,整个电介质层11中的Mg浓度得以降低。因此,可以抑制电介质层11中Mg的影响。而且,可以实现内部电极层12中Mg的作用。即,可以同时实现内部电极层12的高连续性模量和电介质层11的高介电常数。

[0027] 当内部电极层12的共用材料15中的Mg浓度过小时,内部电极层12可能未获得高的连续性模量。因此,优选地,内部电极层12的共用材料15中的Mg浓度具有下限。另一方面,当内部电极12的共用材料15中的Mg浓度过高时,内部电极层12中包括的金属的氧化物可能过

度扩散。因此,内部电极层12的寿命可能降低。因此,优选地,内部电极层12的共用材料15中的Mg浓度具有上限。具体地,优选内部电极层12的共用材料15中的Mg浓度为0.3atm%或更高,并且小于1.5atm%。更优选地,内部电极层12的共用材料15中的Mg浓度为0.3atm%或更高,并且小于1.0atm%。当内部电极层12中多个共用材料15彼此间隔时,包括在内部电介质层12中的共用材料15中的至少一个中的Mg浓度可以在上述范围以内。或者,多个共用材料15的Mg浓度的平均值可以在上述范围以内。

[0028] 当包括在电介质层11中并与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14中的Mg浓度过高时,电介质层可能未获得高的介电常数。因此,优选地,与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14中的至少一个中的Mg浓度具有上限。具体地,优选与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14中至少一个中的Mg浓度小于0.7atm%。更优选地,与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14中至少一个中的Mg浓度小于0.3atm%。或者,与内部电极层12接触的多个陶瓷晶粒14的Mg浓度的平均值可以小于0.7atm%,或者小于0.3atm%。

[0029] 通过将主要组分是构成电介质层11的陶瓷的原料粉末焙烧,形成电介质层11。在焙烧过程中,使原料粉末暴露于还原性气氛。因此,构成电介质层11的陶瓷中可能出现氧缺陷。当价态大于B位点的价态(4价)的Mo(钼)掺杂在电介质层11中时,Mo充当代替B位点的供体元素。因此,构成电介质层11的陶瓷的氧缺陷的产生得到抑制。因此,优选地,电介质层11的陶瓷晶粒中的至少一个包括Mo。在该情况中,电介质层11的寿命特性得以提高,并且电介质层11的可靠性得以提高。例如,优选地,基于电介质层11的主要组分陶瓷的Ti量为100atm%这一假设,电介质层11的陶瓷晶粒中的至少一个包括0.1atm%或更多的Mo。或者,电介质层11中包括的陶瓷晶粒的Mo浓度的平均值可以是0.1atm%或更高。

[0030] 另一方面,Mo可能降低内部电极层12的连续性模量。当降低内部电极层12的连续性模量的影响大于对电介质层11寿命特性提高的影响时,多层陶瓷电容器100的可靠性可能降低。优选地,内部电极层12的共用材料15中的Mo浓度小于电介质层11的陶瓷晶粒14的Mo浓度。例如,内部电极层12的共用材料15中的Mo浓度为0.1atm%或更低。优选地,内部电极层12的共用材料15不包括Mo。

[0031] 接下来,将给出对于多层陶瓷电容器100的制造方法的说明。图4示出多层陶瓷电容器100的制造方法。

[0032] [原料粉末的制备工艺]

[0033] 如图4所示,制备用于形成电介质层11的原料粉末。通常,A位点元素和B位点元素包括在BaTiO₃晶粒的烧结相的电介质层11中。BaTiO₃是具有钙钛矿结构的四方相化合物,并具有高介电常数。通常,通过使例如二氧化钛的钛材料与例如碳酸钡的钡材料反应合成钛酸钡,而得到BaTiO₃。可以使用各种方法作为构成电介质层11的陶瓷的合成方法。例如,可以使用固相法、溶胶-凝胶法、水热法等。实施方式可以使用这些方法中的任意者。

[0034] 根据目的,可以向陶瓷粉末中添加添加剂化合物。添加剂化合物可以是Mo、Mn(锰)、V(钒)、Cr(铬)或稀土金属元素(Y(钇)、Dy(镝)、Tm(铥)、Ho(钬)、Tb(铽)、Yb(镱)、Sm(钐)、Eu(铕)、Gd(钆)和Er(铒))的氧化物,或者Co(钴)、Ni(镍)、Li(锂)、B(硼)、Na(钠)、K(钾)和Si的氧化物,或者玻璃。

[0035] 在实施方式中,优选地,将构成电介质层11的陶瓷颗粒与包括添加剂的化合物混合,并在820℃至1150℃的温度范围内煅烧。接下来,将所得的陶瓷颗粒与添加剂湿混,干

燥,并粉碎。从而得到陶瓷粉末。例如,就降低电介质层11的厚度而言,优选地,所得的用于制造多层陶瓷电容器100的陶瓷颗粒的平均粒径是50nm至150nm。可以根据需要通过将所得的陶瓷粉末粉碎而对粒径进行调节。或者,可以通过将粉碎和分类结合,调节所得的陶瓷粉末的粒径。

[0036] [层叠工艺]

[0037] 接下来,将例如聚乙烯醇缩丁醛(PVB)树脂的粘合剂、例如乙醇或甲苯的有机溶剂和例如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的增塑剂加入到所得的陶瓷粉末中,并湿混。利用所得的浆料,通过例如模具涂布(die coater)法或刮刀法将厚度为0.8 μ m或更低的条形电介质生片涂覆在基底材料上,然后干燥。

[0038] 然后,通过利用丝网印刷或凹版印刷来印刷用于形成内部电极的导电浆料,在电介质生片的表面上提供内部电极层12的图案。导电浆料包括有机粘合剂。将多个图案交替地暴露于外部电极对。作为共用材料,将包括Mg的陶瓷颗粒加入到导电浆料中。陶瓷颗粒的主要组分不受限定。但是,优选地,陶瓷颗粒的主要组分与电介质层11相同。例如,将平均粒径为50nm或更低的BaTiO₃均匀分散。

[0039] 然后,将其上印刷有内部电极层图案的电介质生片冲压成预定大小,将预定数量(例如,100-500)冲压的电介质生片层叠,同时剥离基底材料,使得内部电极层12和电介质层11彼此交替,内部电极层12的端部边缘在电介质层的长度方向上交替地暴露于两个端面,从而交替地引导至不同极化的一对外部电极。将要成为覆盖层13的盖板层叠在层叠的生片上和层叠的生片下。将所得的坯块(compact)切割成预定的大小(例如,1.0mm \times 0.5mm)。在这之后,把将要成为外部电极20和30的导电浆料涂覆在经切割的多层结构的两个端面上,并干燥。由此,得到具有长方体形状的陶瓷多层结构。

[0040] [焙烧工艺]

[0041] 在250 $^{\circ}$ C至500 $^{\circ}$ C温度范围的N₂气氛中,将粘合剂从所得的陶瓷多层结构中除去。在这之后,在1100 $^{\circ}$ C至1300 $^{\circ}$ C温度范围内在还原性气氛中将所得的陶瓷多层结构焙烧10分钟至2小时。由此,电介质生片的各化合物得以烧结,并生长成晶粒。以这种方式,可以制造具有多层芯片10的多层陶瓷电容器100,上述多层芯片10具有多层结构,在该多层结构中烧结的电介质层11和烧结的内部电极层12交替层叠,并且在层叠方向上具有形成为多层芯片10最外层的覆盖层13。

[0042] 在焙烧工艺中,在用于形成内部电极的导电浆料烧结的过程中,一部分共用材料可以移动至电介质生片,且来自共用材料的Mg可以扩散到电介质生片中。因此,在焙烧工艺之后,内部电极层12的共用材料15中的Mg保持在共用材料15中。另一方面,在与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14中可以包括另外的Mg。

[0043] [再氧化工艺]

[0044] 之后,可以在600 $^{\circ}$ C至1000 $^{\circ}$ C的温度范围内在N₂气氛中进行再氧化工艺。

[0045] 在多层陶瓷电容器制造方法的另一实施方式中,可以将外部电极20和30与电介质层11分开焙烧。例如,在将其中层叠有多个电介质层11的多层结构焙烧之后,可以通过焙烧在两个端面上形成导电浆料,并且可以形成外部电极20和30。或者,可以通过溅射法在多层结构的两个端面上厚厚地形成外部电极。

[0046] 使用该制造方法,将包括Mg的共用材料加入到用于形成内部电极层的导电浆料

中,而不将Mg加入到用于形成电介质层11的电介质生片中。在该情况下,在焙烧工艺之后,包括在电介质层11中并与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14中的Mg浓度小于内部电极层12的共用材料15中的Mg浓度。或者,电介质生片的陶瓷颗粒中主要组分陶瓷的Mg浓度(atm%)可以小于用于形成内部电极的导电浆料的共用材料15的主要组分陶瓷中的Mg浓度。在该情况下,在焙烧工艺之后,包括在电介质层11中并与内部电极12接触的陶瓷晶粒14中的Mg浓度可以小于内部电极层12的共用材料15的Mg浓度。

[0047] 当在电介质层11和内部电极层12的层叠方向上电介质层11的陶瓷晶粒14的数目为1或2时,电介质层11中该1或2个陶瓷晶粒14中的Mg浓度可以小于包括在内部电极层12中的共用材料15中的Mg浓度。当在电介质层11和内部电极层12的层叠方向上连续延续的陶瓷晶粒14的数目为3或更多时,与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14的一个或多个中的Mg浓度可以小于内部电极层12中包括的共用材料15的Mg浓度。而且,不与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14的一个或多个中的Mg浓度可以小于与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14的Mg浓度。在该情况下,可以抑制电介质层11中Mg的影响,并实现内部电极层12中Mg的作用。即,可以同时实现内部电极层12的高连续性模量和电介质层11的高介电常数。

[0048] 当不将作为共用材料的Mo加入用于形成内部电极的导电浆料中,但将Mo加入用于形成电介质层11的电介质生片中时,电介质层11的寿命特性得以提高,电介质层11的可靠性得以提高,并且内部电极层12的高连续性模量得以保持。或者,相对于电介质生片陶瓷颗粒的主要组分陶瓷的Mo浓度(atm%)可以大于用于形成内部电极的导电浆料中相对于共用材料的主要组分陶瓷的Mo浓度(atm%)。

[0049] [实施例]

[0050] 制备根据实施方式的多层陶瓷电容器,并测量特性。

[0051] [实施例1-10]

[0052] [制备电介质材料]

[0053] 对 Ho_2O_3 、 MnCO_3 、 V_2O_5 和 SiO_2 进行称重,使得基于钛酸钡粉末(平均粒径为 $0.15\mu\text{m}$)的Ti量为100atm%这一假设,Ho浓度为0.4atm%,Mn浓度为0.2atm%,V浓度为0.1atm%,Si浓度为0.6atm%。通过球磨将材料充分湿混,并粉碎。由此,得到电介质材料。在实施例1-10中,电介质材料中不加入Mg。在实施例2、4、7和8中,电介质材料中加入 MoO_3 ,使得Mo浓度为0.2atm%。在实施例6中,电介质材料中加入 MoO_3 ,使得Mo浓度为0.1atm%。在实施例9中,电介质材料中加入 MoO_3 ,使得Mo浓度为0.3atm%。在实施例1、3、5和10中,电介质材料中不加入Mo。

[0054] [制备用于形成内部电极的导电浆料]

[0055] 对 Ho_2O_3 、 MnCO_3 、 V_2O_5 和 SiO_2 进行称重,使得基于钛酸钡粉末(平均粒径为 $0.05\mu\text{m}$)的Ti量为100atm%这一假设,Ho浓度为0.5atm%,Mn浓度为0.1atm%,V浓度为0.1atm%,Si浓度为0.2atm%。通过球磨将材料充分湿混,并粉碎。由此,得到共用材料。在实施例1-4、6、8和9中,共用材料中加入MgO,使得Mg浓度为0.7atm%。将所得的材料湿混,并粉碎。在实施例3和4中,除MgO以外,共用材料中还加入 MoO_3 ,使得Mo浓度为0.1atm%。将所得的材料湿混,并粉碎。在实施8中,除MgO以外,共用材料中还加入 MoO_3 ,使得Mo浓度为0.05atm%。将所得的材料湿混,并粉碎。在实施例5和7中,共用材料中加入MgO,使得Mg浓度为0.3atm%。将所得的材料湿混,并粉碎。在实施例10中,共用材料中加入MgO,使得Mg浓度为1.0atm%。将所

得的材料湿混,并粉碎。

[0056] 接下来,将20重量份所得的共用材料加入到100重量份直径为 $0.2\mu\text{m}$ 的Ni金属粉末中。而且,加入乙基纤维素和 α 松油醇。通过三个辊将所得的材料捏合。得到用于形成内部电极的导电浆料。

[0057] [制备多层陶瓷电容器]

[0058] 将充当有机粘合剂的丁缩醛和充当溶剂的甲苯和乙醇加入到电介质材料中。通过刮片法形成 $1.2\mu\text{m}$ 的电介质生片。将用于形成内部电极的导电浆料丝网印刷在所得的电介质生片上。层叠250数量的其上具有用于形成内部电极的导电浆料的生片。将厚度为 $30\mu\text{m}$ 的盖板层叠在所层叠的生片的下表面和上表面上。在这之后,通过热压接合,得到多层结构。将所得的多层结构切割成预定的形状。通过浸渍法(dip method)在所得的多层结构上形成Ni外部电极。在 N_2 气氛中除去粘合剂之后,将所得的多层结构在还原性气氛中(O_2 分压: 10^{-5} 至 10^{-8}atm)在 1250°C 下焙烧。形成烧结的多层结构。长度为 0.6mm 。宽度为 0.3mm 。高度为 0.3mm 。在 800°C 下在 N_2 气氛中将烧结的多层结构再氧化。在这之后,通过镀覆将金属Cu、Ni和Sn涂覆在外部电极端的表面上。而且,形成多层陶瓷电容器。焙烧之后,内部电极层12的厚度为 $1.0\mu\text{m}$ 。

[0059] [比较例1-6]

[0060] 在比较例1中,电介质材料中既不加入Mg,也不加入Mo。共用材料中既不加入Mg,也不加入Mo。在比较例2中,电介质材料中加入 MoO_3 ,使得Mo浓度为 $0.2\text{atm}\%$,且电介质材料中不加入Mg。共用材料中既不加入Mg,也不加入Mo。在比较例3中,电介质材料中加入 MgO ,使得电介质材料中的Mg浓度为 $0.7\text{atm}\%$,且共用材料中加入 MgO ,使得共用材料中的Mg浓度为 $0.7\text{atm}\%$ 。电介质材料中和共用材料中均不加入Mo。在比较例4中,电介质材料中加入 MgO ,使得电介质材料中的Mg浓度为 $0.7\text{atm}\%$,且电介质材料中加入 MoO_3 ,使得电介质材料中的Mo浓度为 $0.2\text{atm}\%$ 。共用材料中加入 MgO ,使得共用材料中Mg浓度为 $0.7\text{atm}\%$ 。共用材料中不加入Mo。在比较例5中,电介质材料中既不加入Mg,也不加入Mo。共用材料中加入 MgO ,使得共用材料中Mg浓度为 $1.5\text{atm}\%$ 。共用材料中不加入Mo。在比较例6中,电介质材料中加入 MoO_3 ,使得电介质材料中Mo浓度为 $0.2\text{atm}\%$ 。电介质材料中不加入Mg。共用材料中加入 MgO ,使得共用材料中Mg浓度为 $1.5\text{atm}\%$ 。共用材料中不加入Mo。比较例1-6中其他条件与实施例1-10相同。

[0061] [分析]

[0062] 测量多层陶瓷电容器的电容获得率和HALT(高加速寿命测试)缺陷率。

[0063] [电容获得率]

[0064] 通过LCR测量计测量电容。将测量值与设计值相比较,上述设计值根据电介质材料的介电常数(通过预先仅由电介质材料制造大小为 $\phi 10\text{mm} \times T=1\text{mm}$ 的圆盘形烧结材料,并测量电容,计算出电介质常数)、内部电极的截面积、电介质陶瓷层的厚度和层叠数量加以计算。当电容获得率(测量值/设计值 $\times 100$)为 91% 至 105% 时,将其确定为接受(圆形)。

[0065] [HALT缺陷率]

[0066] 进行 $125^\circ\text{C}-12\text{Vdc}-120$ 分钟-100数量的HALT测试。将短缺陷率小于 10% 的样品确定为接受(圆形)。将短缺陷率小于 20% 的样品确定为(三角形)。将短缺陷率为 20% 或更高的样品确定为不接受(叉形)。

[0067] 图5示出测量结果。在实施例1-10中,电容获得率为91%或更高。这可能是因为包括在电介质层11中并与内部电极层12接触的陶瓷晶粒14中的Mg浓度小于内部电极层12的共用材料15中的Mg浓度,电介质层11中Mg的影响得到抑制,并且内部电极层12中Mg的作用得以实现。在实施例1-10中,HALT缺陷率小于20%。这可能是因为内部电极层12的共用材料15中的Mo浓度小于1.5atm%,且构成内部电极层12的金属氧化物的扩散受到抑制。

[0068] 在比较例1和2中,电容获得率为90%或更低。这可能是因为共用材料中没有加入Mg,没有实现内部电极层12的高连续性模量。在比较例3和4中,电容获得率进一步降低。这可能是因为电介质层11中加入了Mg,介电常数降低。

[0069] 在比较例5和6中,HALT缺陷率为20%或更高。这可能是因为内部电极层12的共用材料中加入的MgO浓度为1.5atm%,构成内部电极层12的金属氧化物扩散。

[0070] 尽管已对本发明的实施方式加以详述,但应当理解到,可以在不偏离本发明精神和范围的情况下对其进行各种改变、替换和变更。

100

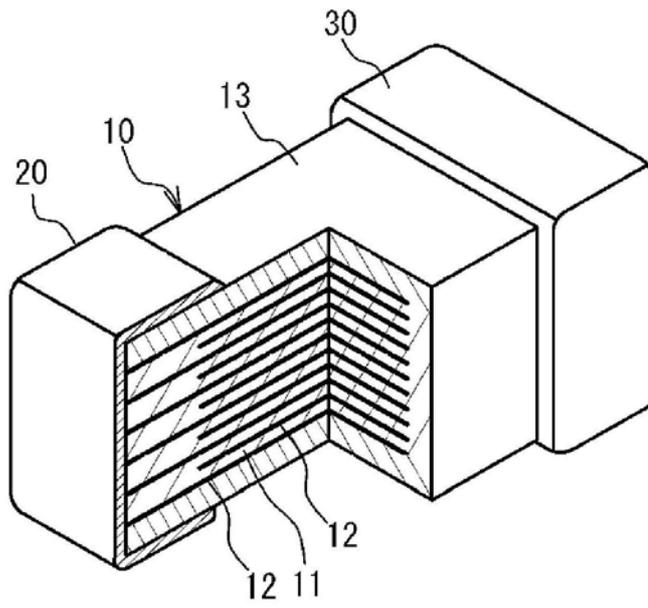


图1

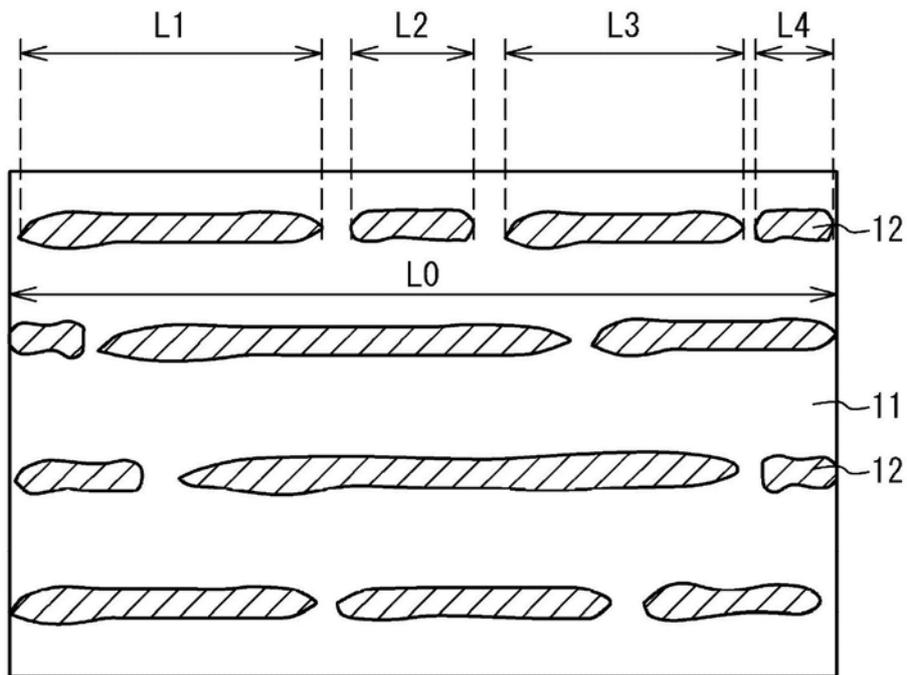


图2

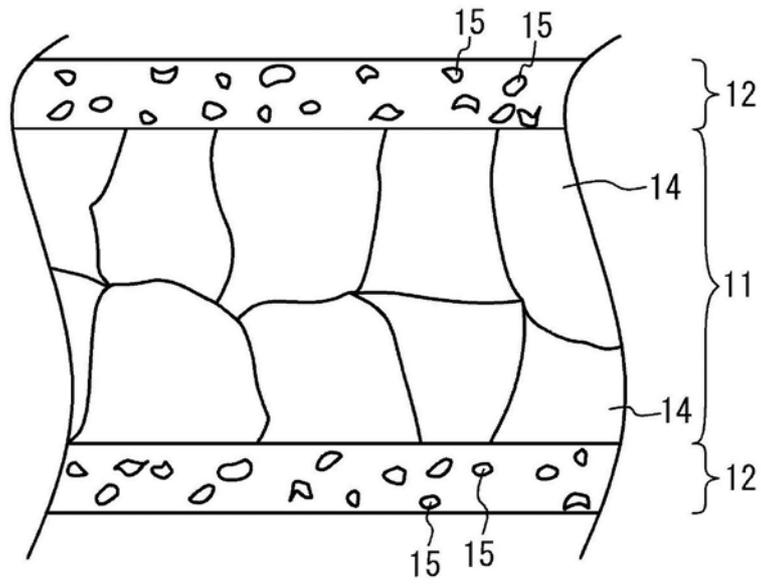


图3A

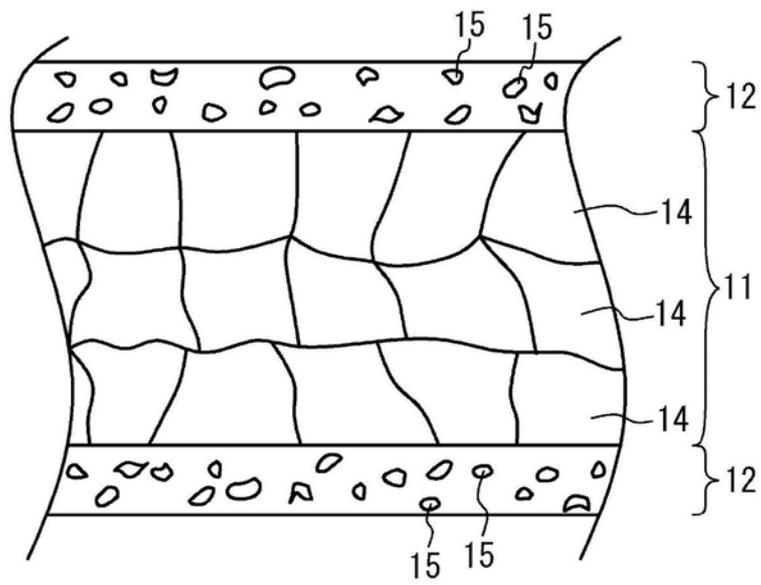


图3B

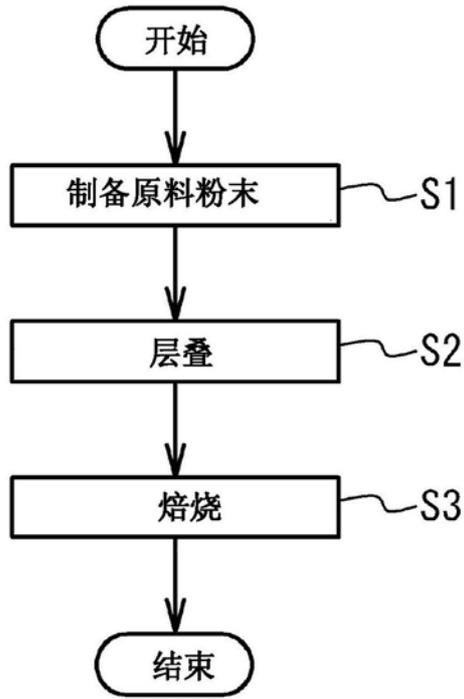


图4

	组成 (atm%)						作用			
	电介质材料			共用材料			电容获得率	HALT缺陷率		
	Mg	Mo	Mo	Mg	Mo	Mo				
实施例 1	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	101%	○	0%	○
实施例 2	0.0	0.0	0.2	0.7	0.0	0.0	97%	○	0%	○
实施例 3	0.0	0.0	0.0	0.7	0.1	0.1	93%	○	6%	○
实施例 4	0.0	0.0	0.2	0.7	0.1	0.1	91%	○	4%	○
实施例 5	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	94%	○	6%	○
实施例 6	0.0	0.0	0.1	0.7	0.0	0.0	96%	○	1%	○
实施例 7	0.0	0.0	0.2	0.3	0.0	0.0	93%	○	10%	△
实施例 8	0.0	0.0	0.2	0.7	0.05	0.05	94%	○	2%	○
实施例 9	0.0	0.0	0.3	0.7	0.0	0.0	95%	○	7%	○
实施例 10	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	98%	○	0%	○
比较例 1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	90%	×	31%	×
比较例 2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	88%	×	18%	△
比较例 3	0.7	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	82%	×	0%	○
比较例 4	0.7	0.0	0.2	0.7	0.0	0.0	79%	×	0%	○
比较例 5	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	97%	○	50%	×
比较例 6	0.0	0.0	0.2	1.5	0.0	0.0	96%	○	63%	×

图5