



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2004 001 241 B4 2007.02.01

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2004 001 241.5

(22) Anmelddatum: 07.01.2004

(43) Offenlegungstag: 22.07.2004

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 01.02.2007

(51) Int Cl.⁸: C04B 35/46 (2006.01)

C04B 35/50 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

2003-002157 08.01.2003 JP

(73) Patentinhaber:

Murata Manufacturing Co., Ltd., Nagaokakyo,
Kyoto, JP

(74) Vertreter:

Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München

(72) Erfinder:

Konaka, Hiroyasu, Nagaokakyo, Kyoto, JP;
Kobayashi, Shozo, Nagaokakyo, Kyoto, JP; Sano,
Harunobu, Nagaokakyo, Kyoto, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

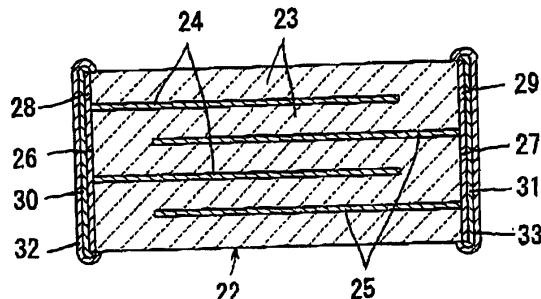
DE 199 06 582 A1

DE 697 28 457 T2

US 66 49 554 B1

(54) Bezeichnung: Dielektrische Keramiken und deren Verwendung in einem Monolithischen Kramikkondensator

(57) Hauptanspruch: Dielektrische Keramik, bestehend aus einer Hauptkomponente, die Ba, Ca und Ti enthält und die eine Perowskitstruktur aufweist, dargestellt durch die allgemeine Formel ABO_3 ;
einer ersten Zusatzkomponente, die R enthält, wobei R mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Y, ist;
einer zweiten Zusatzkomponente, die M enthält, wobei M mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Mg und V ist;
und einer Sinterhilfe,
wobei Kristallkörper der dielektrischen Keramik Ca enthalten, und die interkristalline Variation in der durchschnittlichen Ca-Konzentration in jedem Korn 5 % oder mehr beträgt.



Beschreibung**ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK****1. Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft dielektrische Keramiken und monolithische Keramikkondensatoren, hergestellt unter Verwendung der dielektrischen Keramiken. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Verbesserung in einem monolithischen Keramikkondensator, wodurch die Dicke der dielektrischen Keramiksichten vorteilhaft vermindert werden kann.

[0002] Ein herkömmlicher monolithischer Keramikkondensator wird allgemein nach dem unten beschriebenen Verfahren hergestellt.

[0003] Zuerst werden Keramikgrünlinge vorbereitet, die ein dielektrisches Rohkeramikpulver enthalten, wobei die Oberfläche jedes Keramikgrünlings mit einem leitfähigen Material beschichtet ist, um eine interne Elektrode mit einem vorbestimmten Muster zu bilden. Als dielektrische Keramik wird beispielsweise ein Material verwendet, das als Hauptbestandteil BaTiO_3 oder dergleichen mit einer Perowskitstruktur enthält.

[0004] Als Nächstes werden mehrere Keramikgrünlinge, einschließlich die mit dem leitfähigen Material beschichteten Grünlinge, laminiert und thermischer Komprimierung ausgesetzt. Dabei wird ein integriertes Grünlaminat gebildet.

[0005] Das grüne Laminat wird anschließend hartgebrannt, und ein gesintertes Laminat wird hergestellt. Die internen Elektroden, zusammengesetzt aus dem leitfähigen Material, sind in dem gesinterten Laminat angeordnet.

[0006] Externe Elektroden werden auf den externen Oberflächen der Laminate gebildet, um elektrisch mit den spezifischen internen Elektroden verbunden zu sein. Die externen Elektroden werden beispielsweise gebildet, indem eine leitfähige Paste, die ein leitfähiges Metallpulver enthält, und eine Glasurmasse auf den externen Oberflächen des Laminats angebracht werden, gefolgt durch Backen.

[0007] Dadurch wird ein monolithischer Keramikkondensator fertig gestellt.

[0008] Als leitfähiges Material für die internen Elektroden wurde vor kurzem oft ein relativ preiswertes unedles Metall wie z.B. Nickel oder Kupfer verwendet, um die Herstellungskosten monolithischer Keramikkondensatoren zu senken. Wenn jedoch ein monolithischer Keramikkondensator einschließlich interner Elektroden, bestehend aus dem unedlen Metall, hergestellt wird, muss das Hartbrennen in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre erfolgen, damit das unedle Metall nicht oxidiert wird. Darum muss die dielektrische Keramik, die in dem monolithischen Keramikkondensator verwendet wird, nichtreduzierend sein.

Stand der Technik

[0009] Als nichtreduzierende dielektrische Keramik offenbaren beispielsweise die japanischen nicht untersuchten Patentantragsveröffentlichungen Nr. 5-9066 (Patentdokument 1), Nr. 5-9067 (Patentdokument 2) und Nr. 5-9068 (Patentdokument 3) Zusammensetzungen auf der Basis von BaTiO_3 -Seltenerdioxid und Co_2O_3 .

[0010] Die japanischen nicht untersuchten Patentantragsveröffentlichungen Nr. 6-5460 (Patentdokument 4) und Nr. 9-270366 (Patentdokument 5) offenbaren dielektrische Keramik, die hohe dielektrische Konstanten, niedrige Veränderungsraten der dielektrischen Konstante bei Temperatur und lange Lebensdauer bei hoher Temperaturbelastung aufweisen.

[0011] Bei der jüngsten Entwicklung in der Elektronik werden die darin verwendeten Elektronikauteile in zunehmendem Maß miniaturisiert. Dementsprechend werden auch monolithische Keramikkondensatoren miniaturisiert, und ihre Kapazitanz nimmt zu.

[0012] Auch Temperaturstabilität der Kapazitanz ist für monolithische Keramikkondensatoren erforderlich. Insbesondere, da die Temperatur in Anwendungen für Fahrzeuge usw. voraussichtlich über 130°C ansteigt, müssen die monolithischen Keramikkondensatoren die im EIA-Standard festgelegten X8R-Merkmale erfüllen (d.h., die Veränderungsrate der Kapazitanz im Temperaturbereich zwischen -55°C und 150°C ist innerhalb ±

15%).

[0013] Zwar erfüllen die in den Patentdokumenten 1 bis 5 offenbarten dielektrischen Keramiken die X7R-Merkmale des EIA-Standards (d.h., die Veränderungsrate der Kapazitanz im Temperaturbereich zwischen –55°C und 150°C ist innerhalb $\pm 15\%$), Jedoch erfüllen sie nicht immer die im EIA-Standard festgelegten X8R-Merkmale.

[0014] Wenn die Dicke der dielektrischen Schichten vermindert wird, um die Anforderungen der Miniaturisierung und der erhöhten Kapazitanz monolithischer Keramikkondensatoren zu erfüllen, erhöht sich die Intensität des auf jede dielektrische Keramikschicht angewendeten elektrischen Feldes, wenn die Nennspannung dieselbe ist wie vor der Verminderung der Dicke. Infolgedessen nimmt der Isolationswiderstand bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen ab, was zu einer deutlichen Verminderung der Zuverlässigkeit führt. Wenn also die Dicke der dielektrischen Keramikschichten vermindert wird, muss die Nennspannung in Bezug auf die konventionellen dielektrischen Keramiken vermindert werden.

[0015] Folglich besteht eine Nachfrage nach einem monolithischen Keramikkondensator, in dem die Nennspannung nicht vermindert werden muss, auch wenn die Dicke der dielektrischen Keramikschichten vermindert wird, der einen hohen Isolationswiderstand für hochintensive elektrische Felder aufweist und der zuverlässig ist.

[0016] Gewöhnlich wird ein monolithischer Keramikkondensator in Anwesenheit einer angewendeten Gleichstromspannung verwendet. In so einem Fall ist bekannt, dass sich die Kapazitanz des monolithischen Keramikkondensators in Reaktion auf die Gleichstromspannung verändert. Wenn die Dicke der dielektrischen Keramikschichten infolge Miniaturisierung und Erhöhung der Kapazitanz des monolithischen Keramikkondensators vermindert wird und die Intensität des elektrischen Gleichstromfeldes für jede dielektrische Schicht sich dadurch erhöht, wird die Abhängigkeit der Kapazitanz von der Gleichstromspannung weiter erhöht.

[0017] Folglich besteht eine Nachfrage nach einem monolithischen Keramikkondensator, bei dem die Änderung der Kapazitanz in Anwesenheit einer angewendeten Gleichstromspannung klein ist.

[0018] Die DE 199 06 582 A1 offenbart eine keramische Zusammensetzung, die ein Komplexoxid umfasst, das Ba, Ca, Ti, Mg und Mn enthält. Weiterhin sind Sinterhilfsmittel vorhanden.

[0019] Aus der DE 697 28 457 T2 geht eine dielektrische keramische Zusammensetzung hervor mit der Zusammensetzung $(\text{BaO})_m \text{TiO}_2 + \alpha \text{Re}_2\text{O}_3 + \beta \text{MnO}$, wobei Re eines oder mehrere Elemente der Gruppe Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Yb umfasst.

[0020] Die US 6,649,554 B1 offenbart eine Keramik auf Basis $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{A})(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{B1}, \text{B2})\text{O}_3$, bei der A, Y, La, Ho, Dy, Er und/oder Hf sein kann. B1 kann Mn, Co und/oder Ni, B2 V, Nb und/oder Ta sein.

Aufgabenstellung

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0021] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine dielektrische Keramik zum Bilden der dielektrischen Keramikschichten eines monolithischen Keramikkondensators bereit zu stellen, bei der, auch wenn die Dicke der dielektrischen Keramikschichten vermindert wird, die Veränderung der dielektrischen Konstante bei Temperatur und die Abhängigkeit von Gleichstromspannung klein sind und das Produkt von Isolationswiderstand R und Kapazitanz C (d.h., Produkt CR) hoch ist, bei der der Isolationswiderstand eine verlängerte Lebensdauer bei hohen Temperaturen und hohen Spannungen hat, und bei der ein unedles Metall für die internen Elektroden verwendet werden kann.

[0022] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, einen monolithischen Keramikkondensator bereit zu stellen, der unter Verwendung der dielektrischen Keramik hergestellt wird.

[0023] Eine dielektrische Keramik der vorliegenden Erfindung umfasst eine Hauptkomponente, die Ba, Ca und Ti enthält und die eine Perowskitstruktur, dargestellt durch die allgemeine Formel ABO_3 , hat; eine Zusatzkomponente, die R enthält, wobei R mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Y, ist; eine Zusatzkomponente, die M enthält, wobei M mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Mg und V ist; und

eine Sinterhilfe.

[0024] In einer solchen dielektrischen Keramik, in einem Aspekt der vorliegenden Erfindung, enthalten Kristallkörper der dielektrischen Keramik Ca, und die interkristalline Variation in der durchschnittlichen Ca-Konzentration in jedem Korn beträgt ungefähr 5% oder mehr, im Hinblick auf den Variationskoeffizienten (CV-Wert), um die oben beschriebenen technischen Probleme zu überwinden.

[0025] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung enthalten Kristallkörper der dielektrischen Keramik Ca, und das Verhältnis der Anzahl Kristallkörper, in denen die intrakristalline Variation der Ca-Konzentration, im Hinblick auf den CV-Wert, ungefähr 5% oder mehr beträgt, zu der Gesamtanzahl der Kristallkörper, die Ca enthalten, beträgt ungefähr 10 % oder mehr, um die oben beschriebenen technischen Probleme zu überwinden.

[0026] In der dielektrischen Keramik der vorliegenden Erfindung beträgt der Ca-Anteil vorzugsweise ungefähr 20 Mol oder weniger in Bezug auf 100 Mol ABO_3 .

[0027] Vorzugsweise beträgt die durchschnittliche Korngröße der Kristallkörper ungefähr 1,0 μm oder weniger.

[0028] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält ein monolithischer Keramikkondensator ein Laminat, das mehrere dielektrische Keramiksichten und mehrere interne Elektroden enthält, die sich entlang spezifischer Schnittstellen der mehreren dielektrischen Keramiksichten erstrecken und die sich in Laminierungsrichtung überlappen; und externe Elektroden, die auf den externen Oberflächen des Laminats angeordnet sind, um elektrisch mit spezifischen internen Elektroden verbunden zu werden, wobei die dielektrischen Keramiksichten aus der oben beschriebenen dielektrischen Keramik zusammengesetzt sind.

[0029] Die vorliegende Erfindung wird besonders vorteilhaft auf die monolithischen Keramikkondensatoren angewendet, bei denen die internen Elektroden und/oder die externen Elektroden ein unedles Metall enthalten.

KURZDARSTELLUNG DER ZEICHNUNGEN

[0030] [Fig. 1](#) ist eine Querschnittsansicht, die schematisch einen monolithischen Keramikkondensator in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt; und

[0031] [Fig. 2](#) ist eine vergrößertes schematisches Diagramm, das ein Beispiel der Analysepunkte darstellt, die für die Analyse der Ca-Konzentration in einem Kristallkorn verwendet werden.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0032] [Fig. 1](#) ist eine Querschnittsansicht, die schematisch einen monolithischen Keramikkondensator **21** in einer Ausführungsform der Erfindung darstellt.

[0033] Der monolithische Keramikkondensator **21** enthält ein Laminat **22**. Das Laminat **22** enthält mehrere dielektrische Keramiksichten **23** und mehrere interne Elektroden **24** und **25**, die sich entlang spezifischer Schnittstellen der mehreren dielektrischen Keramiksichten **23** erstrecken. Beide internen Elektroden **24** und **25** erstrecken sich zu den externen Oberflächen des Laminats **22**. Die internen Elektroden **24**, die sich zu einer Endfläche **26** erstrecken, und die internen Elektroden, die sich zu einer Endfläche **27** erstrecken, werden abwechselnd in das Laminat **22** platziert.

[0034] Externe Elektroden **28** und **29** werden auf den externen Oberflächen des Laminats **22** gebildet, indem eine leitfähige Paste auf die Endflächen **26** und **27** aufgetragen wird, gefolgt durch Backen. Nach Bedarf werden erste Auflageschichten **30** und **31** auf den externen Elektroden **28** und **29** gebildet, und auf diesen werden zweite Auflageschichten **32** und **33** gebildet.

[0035] In dem monolithischen Keramikkondensator **21** sind die mehreren internen Elektroden **24** und **25** so gebildet, dass sie einander in Laminierungsrichtung überlappen.

[0036] Dadurch werden zwischen den benachbarten internen Elektroden **24** und **25** Kapazitanzen gebildet.

[0037] Die internen Elektroden **24** und die externen Elektroden **28** sind elektrisch miteinander verbunden, und

die internen Elektroden **25** und die externen Elektroden **29** sind elektrisch miteinander verbunden. Die Kapazitäten werden dabei durch die externen Elektroden **28** und **29** gewonnen.

[0038] Die dielektrischen Keramikschichten **23** setzen sich aus der folgenden dielektrischen Keramik der vorliegenden Erfindung zusammen.

[0039] Das heißt, die dielektrischen Keramikschichten **23** sind zusammengesetzt aus einer dielektrischen Keramik, einschließlich einer Hauptkomponente, die Ba, Ca und Ti enthält und die eine Perowskitstruktur hat, dargestellt durch die allgemeine Formel ABO_3 ; einer Zusatzkomponente, die R enthält, wobei R mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und Y, ist; einer Zusatzkomponente, die M enthält, wobei M mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Mg und V ist; und einer Sinterhilfe.

[0040] Die Zusätze R und M verbessern das Produkt CR der dielektrischen Keramik und verlängern die Lebensdauer des Isolationswiderstands bei hohen Temperaturen und hoher Spannung. Die hinzuzufügenden Mengen von R und M sind nicht besonders begrenzt. Um die Lebensdauer bei hohen Temperaturbelastungen zu verlängern, beträgt der Zusatzanteil vorzugsweise ungefähr 1,0 Mol oder mehr in Bezug auf 100 Mol ABO_3 als Hauptkomponente. Um eine hohe dielektrische Konstante zu erhalten, beträgt der Zusatzanteil vorzugsweise ungefähr 10 Mol oder weniger in Bezug auf ABO_3 . Durch Kombinieren verschiedener Arten und Mengen von hinzuzufgendem R und M können die Merkmale in Reaktion auf die Marktanforderungen kontrolliert werden, zum Beispiel werden eine Erhöhung der dielektrischen Konstante, eine Erhöhung des Isolationswiderstands und eine Verlängerung der Lebensdauer bei hohen Temperaturen ermöglicht. Die Komponenten R und M können in ABO_3 gelöst sein, wenn die Merkmale kontrolliert werden.

[0041] Die in der dielektrischen Keramik enthaltene Sinterhilfe reduziert die Sintertemperatur der dielektrischen Keramik und verbessert das Produkt CR und verlängert die Lebensdauer des Isolationswiderstands noch weiter. Zum Beispiel wird vorteilhaft eine Sinterhilfe verwendet, die als Hauptkomponente mindestens eines von SiO_2 , Li_2O und B_2O_3 (Boroxid) enthält.

[0042] Die durchschnittliche Korngröße der Kristallkörper, aus denen die dielektrische Keramik besteht, beträgt vorzugsweise ungefähr 1,0 μm oder weniger, um die Voraussetzungen für die verminderte Dicke der in [Fig. 1](#) dargestellten dielektrischen Keramikschichten **23** besser zu erfüllen. Bei Verwendung einer dielektrischen Keramik mit einer solchen Korngröße kann die Dicke der dielektrischen Keramikschichten **23** problemlos bis auf ungefähr 1 μm vermindert werden.

[0043] Des Weiteren hat die dielektrische Keramik die folgenden Merkmale.

[0044] Das heißt, Kristallkörper enthalten Ca in der dielektrischen Keramik, und die interkristalline Variation in der durchschnittlichen Ca-Konzentration in jedem Korn beträgt ungefähr 5% oder mehr, im Hinblick auf den CV-Wert.

[0045] Die interkristalline Variation in der durchschnittlichen Ca-Konzentration in jedem Korn wird folgendermaßen ermittelt. Zum Beispiel werden 1 oder mehr Kristallkörper willkürlich ausgewählt, und die Ca-Konzentration wird an mehreren Analysepunkten in jedem Kristallkorn durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) unter einem Transmissions-Elektronenmikroskop gemessen. Die durchschnittliche Ca-Konzentration in jedem Korn wird anhand der Messergebnisse berechnet. Die interkristalline Variation in der durchschnittlichen Ca-Konzentration, d.h., der CV-Wert (%), wird auf der Grundlage der Gleichung $CV\text{-Wert} = (\text{Standardabweichung/Durchschnittswert}) \times 100$ berechnet.

[0046] Da sich die dielektrische Keramik aus Kristallkörnern von unterschiedlicher durchschnittlicher Ca-Konzentration zusammensetzt, weist sie eine stabile dielektrische Konstante über einen breiten Temperaturbereich auf und erfüllt die im EIA-Standard festgelegten X8R-Merkmale. Wenn sich die dielektrische Keramik aus Kristallkörnern zusammensetzt, die kein Ca oder Kristallkörper derselben Ca-Konzentration enthalten, wird es schwierig, die X8R-Merkmale zu erfüllen.

[0047] In einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt das Verhältnis der Anzahl Kristallkörper, bei denen die intrakristalline Variation in der Ca-Konzentration im Hinblick auf den CV-Wert ungefähr 5% oder mehr beträgt, zur Gesamtanzahl der Kristallkörper, die Ca enthalten, ungefähr 10% oder mehr.

[0048] Wenn das Verhältnis der Anzahl Kristallkörper, bei denen die intrakristalline Variation in der Ca-Kon-

zentration im Hinblick auf den CV-Wert ungefähr 5% oder mehr beträgt, weniger als ungefähr 10% beträgt, wird es schwierig, die X8R-Merkmale zu erfüllen, weil sich die Menge der Komponenten, die Curie-Punkte bei spezifischen Temperaturen haben, erhöht.

[0049] Die Ca-Komponente verschiebt die Curie-Temperatur auf ein höheres Niveau und stabilisiert die Veränderung in der dielektrischen Konstante mit Zeit, und verbessert außerdem die Abhängigkeit der dielektrischen Konstante von der Gleichspannung und dem Produkt CR. Wenn jedoch der Ca-Anteil zu hoch ist, verkürzt sich die verlängerte Lebensdauer des Isolationswiderstands bei hohen Temperaturen und hoher Spannung. Von diesen Standpunkten aus beträgt der Ca-Anteil vorzugsweise ungefähr 20 Mol oder weniger in Bezug auf 100 Mol ABO_3 .

[0050] Zusätzlich zu der durch ABO_3 dargestellten Hauptkomponente können die Zusatzkomponenten, die R und/oder M enthalten, und die Sinterhilfe in den Korngrenzen vorhanden sein.

[0051] Hier verweist „Korngrenze“ auf einen Bereich zwischen zwei Kristallkörnern oder einen Bereich zwischen drei oder mehr Kristallkörnern (d.h., einen so genannten Dreifachpunkt). Spezifischer, wenn eine klare Schicht kristallographisch in dem Querschnitt der Keramik beobachtet wird, entspricht die Schicht einer Korngrenze.

[0052] Ein Verfahren zum Herstellen der dielektrischen Keramik oder des monolithischen Keramikkondensators **21**, dargestellt in [Fig. 1](#), wird nun beschrieben.

[0053] Zuerst wird ein dielektrisches Rohkeramikpulver angesetzt, das die dielektrischen Keramiksichten **23** ergibt, vorzugsweise nach dem folgenden Verfahren.

[0054] Das heißt, vorbestimmte Mengen von BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulvern werden angesetzt und gemischt, und die Kalzinierung wird an der Luft durchgeführt, um ABO_3 zu synthetisieren. Durch Pulverisieren des ABO_3 entsteht ein ABO_3 -Pulver. Mehrere ABO_3 -Pulver, die verschiedene Ca-Anteile enthalten, werden angesetzt.

[0055] Zu jedem der mehreren ABO_3 -Pulver werden ein Verbindung, die R enthält, eine Verbindung, die M enthält und eine Sinterhilfe hinzugefügt, und nach Bedarf werden auch eine Verbindung, die Ba enthält und/oder eine Verbindung, die Ca enthält, hinzugefügt, gefolgt durch Mischen. Das entstehende Pulvergemisch wird als dielektrisches Rohkeramikpulver verwendet.

[0056] Durch das Ansetzen des dielektrischen Rohkeramikpulvers in dieser Weise ist es möglich, leicht eine dielektrische Keramik herzustellen, die die Bedingungen so erfüllt, dass die interkristalline Variation in der durchschnittlichen Ca-Konzentration in jedem Korn ungefähr 5% oder mehr beträgt.

[0057] Um leicht eine dielektrische Keramik herzustellen, die die Bedingungen so erfüllt, dass das Verhältnis der Anzahl Kristallkörner, bei denen die intrakristalline Variation in der Ca-Konzentration ungefähr 5% oder mehr beträgt, ungefähr 10% oder mehr beträgt, wird beispielsweise das folgende Verfahren angewendet.

[0058] Das heißt, vorbestimmte Mengen von BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulvern werden angesetzt und gemischt, und die Kalzinierung wird an der Luft durchgeführt, um ABO_3 zu synthetisieren. Durch Pulverisieren des ABO_3 entsteht ein ABO_3 -Pulver.

[0059] Als Nächstes wird beispielsweise ein Pulver einer Verbindung, die Ca enthält, zum ABO_3 -Pulver hinzugefügt, und das entstehende Pulvergemisch wird erneut an der Luft kalziniert, um modifiziertes ABO_3 zu synthetisieren. Durch Pulverisieren des modifizierten ABO_3 entsteht ein modifiziertes ABO_3 -Pulver.

[0060] Zu dem modifizierten ABO_3 -Pulver werden ein Verbindung, die R enthält, eine Verbindung, die M enthält und eine Sinterhilfe hinzugefügt, und nach Bedarf werden auch eine Verbindung, die Ba enthält und/oder eine Verbindung, die Ca enthält, hinzugefügt, gefolgt durch Mischen. Das entstehende Pulvergemisch wird als dielektrisches Rohkeramikpulver verwendet.

[0061] Zusätzlich kann eine beliebige andere Methode angewendet werden, um das Rohpulver für die dielektrische Keramik herzustellen.

[0062] Als Nächstes werden dem Rohpulver für die dielektrische Keramik ein organisches Bindemittel und ein

Lösungsmittel beigemengt, und Mischen wird durchgeführt, um einen Dickschlamm anzusetzen. Unter Verwendung des Dickschlamms werden Keramikgrünlinge, die die dielektrischen Keramiksichten **23** bilden, geformt.

[0063] Leitfähige Pastenfilme zum Bilden der internen Elektroden **24** oder **25** werden über spezifischen Keramikgrünlingen geformt, beispielsweise durch Siebdruck. Die leitfähigen Pastenfilme enthalten als leitfähige Komponente ein unedles Metall wie z.B. Nickel, eine Nickellegierung, Kupfer oder eine Kupferlegierung. Statt durch ein Druckverfahren wie Siebdruck können die internen Elektroden **24** und **25** beispielsweise durch Bedampfen oder Metallisieren geformt werden.

[0064] Als Nächstes werden mehrere Keramikgrünlinge, die mit den leitfähigen Pastenfilmen versehen sind, laminiert, und die laminierte Struktur wird zwischen Keramikgrünlinge gelegt, die nicht mit dem leitfähigen Pastenfilm versehen sind. Das resultierende Laminat wird pressbondiert und nach Bedarf geschnitten. Dadurch entsteht ein Grünlaminat für das Laminat **22**.

[0065] Das Grünlaminat wird in einer reduzierenden Atmosphäre hartgebrannt. Dadurch entsteht das in [Fig. 1](#) dargestellte gesinterte Laminat **22**. In dem Laminat **22** bilden die Keramikgrünlinge die dielektrischen Keramiksichten **23**, und die leitfähigen Pastenfilme bilden die internen Elektroden **24** oder **25**.

[0066] Die externen Elektroden **28** und **29** werden anschließend an den Endflächen **26** und **27** geformt, um elektrisch mit den exponierten Kanten der internen Elektroden **24** bzw. **25** verbunden zu werden.

[0067] Die externen Elektroden **28** und **29** können aus demselben Material bestehen wie die internen Elektroden **24** und **25** oder können aus Silber, Palladium, einer Silber-Palladiumlegierung oder dergleichen bestehen. Es ist auch möglich, zu dem Pulver eines solchen Metalls eine Glasurmasse, bestehend aus Glas auf der Basis von B_2O_3 - SiO_2 -BaO, Glas auf der Basis von B_2O_3 - Li_2O - SiO_2 -BaO oder dergleichen hinzuzufügen. Ein geeignetes Material wird unter Berücksichtigung der Anwendungen und der Anwendungsorte usw. des monolithischen Keramikkondensators **21** ausgewählt.

[0068] Die externen Elektroden **28** und **29** werden normalerweise gebildet, indem eine Paste, die das oben beschriebene Pulver des leitfähigen Metalls enthält, auf die externen Oberflächen des gesinterten Laminats **22** aufgetragen wird, gefolgt durch Backen. Alternativ kann die Paste auf die externen Oberflächen des Grünlaminats vor dem Hartbrennen aufgetragen werden, und das Backen kann gleichzeitig mit dem Hartbrennen erfolgen, um das Laminat **22** herzustellen.

[0069] Die ersten Auflageschichten **30** und **31** werden dann auf den externen Elektroden **28** und **29** durch Metallisieren von Nickel, Kupfer oder dergleichen geformt. Die zweiten Auflageschichten **32** und **33** werden dann auf den ersten Auflageschichten **30** und **31** durch Metallisieren von Lötmittel, Zinn oder dergleichen geformt. Außerdem können je nach den Anwendungen des monolithischen Keramikkondensators **21** die Auflageschichten **30** bis **33** weggelassen werden.

[0070] Der monolithische Keramikkondensator **21** ist dadurch fertig gestellt.

[0071] Obwohl die Möglichkeit besteht, dass Al, Sr, Zr, Fe, Hf, Na oder dergleichen als Unreinheit während der Bildung des dielektrischen Rohkeramikpulvers und während einem der Herstellungsschritte des monolithischen Keramikkondensators **21** vorhanden sein können, verursacht ein Gemisch, das eine solche Unreinheit enthält, keine Probleme im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften des monolithischen Keramikkondensators **21**.

[0072] Obwohl die Möglichkeit besteht, dass Fe, Co oder dergleichen als Unreinheit in den internen Elektroden **24** und **25** während einem der Herstellungsschritte des monolithischen Keramikkondensators **21** vorhanden sein können, verursacht auch ein Gemisch, das eine solche Unreinheit enthält, keine Probleme im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften des monolithischen Keramikkondensators **21**.

Ausführungsbeispiel

[0073] Die Beispiele der Versuche, die ausgeführt wurden, um die vorteilhaften Wirkungen der vorliegenden Erfindung zu bestätigen, sind im Folgenden beschrieben.

1. Herstellung von dielektrischen Rohkeramikpulvern

[0074] Die Zusammensetzungen von gebildeten dielektrischen Rohkeramikpulvern sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Tabelle 1

	Hauptkomponente		Zusatzkomponente	Sinterhilfe (Anteile nach Gewicht)	Ca- Anteil (Mol)	
	Erstes ABO_3	Zweites ABO_3	Drittes ABO_3			
Beispiel 1	$20(\text{Ba}_{0,90} \text{Ca}_{0,10})\text{TiO}_3$	$40(\text{Ba}_{0,85} \text{Ca}_{0,15})\text{TiO}_3$	$40(\text{Ba}_{0,80} \text{Ca}_{0,20})\text{TiO}_3$	$0,5\text{Dy}_2\text{O}_3 / 0,3\text{Y}_2\text{O}_3$ $0,5\text{NiO} / 0,2\text{MnO}_2$ $1,0\text{BaCO}_3$	1,2	16
Beispiel 2	$50(\text{Ba}_{0,83} \text{Ca}_{0,15} \text{Sr}_{0,02})\text{TiO}_3$	$50(\text{Ba}_{0,75} \text{Ca}_{0,25})\text{TiO}_3$	-	$1,3\text{Yb}_2\text{O}_3 / 0,3\text{Cr}_2\text{O}_3$ $1,0\text{MgO} / 1,0\text{BaCO}_3$	0,8	20
Beispiel 3	$40(\text{Ba}_{0,90} \text{Ca}_{0,10})\text{TiO}_3$	$60(\text{Ba}_{0,85} \text{Ca}_{0,15})\text{TiO}_3$	-	$0,8\text{Ho}_2\text{O}_3 / 0,3\text{MnO}_3$ $1,5\text{MgO} / 0,5\text{BaCO}_3$	0,5	13
Beispiel 4	$30(\text{Ba}_{0,92} \text{Ca}_{0,08})\text{TiO}_3$	$70(\text{Ba}_{0,88} \text{Ca}_{0,12})\text{TiO}_3$	-	$1,0\text{Y}_2\text{O}_3 / 0,2\text{CaCO}_3$ $0,5\text{NiO} / 0,2\text{MnO}_2$ $1,0\text{BaCO}_3$	0,9	10,8
Beispiel 5	$100(\text{Ba}_{0,952} \text{Ca}_{0,048})(\text{Ti}_{0,99} \text{Zr}_{0,01})\text{O}_3$			$0,6\text{Er}_2\text{O}_3 / 0,3\text{Sm}_2\text{O}_3$ $1,0\text{CaCO}_3 / 0,5\text{MgO}$ $0,5\text{BaCO}_3$	5,8	..
Beispiel 6	$30(\text{Ba}_{0,99} \text{Ca}_{0,01})\text{TiO}_3$	$20(\text{Ba}_{0,985} \text{Ca}_{0,015})\text{TiO}_3$	$50(\text{Ba}_{0,965} \text{Ca}_{0,035})\text{TiO}_3$	$0,3\text{Dy}_2\text{O}_3 / 0,8\text{MnO}_2$ $1,5\text{MgO} / 1,0\text{BaCO}_3$	0,7	2,1

Tabelle 2

	Hauptkomponente		Zusatzkomponente	Sinterhilfe (Anteile nach Gewicht)	Ca- Anteil (Mol)
	Erstes ABO ₃	Zweites ABO ₃	Drittes ABO ₃		
Beispiel 7	80(Ba _{0,96} Ca _{0,04})TiO ₃	20(Ba _{0,93} Ca _{0,07})TiO ₃	-	1,2Y ₂ O ₃ / 0,1CaO ₃ 0,5MnO ₂ / 1,0BaCO ₃	0,5 4,7
Beispiel 8	20(Ba _{0,99} Ca _{0,01})TiO ₃	20(Ba _{0,92} Ca _{0,06} Sr _{0,02})TiO ₃	60(Ba _{0,90} Ca _{0,10})TiO ₃	0,8Ho ₂ O ₃ / 0,2Yb ₂ O ₃ 0,3MnO ₂ / 0,5MgO 0,5BaCO ₃	0,9 7,2
Beispiel 9	100(Ba _{0,92} Ca _{0,08})TiO ₃			0,8Ho ₂ O ₃ / 0,3Yb ₂ O ₃ 1,5CaZrO ₃ / 0,5MgO 0,5BaCO ₃	0,8 9,5
Vergleichs- beispiel 1	100(Ba _{0,78} Ca _{0,22})TiO ₃			0,5Dy ₂ O ₃ / 0,3Yb ₂ O ₃ 0,5NiO / 0,2MnO ₂ 1,0BaCO ₃	1,2 22
Vergleichs- beispiel 2	100(Ba _{0,942} Ca _{0,058})(Ti _{0,99} Zr _{0,01})O ₃			0,6Er ₂ O ₃ / 0,3Sm ₂ O ₃ 0,5MgO / 1,5BaCO ₃	0,5 5,8
Vergleichs- beispiel 3	100BaTiO ₃			0,8Ho ₂ O ₃ / 0,2Yb ₂ O ₃ 0,3MnO ₂ / 0,5MgO 0,5BaCO ₃	0 0

[0075] In den Tabellen 1 und 2 geben Koeffizienten in der Hauptkomponente und der Zusatzkomponente die Molverhältnisse an. Die Menge der Sinterhilfe ist durch Anteile nach Gewicht in Bezug auf 100 Anteile nach Gewicht von ABO_3 angegeben, und der Ca-Anteil in dem Rohpulver ist durch Mol in Bezug auf 100 Mol der Hauptkomponente (ABO_3) angegeben.

[0076] Um das Rohpulver der dielektrischen Keramik in jedem der Beispiele 1 bis 9 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 in Bezug auf ABO_3 als Hauptkomponente herzustellen, wurden BaCO_3 , CaCO_3 und SrCO_3 als Verbindungen bereitet, die A enthalten, und TiO_2 und ZrO_2 wurden als Verbindungen bereitet, die B enthalten. Eine Sinterhilfe auf der Basis von $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{-SiO}_2\text{-BaO}$ wurde ebenfalls bereitet.

BEISPIEL 1

[0077] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsvorhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Erstes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0078] Um ein zweites ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsvorhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Das zweite ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0079] Des Weiteren wurden, um ein drittes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsvorhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Dritttes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Das dritte ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0080] Als Nächstes wurden das erste, zweite und dritte ABO_3 -Pulver in den Molverhältnissen gemischt, die in den Spalten „Erstes ABO_3 “, „Zweites ABO_3 “ und „Dritttes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben sind. Das entstandene Gemisch und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 1, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 1 hergestellt.

BEISPIEL 2

[0081] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 -, SrCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsvorhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Erstes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0082] Um ein zweites ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsvorhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Das zweite ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0083] Als Nächstes wurden das erste und zweite ABO_3 -Pulver in den Molverhältnissen, angegeben in den Spalten „Erstes ABO_3 “ und „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 1, vermischt. Das entstandene Gemisch und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 1, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 2 hergestellt.

BEISPIEL 3

[0084] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsvorhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Erstes ABO_3 “ in Tabelle 1

angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0085] Um ein zweites ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Das zweite ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0086] Als Nächstes wurden das erste und zweite ABO_3 -Pulver in den Molverhältnissen, angegeben in den Spalten „Erstes ABO_3 “ und „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 1, vermischt. Das entstandene Gemisch und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 1, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 3 hergestellt.

BEISPIEL 4

[0087] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Erstes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0088] Um ein zweites ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Das zweite ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0089] Als Nächstes wurden das erste und zweite ABO_3 -Pulver in den Molverhältnissen, angegeben in den Spalten „Erstes ABO_3 “ und „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 1, vermischt. Das entstandene Gemisch und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 1, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 4 hergestellt.

BEISPIEL 5

[0090] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 -, TiO_2 - und ZrO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Hauptkomponente“ in Tabelle 1 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0091] Als Nächstes wurde das erste ABO_3 -Pulver vermischt mit einem CaCO_3 -Pulver, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, um das in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 900°C in der natürlichen Atmosphäre kalziniert, gefolgt durch Pulverisieren, um ein modifiziertes ABO_3 -Pulver zu bereiten.

[0092] Das modifizierte ABO_3 -Pulver wurde mit den Zusatzkomponenten außer CaCO_3 , angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“ in Tabelle 1, in dem in der Spalte angegebenen Molverhältnis vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 1, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 5 hergestellt.

BEISPIEL 6

[0093] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Erstes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft

kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0094] Um ein zweites ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 -und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Das zweite ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0095] Des Weiteren wurden, um ein drittes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Drittes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben ist. Das dritte ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0096] Als Nächstes wurden das erste, zweite und dritte ABO_3 -Pulver in den Molverhältnissen gemischt, die in den Spalten „Erstes ABO_3 “, „Zweites ABO_3 “ und „Drittes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben sind. Das entstandene Gemisch und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 1, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 6 hergestellt.

BEISPIEL 7

[0097] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Erstes ABO_3 “ in Tabelle 2 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0098] Um ein zweites ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 2 angegeben ist. Das zweite ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0099] Als Nächstes wurden das erste und das zweite ABO_3 -Pulver in den Molverhältnissen gemischt, die in den Spalten „Erstes ABO_3 “, „Zweites ABO_3 “ und „Drittes ABO_3 “ in Tabelle 1 angegeben sind. Das entstandene Gemisch und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 2, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 7 hergestellt.

BEISPIEL 8

[0100] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Erstes ABO_3 “ in Tabelle 2 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0101] Um ein zweites ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 -, SrCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Zweites ABO_3 “ in Tabelle 2 angegeben ist. Das zweite ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0102] Des Weiteren wurden, um ein drittes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Drittes ABO_3 “ in Tabelle 2 angegeben ist. Das dritte ABO_3 -Pulver wurde in derselben Weise bereitet wie das erste ABO_3 -Pulver.

[0103] Als Nächstes wurden das erste, zweite und dritte ABO_3 -Pulver in den Molverhältnissen gemischt, die in den Spalten „Erstes ABO_3 “, „Zweites ABO_3 “ und „Drittes ABO_3 “ in Tabelle 2 angegeben sind. Das entstan-

dene Gemisch und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 1, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 8 hergestellt.

BEISPIEL 9

[0104] Um ein erstes ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungserhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Hauptkomponente“ in Tabelle 2 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0105] Als Nächstes wurde das ABO_3 -Pulver vermischt mit einem CaZrO_3 -Pulver, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, um das in Tabelle 2 angegebene Zusammensetzungserhältnis zu erhalten. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 900°C an der Luft kalziniert, gefolgt durch Pulverisieren, um ein modifiziertes ABO_3 -Pulver zu bereiten.

[0106] Das modifizierte ABO_3 -Pulver wurde mit den Zusatzkomponenten außer CaZrO_3 , angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“ in Tabelle 1, in dem in der Spalte angegebenen Molverhältnis vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 1, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Beispiel 9 hergestellt.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0107] In Vergleichsbeispiel 1 wurde ein dielektrisches Rohkeramikpulver der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 mit einem anderen Ca-Anteil und nach einem anderen Verfahren als in Beispiel 1 bereitet.

[0108] Um ein ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungserhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Hauptkomponente“ in Tabelle 2 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0109] Das ABO_3 -Pulver und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 2, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

[0110] In Vergleichsbeispiel 1 wurde ein dielektrisches Rohkeramikpulver der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 5 nach einem anderen Verfahren als in Beispiel 5 bereitet.

[0111] Um ein ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 -, CaCO_3 -, TiO_2 - und ZrO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungserhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Hauptkomponente“ in Tabelle 2 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0112] Das ABO_3 -Pulver und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 2, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrischen Rohkeramikpulver in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt.

VERGLEICHSBEISPIEL 3

[0113] Ein dielektrisches Rohkeramikpulver in Vergleichsbeispiel 3 unterschied sich von den dielektrischen Rohkeramikpulvern der Beispiele 1 bis 9 und Vergleichsbeispiel 1 und 2 dadurch, dass Ca nicht enthalten war.

[0114] Um ein ABO_3 -Pulver als Hauptkomponente zu bereiten, wurden BaCO_3 - und TiO_2 -Pulver gewogen, um das Zusammensetzungsvorverhältnis zu erhalten, das in der Spalte „Hauptkomponente“ in Tabelle 2 angegeben ist. Unter Beimengen von reinem Wasser wurde 24 Stunden lang in einer Kugelmühle nass gemischt, gefolgt durch Verdampfungstrocknung. Das entstandene Pulvergemisch wurde bei 1.100°C an der Luft kalziniert, um ABO_3 zu synthetisieren, und durch Pulverisieren dieses ABO_3 wurde das erste ABO_3 -Pulver bereitet.

[0115] Das ABO_3 -Pulver und die Zusatzkomponenten in den Molverhältnissen, angegeben in der Spalte „Zusatzzkomponente“, wurden vermischt, und eine Sinterhilfe in der Menge (Anteile nach Gewicht), angegeben in der Spalte „Sinterhilfe“ in Tabelle 2, wurde ebenfalls damit vermischt. Dadurch wurde ein dielektrisches Rohkeramikpulver in Vergleichsbeispiel 3 hergestellt.

2. Herstellung des monolithischen Keramikkondensators

[0116] Zu dem dielektrischen Rohkeramikpulver in jedem der Beispiele 1 bis 9 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurden ein Bindemittel auf der Basis von Polyvinylbutyral und ein organisches Lösungsmittel wie z.B. Ethanol hinzugefügt, und in einer Kugelmühle wurde nass gemischt. Dadurch wurde eine Keramikdickmasse hergestellt.

[0117] Die Keramikdickmasse wurde mit Hilfe eines Rakelverfahrens zu Bahnen geformt, so dass dielektrische Keramiksichten nach dem Hartbrennen eine Dicke von 4 m hatten und dadurch rechteckige Keramikgrünlinge hergestellt wurden.

[0118] Als Nächstes wurden leitfähige Pastenfilme geformt, indem eine leitfähige Paste, hauptsächlich bestehend aus Nickel, im Siebdruckverfahren auf die Keramikgrünlinge aufgetragen wurde.

[0119] Mehrere Keramikgrünlinge, die mit den leitfähigen Pastenfilmen versehenen Keramikgrünlinge enthielten, wurden so laminiert, dass die leitfähigen Pastenfilme abwechselnd an jeder Endfläche exponiert wurden. Dadurch wurde ein Grünlaminat hergestellt.

[0120] Das Grünlaminat wurde in einer Stickstoffatmosphäre auf 350°C erwärmt, um das Bindemittel zu entfernen, und anschließend wurde 2 Stunden lang bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen in einer reduzierenden Atmosphäre, bestehend aus den Gasen H_2 , N_2 und H_2O mit einem Sauerstoffteildruck von 10^{-9} bis 18^{12} MPa hartgebrannt, um ein gesintertes Laminat zu erhalten.

[0121] Eine leitfähige Paste, die eine Glasurmasse auf der Basis von B_2O_3 - Li_2O - SiO_2 - BaO und Silber als leitfähige Komponente enthält, wurde auf beide Endflächen des Laminats angebracht, und es wurde bei 800°C in einer Stickstoffatmosphäre gebacken. Dadurch wurden externe Elektroden, die elektrisch mit den internen Elektroden verbunden waren, geformt.

[0122] Jeder so hergestellte monolithische Keramikkondensator hatte Außenabmessungen, bei denen die Breite 1,6 mm, die Länge 3,2 mm und die Dicke 1,2 mm betrug, und die zwischen den internen Elektroden angeordneten dielektrischen Keramiksichten hatten eine Dicke von 4 μm . Die Gesamtanzahl effektiver dielektrischer Keramiksichten betrug 100, und der Bereich der Gegenelektrode pro Schicht betrug $2,1 \text{ mm}^2$.

3. Beurteilung der elektrischen Eigenschaften

[0123] In Bezug auf den so herstellten monolithischen Keramikkondensator in jedem der Beispiele 1 bis 9 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurden verschiedene elektrische Eigenschaften beurteilt.

[0124] Zuerst wurden die dielektrische Konstante ϵ und der Isolationswiderstand bei Raumtemperatur für jeden monolithischen Keramikkondensator gemessen. Die dielektrische Konstante ϵ wurde bei 25°C , 1 kHz und 1 V_{rms} gemessen. Um den Isolationswiderstand bei einem elektrischen Feld von 10 kV/mm zu messen, wurde 2 Minuten lang eine Gleichspannung von 40 V angelegt, und der Isolationswiderstand wurde bei $+25^\circ\text{C}$ gemessen. Das Produkt der Kapazitanz (C) und des Isolationswiderstands (R), d.h., das Produkt CR, wurde erhalten.

[0125] Die Veränderungsrate der Kapazitanz bei Temperatur wurde ebenfalls gemessen. In Bezug auf die Veränderungsrate der Kapazitanz bei Temperatur wurde das X8R-Merkmal gemäß dem EIA-Standard beurteilt. Das heißt, die Veränderungsrate bei -55°C und die Veränderungsrate bei 150°C basierend auf der Kapazitanz bei 25°C ($\Delta C/C_{25}$) wurden gemessen.

[0126] Ein Hochtemperatur-Belastungstest wurde ebenfalls durchgeführt, wobei die Veränderung des Isolationswiderstands über Zeit für 36 Proben für jedes Beispiel gemessen wurde durch Anlegen einer Spannung von 60 V bei 170°C , um ein elektrisches Feld von 15 kV/mm zu erzeugen. Die Zeit, in welcher der Isolationswiderstand 200 k Ω oder weniger erreichte, wurde als Lebensdauer definiert, und eine durchschnittliche Lebensdauer wurde berechnet.

[0127] Die Veränderungsrate der Kapazitanz (d.h., dielektrische Konstante) in Anwesenheit einer angelegten Gleichspannung von 3 kV/mm wurde basierend auf der Kapazitanz in Abwesenheit der angelegten Gleichspannung berechnet.

[0128] Tabelle 3 zeigt die dielektrische Konstante ϵ , das Produkt CR, die Temperaturmerkmale ($\Delta C/C_{25}$), die durchschnittliche Lebensdauer und die Veränderung der Kapazitanz in Anwesenheit der angewendeten Gleichspannung.

Tabelle 3

	Hartbrenn-temperatur [°C]	Dielektrische Konstante ϵ	Produkt CR [ΩF]	Temperaturmerkmale ($\Delta C/C_{25}$) [%]	-55 °C	150 °C	Durchschnittliche Lebensdauer [Stunde]	Veränderungsrate der Kapazitzanz in Anwesenheit angewendeter Gleichspannung [%]
Beispiel 1	1140	1290	5820	-6,1	-14,6	280	-5,8	
Beispiel 2	1160	1470	6940	-8,0	-11,3	148	-6,6	
Beispiel 3	1180	1820	5620	-7,7	-6,8	315	-8,9	
Beispiel 4	1180	1780	6130	-7,3	-8,2	214	-7,6	
Beispiel 5	1200	2150	5200	-9,1	-13,3	185	-9,9	
Beispiel 6	1220	2210	5390	-6,9	-14,5	150	-11,0	
Beispiel 7	1220	1770	5510	-9,0	-11,7	253	-8,6	
Beispiel 8	1180	1730	6450	-5,4	-9,1	268	-9,1	
Beispiel 9	1160	1920	7120	-7,5	-12,0	323	-6,7	
Vergleichsbeispiel 1	1160	1950	1930	-15,2	-7,1	8	-14,3	
Vergleichsbeispiel 2	1200	1780	3900	-7,0	-19,8	180	-12,7	
Vergleichsbeispiel 3	1250	2580	3060	-8,8	-22,7	22	-26,4	

4. Untersuchung der Mikrostrukturen

[0129] In Bezug auf die monolithischen Keramikkondensatoren in Beispielen 1 bis 4 und 6 bis 8 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurden die Mikrostrukturen der dielektrischen Keramiken, aus denen die dielektrischen Keramikschichten bestehen, untersucht. Spezifischer wurde die Untersuchung wie folgt durchgeführt.

[0130] Zuerst wurde eine Probe des monolithischen Keramikkondensators senkrecht zu den Oberflächen, entlang derer sich die internen Elektroden erstreckten, poliert, um die dielektrischen Keramikschichten zu exponieren. Die Kristallkörper und die Korngrenzen (einschließlich Dreifachpunkte) wurden unter einem Transmissions-Elektronenmikroskop betrachtet. Um den Ca-Anteil in Kristallkörpern zu analysieren, wurden mindestens 10 Kristallkörper willkürlich ausgewählt. Wie in [Fig. 2](#) dargestellt, wurden mindestens 9 Analysepunkte in jedem der ausgewählten Kristallkörper **41** ausgewählt, einschließlich des Mittelpunkts (Analysepunkt 1) und aller Punkte (Analysepunkte 6 bis 9), die sich innerhalb von 5% von der Oberfläche des Kristallkorns **41** in Bezug auf den Durchmesser befanden. Als Elektronenstrahl für die Analyse wurde eine 2 nm Sonde verwendet.

[0131] Zum Beispiel wurden die Ca-Konzentrationen an den Analysepunkten 1 bis 9 durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) unter Verwendung des Transmissions-Elektronenmikroskops gemessen, und der Mittelwert wurde berechnet und als durchschnittliche Ca-Konzentration in dem Kristallkorn definiert. Als interkristalline Variation in der durchschnittlichen Ca-Konzentration wurde der CV-Wert (%), d.h., (Standardabweichung/Durchschnittswert) × 100 berechnet. Diese Ergebnisse sind in "CV-Wert der durchschnittlichen Ca-Konzentration in Kristallkorn" in Tabelle 4 unten angegeben.

[0132] Eine unterbrochene Oberfläche der Probe des monolithischen Keramikkondensators wurde Wärmeätzung ausgesetzt, und die geätzte Oberfläche wurde unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops fotografiert. Die Korngröße wurde anhand des Fotos ermittelt. Mindestens 10 Kristallkörper wurden willkürlich ausgewählt, und der Mittelwert der Korngrößen wurde berechnet und als durchschnittliche Korngröße definiert. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4 in der Spalte „Durchschnittliche Korngröße von Kristallkörpern“ angegeben.

Tabelle 4

	CV-Wert der durchschnittlichen Ca-Konzentration im Kristallkorn [%]	Durchschnittliche Korngröße von Kristallkörpern [µm]
Beispiel 1	23	0,05
Beispiel 2	37	0,18
Beispiel 3	15	0,54
Beispiel 4	12	0,76
Beispiel 6	5	1,00
Beispiel 7	9	0,38
Beispiel 8	11	0,43
Vergleichsbeispiel 1	4	1,30
Vergleichsbeispiel 3	0	0,78

[0133] In Bezug auf die monolithischen Keramikkondensatoren der Beispiele 5 und 9 und Vergleichsbeispiel 2 wurden mindestens 10 Kristallkörper willkürlich in derselben Weise wie oben beschrieben ausgewählt, und die Ca-Konzentration von mehreren Analysepunkten in jedem Kristallkorn wurde ermittelt. Die intrakristalline Variation der Ca-Konzentration, d.h., der CV-Wert, und das Verhältnis der Anzahl Kristallkörper, in denen der CV-Wert 5% oder mehr ist, wurden berechnet. Diese Ergebnisse sind in der Spalte „Verhältnis von Kristallkörpern mit CV-Wert 5% oder mehr“ in Tabelle 5 unten angegeben.

[0134] In Bezug auf Beispiele 5 und 9 und Vergleichsbeispiel 2 wurde die durchschnittliche Korngröße von Kristallkörpern ebenfalls in derselben Weise wie oben beschrieben ermittelt. Diese Ergebnisse sind ebenfalls

in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

	Verhältnis von Kristallkörnern mit einem CV-Wert von 5 % oder mehr [%]	Durchschnittliche Korngröße von Kristallkörnern [μm]
Beispiel 5	10	0,95
Beispiel 9	43	0,65
Vergleichsbeispiel 2	5	0,46

5. Vergleichsbeurteilung

[0135] In jedem der Beispiele 1 bis 4 und 6 bis 8 beträgt der „CV-Wert der durchschnittlichen Ca-Konzentration im Kristallkorn“ ungefähr 5% oder mehr, wie in Tabelle 4 angegeben, und es ist offensichtlich, dass mehrere Kristallkörper mit relativ stark unterschiedlichem Ca-Anteil vorhanden sind.

[0136] In jedem der Beispiele 5 und 9 beträgt das „Verhältnis von Kristallkörnern mit CV-Wert 5% oder mehr“ ungefähr 10% oder mehr, wie in Tabelle 5 angegeben.

[0137] In jedem der Beispiele 1 bis 9 erfüllen die „Temperaturmerkmale“ die im EIA-Standard festgelegten X8R-Merkmale, wie in Tabelle 3 angegeben, ist das "Produkt CR" relativ hoch und ist die durchschnittliche Lebensdauer relativ lang, was auf eine ausgezeichnete Zuverlässigkeit hinweist. Die "Veränderungsrate der Kapazitanz bei Gleichstrom in Anwesenheit angewandter Gleichspannung" ist klein.

[0138] Im Gegensatz dazu beträgt der „CV-Wert der durchschnittlichen Ca-Konzentration im Kristallkorn“ in Vergleichsbeispiel 1, wie in Tabelle 4 angegeben, 4 %, und es ist offensichtlich, dass mehrere Kristallkörper mit relativ stark unterschiedlichem Ca-Anteil nicht vorhanden sind.

[0139] Infolgedessen erfüllen in Vergleichsbeispiel 1 die „Temperaturmerkmale“ die im EIA-Standard festgelegten X8R-Merkmale nicht, wie in Tabelle 3 angegeben, ist das „Produkt CR“ mit 1.930 relativ klein, und die „durchschnittliche Lebensdauer“ ist mit 9 Stunden kurz. Darum ist es nicht möglich, eine ausreichende Zuverlässigkeit zu erhalten. In Vergleichsbeispiel 1 übersteigt der „Ca-Anteil“ ungefähr 20 Mol, wie in Tabelle 2 angegeben, was ebenfalls als ein Faktor für eine Verminderung der "durchschnittlichen Lebensdauer" betrachtet wird.

[0140] In Vergleichsbeispiel 2 beträgt das „Verhältnis von Kristallkorn mit CV-Wert 5% oder mehr“ nur 5 %, wie in Tabelle 5 angegeben. Infolgedessen erfüllen die „Temperaturmerkmale“ die im EIA-Standard festgelegten X8R-Merkmale nicht, wie in Tabelle 3 angegeben.

[0141] In Vergleichsbeispiel 3 beträgt der „CV-Wert der durchschnittlichen Ca-Konzentration im Kristallkorn“ 0 %, wie in Tabelle 4 angegeben., und es ist offensichtlich, dass mehrere Kristallkörper mit unterschiedlichen Ca-Anteilen nicht vorhanden sind. In Vergleichsbeispiel 3 erfüllen die „Temperaturmerkmale“ die im EIA-Standard festgelegten X8R-Merkmale nicht, und die „durchschnittliche Lebensdauer“ ist mit 22 Stunden kurz, wie in Tabelle 3 angegeben. Darum ist es nicht möglich, eine ausreichende Zuverlässigkeit zu erhalten. Die „Veränderungsrate der Kapazitanz in der Anwesenheit angewandter Gleichspannung“ ist mit – 26,4% groß.

[0142] In der dielektrischen Keramik der vorliegenden Erfindung beträgt die interkristalline Variation der durchschnittlichen Ca-Konzentration in jedem Korn im Hinblick auf den CV-Wert ungefähr 5 % oder mehr, oder das Verhältnis der Anzahl Kristallkörper, in denen die intrakristalline Variation der CA-Konzentration im Hinblick auf den CV-Wert ungefähr 5 % oder mehr beträgt, beträgt ungefähr 10 % oder mehr. Infolgedessen ist die Veränderung der dielektrischen Konstante bei Temperatur und die Abhängigkeit von Gleichspannung klein, das Produkt CR ist hoch, und der Isolationswiderstand hat eine lange beschleunigte Lebensdauer bei hohen Temperaturen und hohen Spannungen.

[0143] Darum weist sie, auch wenn die Dicke der Schichten vermindert wird, eine hervorragende Zuverlás-

sigkeit auf.

[0144] Durch Herstellen eines monolithischen Keramikkondensators unter Verwendung der dielektrischen Keramik kann der monolithische Keramikkondensator miniaturisiert werden, und seine Kapazitanz kann erhöht werden, weil die Dicke der dielektrischen Keramiksichten vermindert werden kann. Da die Temperaturmerkmale der Kapazitanz die im EIA-Standard festgelegten X8R-Merkmale erfüllen, kann die dielektrische Keramik sehr vorteilhaft für monolithische Keramikkondensatoren in Anwendungen für Fahrzeuge usw. eingesetzt werden.

[0145] Durch Einstellen des Ca-Anteils auf 20 Mol oder weniger in Bezug auf 100 Mol ABO_3 in der dielektrischen Keramik, unter Beibehaltung der Effekte der Ca-Komponente, um die Curie-Temperatur auf das höhere Niveau zu verschieben, die Veränderung der dielektrischen Konstante über Zeit zu stabilisieren und die Abhängigkeit der dielektrischen Konstante von Gleichspannung und dem Produkt CR zu verbessern, ist es möglich, die Nachteile zu vermeiden, dass die beschleunigte Lebensdauer des Isolationswiderstands bei hohen Temperaturen und hohen Spannungen infolge des zu hohen Ca verkürzt werden.

[0146] Durch Einstellen der durchschnittlichen Korngröße der Kristallkörper, aus denen die dielektrische Keramik der vorliegenden Erfindung besteht, auf ungefähr 1,0 μm oder weniger, kann die dielektrische Keramik den Anforderungen der verminderten Dicke der dielektrischen Keramiksichten von dielektrischen Keramikkondensatoren besser gerecht werden.

Patentansprüche

1. Dielektrische Keramik, bestehend aus einer Hauptkomponente, die Ba, Ca und Ti enthält und die eine Perowskitstruktur aufweist, dargestellt durch die allgemeine Formel ABO_3 ;

einer ersten Zusatzkomponente, die R enthält, wobei R mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Y, ist;

einer zweiten Zusatzkomponente, die M enthält, wobei M mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cu, Mg und V ist;

und einer Sinterhilfe,

wobei Kristallkörper der dielektrischen Keramik Ca enthalten, und die interkristalline Variation in der durchschnittlichen Ca-Konzentration in jedem Korn 5 % oder mehr beträgt.

2. Dielektrische Keramik nach Anspruch 1, wobei die Anzahl Kristallkörper, in denen die intrakristalline Variation der Ca-Konzentration 5 % oder mehr beträgt zur Gesamtanzahl der Kristallkörper, die Ca enthalten, 10 % oder mehr beträgt.

3. Dielektrische Keramik nach Anspruch 2, wobei der Ca-Anteil 20 Mol oder weniger in Bezug auf 100 Mol ABO_3 beträgt.

4. Dielektrische Keramik nach Anspruch 3, wobei die durchschnittliche Korngröße der Kristallkörper 1,0 μm oder weniger beträgt.

5. Dielektrische Keramik nach Anspruch 4, wobei der Inhalt der ersten und zweiten Zusatzkomponenten 0,1 bis 10 Mol in Bezug auf 100 Mol ABO_3 beträgt.

6. Dielektrische Keramik nach Anspruch 1, wobei der Ca-Anteil 20 Mol oder weniger in Bezug auf 100 Mol ABO_3 beträgt.

7. Dielektrische Keramik nach Anspruch 6, wobei die durchschnittliche Korngröße von Kristallkörnern 1,0 μm oder weniger beträgt.

8. Dielektrische Keramik nach Anspruch 7, wobei der Inhalt der ersten und zweiten Zusatzkomponenten 0,1 bis 10 Mol in Bezug auf 100 Mol ABO_3 beträgt.

9. Dielektrische Keramik nach Anspruch 1, wobei die durchschnittliche Korngröße der Kristallkörper 1,0 μm beträgt.

10. Dielektrische Keramik nach Anspruch 9, wobei der Inhalt der ersten und zweiten Zusatzkomponenten

0,1 bis 10 Mol in Bezug auf 100 Mol ABO_3 beträgt.

11. Dielektrische Keramik nach Anspruch 1, wobei der Inhalt der ersten und zweiten Zusatzkomponenten 0,1 bis 10 Mol in Bezug auf 100 Mol ABO_3 beträgt.

12. Verwendung einer dielektrischen Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für einen monolithischen Keramikkondensator, bestehend aus:
einem Laminat, bestehend aus mindestens drei dielektrischen Keramiksichten und mindestens zwei internen Elektroden, die sich entlang verschiedener Schnittstellen zwischen dielektrischen Schichten erstrecken und die sich in Laminierungsrichtung überlappen; und
einem Paar externer Elektroden, angeordnet auf den Außenoberflächen des Laminats, so dass sie elektrisch mit den verschiedenen internen Elektroden verbunden werden können,
wobei die dielektrischen Keramiksichten eine dielektrische Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthalten.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

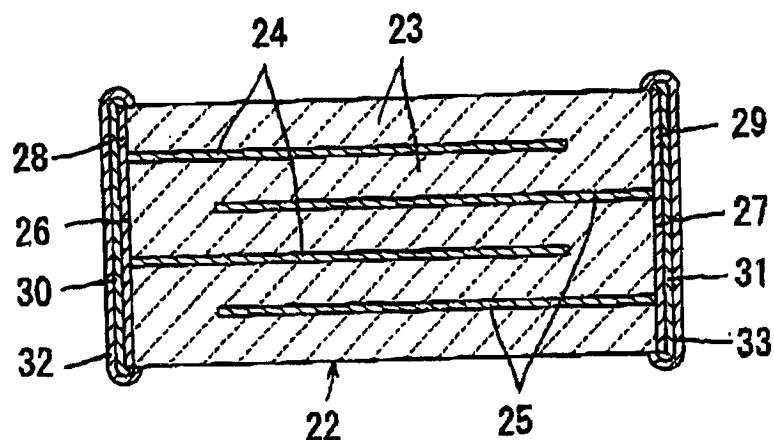


FIG. 1

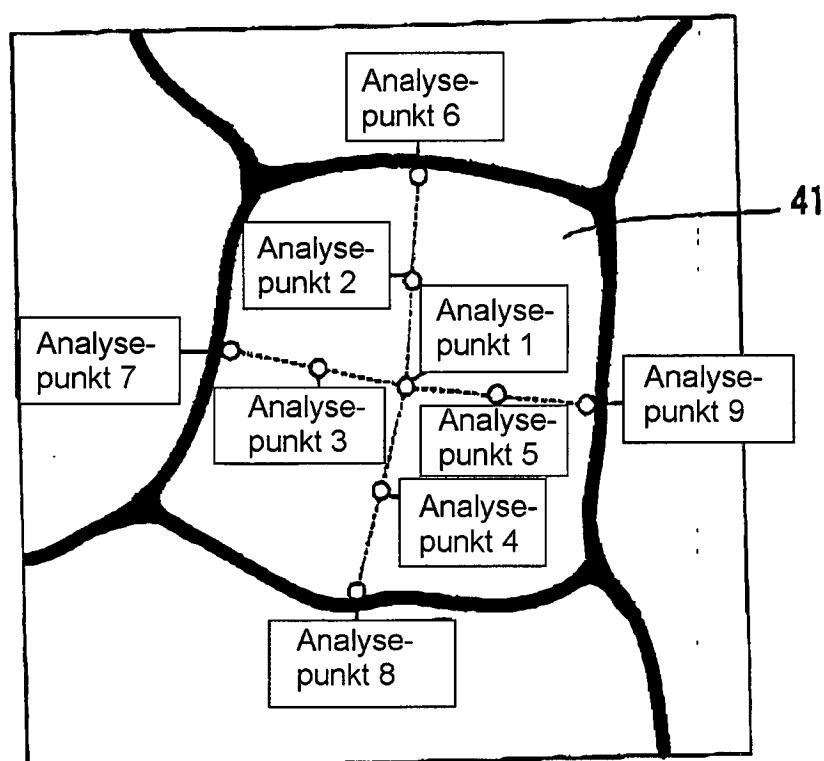


FIG. 2