



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117642832 A

(43) 申请公布日 2024.03.01

(21) 申请号 202280047024.5

(22) 申请日 2022.07.16

(30) 优先权数据

2021-160231 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/027953 2022.07.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/053675 JA 2023.04.06

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 大西英靖 大原隆志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 刘慧群

(51) Int.Cl.

H01G 4/30 (2006.01)

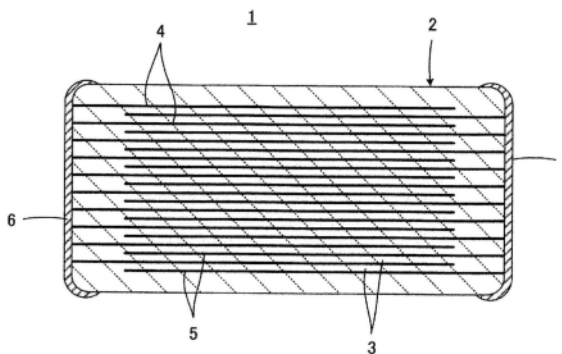
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

层叠陶瓷电容器

(57) 摘要

提供一种具备即使被薄层化也能够将覆盖率维持得比较高的内部电极的层叠陶瓷电容器。层叠陶瓷电容器(1)具备层叠体(2),层叠体(2)具有包含陶瓷的被层叠的多个电介质层(3)以及沿着电介质层(3)间的多个界面而分别配置的多个内部电极(4、5),其中,内部电极(4、5)除了导电性金属成分之外,包含从 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 选择的至少一种。内部电极(4、5)优选包含镍作为导电性金属成分。



1. 一种层叠陶瓷电容器,具备层叠体,所述层叠体具有:包含陶瓷的被层叠的多个电介质层以及沿着所述电介质层间的多个界面而分别配置的多个内部电极,所述内部电极包含从 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 选择的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述内部电极包含镍作为导电成分。
3. 根据权利要求1或2所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述内部电极具有 $1\mu\text{m}$ 以下的厚度。
4. 根据权利要求1至3中的任一项所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述内部电极具有80%以上的覆盖率。
5. 根据权利要求1至4中的任一项所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述电介质层包含以从 BaTiO_3 、 SrTiO_3 及 CaZrO_3 选择的至少一种为主成分的陶瓷,所述内部电极还包含所述电介质层所包含的从 BaTiO_3 、 SrTiO_3 及 CaZrO_3 选择的至少一种。

层叠陶瓷电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及层叠陶瓷电容器,尤其涉及层叠陶瓷电容器所具备的内部电极的组成。

背景技术

[0002] 层叠陶瓷电容器通常具备层叠体和多个外部电极,该层叠体具有包含陶瓷的被层叠的多个电介质层和沿着电介质层间的多个界面而分别配置的多个内部电极,该多个外部电极设置在层叠体的外表面,并且与内部电极电连接。内部电极具备在层叠体的层叠方向上交替配置的多个第1内部电极和多个第2内部电极,外部电极具备与第1内部电极电连接的第1外部电极以及与所述第2内部电极电连接的第2外部电极。

[0003] 为了实现这样的构造的层叠陶瓷电容器的小型且大容量化,要求将电介质层及内部电极薄层化,并且提高内部电极的覆盖率(电极连续性)。一般,在制造层叠陶瓷电容器时的烧成工序中,由于要成为内部电极的导电性糊剂膜所包含的导电性金属粒子烧结的温度比构成电介质层的陶瓷烧结的温度低,所以内部电极所包含的金属粒子先烧结。这成为使内部电极的覆盖率降低的原因。尤其对于被薄层化为例如厚度 $1\mu\text{m}$ 以下的内部电极,覆盖率容易降低,存在由于这样的覆盖率的降低从而大容量化容易受阻碍的问题。

[0004] 于是,为了以高的覆盖率形成被薄层化的内部电极,在制造层叠陶瓷电容器时的烧成工序中,需要进一步提高要成为内部电极的导电性糊剂膜所包含的导电性金属粒子烧结的温度。据此,能够使要成为内部电极的导电性糊剂膜所包含的金属粒子烧结的温度接近构成电介质层的陶瓷开始烧结的温度,能够在内部电极与电介质层之间使烧结时的收缩定时接近。其结果,内部电极的覆盖率变高,能够实现大容量化。

[0005] 为了通过上述的方法,提高内部电极的覆盖率,实现大容量化,例如如专利文献1(日本特开2016-31807号公报)的第0004段等所记载的那样,已知在内部电极形成用的导电性糊剂中添加与构成电介质层的陶瓷的组成类似的组成的陶瓷材料、即共通材料。通过添加共通材料,能够使要成为内部电极的导电性糊剂膜所包含的金属粒子的烧结定时向更高温侧移动,能够使导电性糊剂膜所包含的金属粒子烧结的温度接近构成电介质层的陶瓷烧结的温度。

[0006] 在先技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-31807号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 但是,不可否认即使在内部电极形成用的导电性糊剂中添加共通材料,导电性糊剂所包含的金属粒子烧结的温度也还是比构成电介质层的陶瓷烧结的温度低,希望进一步改善。尤其关于被薄层化为例如厚度 $1\mu\text{m}$ 以下的内部电极,强烈要求对于阻碍大容量化的覆

盖率降低的问题的有效的解决方案。

[0011] 于是,本发明鉴于这样的问题而完成,目的在于提供一种具备即使被薄层化也能够将覆盖率维持得比较高的内部电极的层叠陶瓷电容器。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 本发明涉及的层叠陶瓷电容器具备层叠体,该层叠体具有包含陶瓷的被层叠的多个电介质层以及沿着电介质层间的多个界面而分别配置的多个内部电极。

[0014] 为了解决上述的技术问题,在本发明中,特征在于,内部电极包含从 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 选择的至少一种。

[0015] 发明效果

[0016] 根据本发明,内部电极所包含的从 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 选择的至少一种,有助于提高内部电极的覆盖率。因此,能够使得即使内部电极被薄层化,内部电极的覆盖率也不降低,层叠陶瓷电容器的大容量化不受阻碍。

附图说明

[0017] 图1是示意性示出基于本发明的一实施方式的层叠陶瓷电容器1的剖视图。

具体实施方式

[0018] 参照图1来说明基于本发明的一实施方式的层叠陶瓷电容器1的构造。

[0019] 层叠陶瓷电容器1具备层叠体2。层叠体2具备包含陶瓷的被层叠的多个电介质层3、以及沿着多个电介质层3间的界面而配置的多个内部电极4及5。内部电极4及5被分类为在层叠体3的层叠方向上交替配置的多个第1内部电极4和多个第2内部电极5。在层叠体2的外表面,更具体而言,在相对置的各端面,分别设置第1外部电极6及第2外部电极7。第1外部电极6与第1内部电极4电连接,第2外部电极7与第2内部电极5电连接。

[0020] 例如,电介质层3包含以 ABO_3 (A是Ba、Ca及Sr中的至少一种,B是Ti及Zr中的至少一种)为主成分的陶瓷。此外,陶瓷也可以以上述 ABO_3 为主成分,并且包含Mn、Mg、Si、Y、Dy及Gd中的至少一种作为副成分。

[0021] 内部电极4及5优选包含Ni作为导电成分。并且,作为特征性的组成,内部电极4及5包含从 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 选择的至少一种。 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 具有钛铁矿晶体构造。

[0022] 另外,由后述的实验例可知,在优选的实施方式中,电介质层3包含以从 BaTiO_3 、 SrTiO_3 及 CaZrO_3 选择的至少一种为主成分的陶瓷,内部电极4及5包含镍作为导电成分,作为陶瓷材料,包含从 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 选择的至少一种,并且根据需要,还包含电介质层3所包含的从 BaTiO_3 、 SrTiO_3 及 CaZrO_3 选择的至少一种。

[0023] 例如,外部电极6及7通过在层叠体2的端面涂敷将Ag或Cu作为导电成分的主成分的导电性糊剂,并且对其进行烧附而形成。根据需要,也可以在通过烧附而形成的上述厚膜上例如实施Ni镀覆以及在其上实施Sn镀覆。

[0024] 例如,层叠陶瓷电容器1经过如下那样的工序来制造。首先,制作包含成为上述那样的组成的陶瓷的原料粉末的陶瓷浆料。接着,对陶瓷浆料应用适当的片成形法,使陶瓷生片成形。接着,在多个陶瓷生片中的给定的陶瓷生片上,通过印刷等涂敷要成为各个内部电

极4及5的导电性糊剂。接着,将多个陶瓷生片层叠之后进行压接,得到未加工的层叠体。接着,将未加工的层叠体烧成。通过该烧成的工序,陶瓷生片成为电介质层3。之后,在层叠体3的端面形成外部电极6及7。

[0025] 制造上述的层叠陶瓷电容器1时所使用的要成为内部电极4及5的导电性糊剂,优选如以下那样来制作。

[0026] 在制作导电性糊剂时,实施:第1工序,准备包含陶瓷粉末、有机溶剂及分散剂的陶瓷粉末浆料;第2工序,准备包含导电性金属粉末、有机溶剂及分散剂的金属粉末浆料;第3工序,准备包含有机树脂成分及有机溶剂的有机载体;以及第4工序,将上述陶瓷粉末浆料、金属粉末浆料及有机载体混合。

[0027] 更详细而言,在第1工序中,通过将陶瓷粉末及分散剂混合于有机溶剂,来制作陶瓷粉末浆料。

[0028] 作为上述陶瓷粉末,例如,使用包含从作为 ABO_3 氧化物的 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ 及 $MnTiO_3$ 选择的至少一种的材料,并且,除此之外,有时使用包含从作为共通材料的 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 及 $CaZrO_3$ 选择的至少一种的材料。

[0029] 在后述的第2工序中制作的金属粉末浆料所包含的导电性金属粉末包含镍时,上述作为 ABO_3 氧化物的 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ 及 $MnTiO_3$ 成为 ABO_3 中的A位置元素的6配位的离子半径相对于镍的6配位的离子半径的比率成为0.97以上且1.04以下的、特定离子半径的 ABO_3 型的氧化物。

[0030] 根据包含从作为 ABO_3 氧化物的 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ 及 $MnTiO_3$ 选择的至少一种的陶瓷粉末,在烧成时,能够抑制与第2工序中制作的金属粉末浆料所包含的导电性金属粉末之间可能产生的反应。陶瓷粉末以上述 ABO_3 氧化物为主成分,进而也可以包含Mn、Mg、Si、Y、Dy及Gd中的至少一种作为副成分。在包含这样的副成分的情况下,陶瓷粒子的晶粒生长被抑制,有时能够有效地抑制金属粒子的烧结。

[0031] 作为第1工序中混合于陶瓷粉末的分散剂,例如,能够使用阴离子系高分子分散剂,作为有机溶剂,例如,能够使用二氢松油醇。

[0032] 在第2工序中,通过将导电性金属粉末及分散剂混合于有机溶剂,从而制作金属粉末浆料。作为导电性金属粉末,例如,使用包含镍或其合金的粉末。作为第2工序中使用的分散剂及有机溶剂,能够使用与第1工序中使用的材料相同的材料。

[0033] 在第3工序中,通过将有机树脂成分混合于有机溶剂,从而制作有机载体。作为有机树脂成分,例如,能够使用乙基纤维素树脂。关于第3工序中使用的有机溶剂,也能够使用与第1工序中使用的材料相同的材料。

[0034] 在第4工序中,混合上述的陶瓷粉末浆料、金属粉末浆料及有机载体。据此,得到要成为内部电极4及5的导电性糊剂。该导电性糊剂包含陶瓷粉末浆料,如前所述,陶瓷粉末浆料包含陶瓷粉末,该陶瓷粉末包含从作为特定离子半径的 ABO_3 氧化物的 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ 及 $MnTiO_3$ 选择的至少一种,所以经过烧成工序而制造的层叠陶瓷电容器1所具备的内部电极4及5会包含从 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ 及 $MnTiO_3$ 选择的至少一种。

[0035] [实验例]

[0036] 接下来,说明为了确认本发明所产生的效果而实施的实验例。

[0037] 在该实验例中,作为内部电极形成用导电性糊剂所包含的导电性金属粉末,准备

了镍粉末。

[0038] 另一方面,作为构成内部电极形成用导电性糊剂所包含的陶瓷粉末的特定离子半径的 ABO_3 氧化物,除了 $NiTiO_3$ 、 $MgTiO_3$ 及 $MnTiO_3$ 之外,还准备了 $CuTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ 及 $SrTiO_3$ 。在表1中,关于这些 ABO_3 氧化物,示出“晶体构造”、“配位数”、“A位置元素”以及“离子半径”。另外,虽然Ba、Ca及Sr在原钙钛矿构造时为12配位,但是对于Ba、Ca及Sr,在固溶到钛铁矿构造的6配位的元素(Ni, Mg, Mn)的位置时也为6配位,所以表1的“离子半径”示出6配位的值。

[0039] [表1]

ABO_3 氧化物	晶体 构造	配位数	A位置 元素	离子半径 (Å)
$NiTiO_3$	钛铁矿	6	Ni	0.69
$MgTiO_3$	钛铁矿	6	Mg	0.72
[0040] $MnTiO_3$	钛铁矿	6	Mn	0.67
$CuTiO_3$	钛铁矿	6	Cu	0.73
$BaTiO_3$	钙钛矿	12	Ba	1.35
$CaZrO_3$	钙钛矿	12	Ca	1.00
$SrTiO_3$	钙钛矿	12	Sr	1.18

[0041] 以下,说明改变构成电介质层的陶瓷原料而实施的实验例1、实验例2及实验例3。

[0042] (实验例1) 构成电介质层的陶瓷的主成分: $BaTiO_3$

[0043] 1. 构成电介质层的 $BaTiO_3$ 系陶瓷原料的制作

[0044] 作为起始原料,称量主成分 $BaCO_3$ 及 TiO_2 的各粉末,通过球磨机混合了72小时后,以最高温度 $1000^{\circ}C$ 热处理2小时,得到热处理粉末。另一方面,作为副成分,准备 MnO 、 Dy_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 及 $BaCO_3$ 的各粉末,对于上述热处理粉末,称量副成分粉末,使得成为 $100BaTiO_3 + 0.5Mn + 1.0Dy + 1.0Mg + 1.0Si + 2.0Ba$ 的组成比,将这些副成分粉末加入上述热处理粉末并通过球磨机混合24小时后,使其干燥,得到 $BaTiO_3$ 系陶瓷原料粉末。

[0045] 2. 内部电极形成用导电性糊剂的制作

[0046] 将后述的表2所示的“ ABO_3 氧化物”的粉末和用于上述电介质层的 $BaTiO_3$ 系陶瓷原料粉末用作内部电极形成用导电性糊剂所包含的陶瓷粉末。

[0047] 称量这些“ ABO_3 氧化物”的粉末和 $BaTiO_3$ 系陶瓷原料粉末,使得成为表2所示的“添加比率”,将这些粉末、作为有机溶剂的二氢松油醇以及作为分散剂的阴离子系高分子分散剂用无介质搅拌式研磨机预混合之后,用介质搅拌式研磨机进行分散处理,制作了陶瓷粉末浆料(第1工序)。

[0048] 另一方面,将作为导电性金属粉末的镍粉末、作为有机溶剂的二氢松油醇以及作为分散剂的阴离子系高分子分散剂用三辊研磨机进行分散处理,制作了金属粉末浆料(第2

工序)。

[0049] 并且,将作为有机树脂成分的乙基纤维素树脂以及作为有机溶剂的二氢松油醇进行混合,得到有机载体(第3工序)。

[0050] 之后,在上述有机载体中加入上述金属粉末浆料和上述陶瓷粉末浆料,进行混合/分散处理,制作了内部电极形成用导电性糊剂(第4工序)。

[0051] 在表2中,示出A位置元素的6配位的离子半径相对于内部电极中要包含的镍的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比(A位置元素/金属镍)”。另外,关于试料8,示出了Ba的表1所示的6配位的离子半径(1.35Å)相对于Ni的6配位的离子半径(0.69Å)的比率。

[0052] 3.层叠陶瓷电容器的制作

[0053] 制作包含由上述1所制作的BaTiO₃系陶瓷原料粉末的陶瓷浆料,接着,对陶瓷浆料应用刮刀法,使陶瓷生片成形。接着,在多个陶瓷生片中的给定的陶瓷生片上,通过丝网印刷而涂敷了由上述2所制作的内部电极形成用导电性糊剂。接着,将多个陶瓷生片层叠后进行压接,得到未加工的层叠体。接着,对未加工的层叠体进行了烧成。之后,在烧结的层叠体的端面形成外部电极,制作了成为试料的层叠陶瓷电容器。

[0054] 4.评价

[0055] [表2]

[0056]

试料	ABO ₃ 氧化物	添加比率〔体积%〕		离子半径比 (A位置元素 /金属镍)	覆盖率 〔%〕	评价
		ABO ₃ 氧化物	BaTiO ₃			
1	NiTiO ₃	100	0	1.00	85	○
2	MgTiO ₃	100	0	1.04	85	○
3	MnTiO ₃	100	0	0.97	84	○
4	CuTiO ₃	100	0	1.06	75	×
5	NiTiO ₃	10	90	1.00	85	○
6	MgTiO ₃	10	90	1.04	85	○
7	MnTiO ₃	10	90	0.97	84	○
8	—	—	100	1.96	74	×

[0057] 通过电场剥离,将位于成为试料的层叠陶瓷电容器所具备的层叠体的高度方向上的中央部的内部电极和电介质层相互剥离。

[0058] 接下来,使用显微镜以倍率100倍观察了露出的内部电极的中央部(宽度方向上的1/2且长度方向上的1/2的位置)附近。然后,通过对所得到的图像进行解析,求出了露出的部分中的作为内部电极的导体膜所占的面积的比例,作为表2所示的“覆盖率”。将“覆盖率”为80%以上的试料判定为良好,在“评价”栏中记入“○”,将“覆盖率”低于80%的试料判定为不良,在“评价”栏中记入“×”。

[0059] 5.考察

[0060] 表2的试料1~3及5~7的“评价”为“○”。在这些试料1~3及5~7中,内部电极包含

NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃中的任意者作为ABO₃氧化物。此外,内部电极包含镍作为导电成分。
[0061] 这里,若关注离子半径,则首先,如表1的“NiTiO₃”项所示,镍的6配位的离子半径为0.69Å。另一方面,作为试料1~3及5~7中的内部电极所包含的ABO₃氧化物,NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃各自的A位置元素的6配位的离子半径,如表1所示,分别为0.69Å、0.72Å及0.67Å。

[0062] 在被评价为“○”的试料1~3及5~7中,ABO₃中的A位置元素的6配位的离子半径相对于导电性金属粒子所包含的金属元素的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为0.97以上且1.04以下。

[0063] 如此,试料1~3及5~7中的作为ABO₃氧化物的NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃因为ABO₃中的A位置元素的6配位的离子半径与内部电极要包含的作为导电性金属的镍的6配位的离子半径相等或接近,所以与内部电极中的镍的能量差为0或变小,因此不从内部电极部分放出而残留,发挥作用使得提高内部电极的耐热性。其结果,在试料1~3及5~7中,推测为覆盖率高达84%以上。

[0064] 此外,如试料5~7那样,NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃的添加比率未必是100%,只要是10%以上,就与不包含NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃的任一者的情况相比看到了覆盖率提高的效果。另外,在实验例1中,NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃的添加比率为10%的试料5~7的覆盖率示出与添加比率为100%的试料1~3的覆盖率相等的值这一情况也受到关注。

[0065] 与这些相对,在被评价为“×”的试料4中,作为ABO₃氧化物,使用CuTiO₃,如表1所示,作为ABO₃中的A位置元素的Cu的6配位的离子半径为0.73Å。因此,Cu的6配位的离子半径相对于镍的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为1.06。即,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,覆盖率变低为75%。

[0066] 此外,在同样被评价为“×”的试料8中,在内部电极中仅添加有作为共通材料的BaTiO₃。在该情况下,虽然作为钙钛矿构造的ABO₃中的A位置元素的Ba为12配位,但是固溶于钛铁矿构造的A位置时,需要以作为钛铁矿构造的A位置的配位数的6配位的离子半径进行比较,如表1所示,Ba的6配位的离子半径为1.35Å。因此,Ba的6配位的离子半径相对于镍的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为1.96。因而,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,覆盖率变低为74%。

[0067] 在这些试料4及8中,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,分别推测CuTiO₃及BaTiO₃被从内部电极部分放出,内部电极的耐热性不提高,覆盖率变低。

[0068] (实验例2) 构成电介质层的陶瓷的主成分:CaZrO₃

[0069] 1. 构成电介质层的CaZrO₃系陶瓷原料的制作

[0070] 作为起始原料,称量主成分CaCO₃及ZrO₂的各粉末、以及副成分MnO、SiO₂及MgO的各粉末,通过球磨机混合72小时后,以最高温度1000℃热处理2小时,得到CaZrO₃系陶瓷原料粉末。

[0071] 2. 内部电极形成用导电性糊剂的制作

[0072] 使用后述的表3所示的“ABO₃氧化物”的粉末和用于上述电介质层的CaZrO₃系陶瓷原料粉末,作为内部电极形成用导电性糊剂所包含的陶瓷粉末。

[0073] 称量这些“ABO₃氧化物”的粉末和CaZrO₃系陶瓷原料粉末,使得成为表3所示的“添

加比率”，经过与上述实验例1的情况同样的工序，制作了内部电极形成用导电性糊剂。

[0074] 在表3中，与表2的情况同样地，示出“离子半径比(A位置元素/金属镍)”。另外，关于试料18，示出Ca的表1所示的6配位的离子半径(1.00Å)相对于Ni的6配位的离子半径(0.69Å)的比率。

[0075] 3.层叠陶瓷电容器的制作

[0076] 制作包含由上述1所制作的CaZrO₃系陶瓷原料粉末的陶瓷浆料，接着，对陶瓷浆料应用刮刀法，使陶瓷生片成形。以后，经过与实验例1的情况同样的工序，制作了成为试料的层叠陶瓷电容器。

[0077] 4.评价

[0078] [表3]

[0079]

试料	ABO ₃ 氧化物	添加比率〔体积%〕		离子半径比 (A位置元素 /金属镍)	覆盖率 [%]	评价
		ABO ₃ 氧化物	CaZrO ₃			
11	NiTiO ₃	100	0	1.00	84	○
12	MgTiO ₃	100	0	1.04	84	○
13	MnTiO ₃	100	0	0.97	83	○
14	CuTiO ₃	100	0	1.06	75	×
15	NiTiO ₃	10	90	1.00	83	○
16	MgTiO ₃	10	90	1.04	82	○
17	MnTiO ₃	10	90	0.97	81	○
18	—	0	100	1.45	72	×

[0080] 按照与实验例1的情况同样的步骤，如表3所示，求出“覆盖率”，同样地进行了评价。

[0081] 5.考察

[0082] 表3的试料11~13及15~17的“评价”为“○”。在这些试料11~13及15~17中，内部电极包含NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃中的任意者作为ABO₃氧化物。此外，内部电极包含镍作为导电成分。

[0083] 这里，若关注离子半径，则首先，如表1的“NiTiO₃”项所示，镍的6配位的离子半径为0.69Å。另一方面，作为试料11~13及15~17中的内部电极所包含的ABO₃氧化物，NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃各自的A位置元素的6配位的离子半径，如表1所示，分别为0.69Å、0.72Å及0.67Å。

[0084] 在被评价为“○”的试料11~13及15~17中，ABO₃中的A位置元素的6配位的离子半径相对于导电性金属粒子所包含的金属元素的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为0.97以上且1.04以下。

[0085] 如此，试料11~13及15~17中的作为ABO₃氧化物的NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃因为ABO₃中的A位置元素的6配位的离子半径与内部电极要包含的作为导电性金属的镍的6配位

的离子半径相等或接近,所以与内部电极中的镍的能量差为0或变小,因此不从内部电极部分放出而残留,发挥作用使得提高内部电极的耐热性,其结果,在试料11~13及15~17中,推测为覆盖率高达81%以上。

[0086] 此外,如试料15~17那样, NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 的添加比率未必是100%,只要是10%以上,就与不包含 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 的任一者的情况相比看到了覆盖率提高的效果。

[0087] 与这些相对,在被评价为“×”的试料14中,作为 ABO_3 氧化物,使用 CuTiO_3 ,如表1所示,作为 ABO_3 中的A位置元素的Cu的6配位的离子半径为 0.73\AA 。因此,Cu的6配位的离子半径相对于镍的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为1.06。即,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,覆盖率变低为75%。

[0088] 此外,在同样被评价为“×”的试料18中,在内部电极中仅添加有作为共通材料的 CaZrO_3 。在该情况下,虽然作为钙钛矿构造的 ABO_3 中的A位置元素的Ca为12配位,但是固溶于钛铁矿构造的A位置时,需要以作为钛铁矿构造的A位置的配位数的6配位的离子半径进行比较,如表1所示,Ca的6配位的离子半径为 1.00\AA 。因此,Ca的6配位的离子半径相对于镍的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为1.45。因而,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,覆盖率变低为72%。

[0089] 在这些试料14及18中,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,分别推测 CuTiO_3 及 CaZrO_3 被从内部电极部分放出,内部电极的耐热性不提高,覆盖率变低。

[0090] (实验例3) 构成电介质层的陶瓷的主成分: SrTiO_3

[0091] 1. 构成电介质层的 SrTiO_3 系陶瓷原料的制作

[0092] 作为起始原料,称量主成分 SrCO_3 及 TiO_2 的各粉末、以及副成分 MnO 、 SiO_2 及 MgO 的各粉末,通过球磨机混合72小时后,以最高温度 1000°C 热处理2小时,得到 SrTiO_3 系陶瓷原料粉末。

[0093] 2. 内部电极形成用导电性糊剂的制作

[0094] 使用后述的表4所示的“ ABO_3 氧化物”的粉末和用于上述电介质层的 SrTiO_3 系陶瓷原料粉末,作为内部电极形成用导电性糊剂所包含的陶瓷粉末。

[0095] 称量这些“ ABO_3 氧化物”的粉末和 SrTiO_3 系陶瓷原料粉末,使得成为表4所示的“添加比率”,经过与上述实验例1的情况同样的工序,制作了内部电极形成用导电性糊剂。

[0096] 在表4中,与表2的情况同样地,示出“离子半径比(A位置元素/金属镍)”。另外,关于试料28,示出Sr的表1所示的6配位的离子半径(1.18\AA)相对于Ni的6配位的离子半径(0.69\AA)的比率。

[0097] 3. 层叠陶瓷电容器的制作

[0098] 制作包含由上述1所制作的 SrTiO_3 系陶瓷原料粉末的陶瓷浆料,接着,对陶瓷浆料应用刮刀法,使陶瓷生片成形。以后,经过与实验例1的情况同样的工序,制作了成为试料的层叠陶瓷电容器。

[0099] 4. 评价

[0100] [表4]

试料	ABO ₃ 氧化物	添加比率〔体积%〕		离子半径比 (A位置元素 / 金属镍)	覆盖率 〔%〕	评价
		ABO ₃ 氧化物	SrTiO ₃			
21	NiTiO ₃	100	0	1.00	83	○
22	MgTiO ₃	100	0	1.04	83	○
23	MnTiO ₃	100	0	0.97	82	○
24	CuTiO ₃	100	0	1.06	72	×
25	NiTiO ₃	10	90	1.00	82	○
26	MgTiO ₃	10	90	1.04	82	○
27	MnTiO ₃	10	90	0.97	80	○
28	—	—	100	1.71	70	×

[0101] 按照与实验例1的情况同样的步骤,如表4所示,求出“覆盖率”,同样地进行了评价。

[0102] 5. 考察

[0103] 表4的试料21~23及25~27的“评价”为“○”。在这些试料21~23及25~27中,内部电极包含NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃中的任意者作为ABO₃氧化物。此外,内部电极包含镍作为导电成分。

[0104] 这里,若关注离子半径,则首先,如表1的“NiTiO₃”项所示,镍的6配位的离子半径为0.69Å。另一方面,作为试料21~23及25~27中的内部电极所包含的ABO₃氧化物,NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃各自的A位置元素的6配位的离子半径,如表1所示,分别为0.69Å、0.72Å及0.67Å。

[0105] 在被评价为“○”的试料21~23及25~27中,ABO₃中的A位置元素的6配位的离子半径相对于导电性金属粒子所包含的金属元素的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为0.97以上且1.04以下。

[0106] 如此,试料21~23及25~27中的作为ABO₃氧化物的NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃因为ABO₃中的A位置元素的6配位的离子半径与内部电极要包含的作为导电性金属的镍的6配位的离子半径相等或接近,所以与内部电极中的镍的能量差为0或变小,因此不从内部电极部分放出而残留,发挥作用使得提高内部电极的耐热性,其结果,在试料21~23及25~27中,推测为覆盖率高达80%以上。

[0107] 此外,如试料25~27那样,NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃的添加比率未必是100%,只要是10%以上,就与不包含NiTiO₃、MgTiO₃及MnTiO₃的任一者的情况相比看到了覆盖率提高的效果。

[0108] 与这些相对,在被评价为“×”的试料24中,作为ABO₃氧化物,使用CuTiO₃,如表1所示,作为ABO₃中的A位置元素的Cu的6配位的离子半径为0.73Å。因此,Cu的6配位的离子半径相对于镍的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为1.06。即,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,覆盖率变低为72%。

[0110] 此外,在同样被评价为“×”的试料28中,在内部电极中仅添加有作为共通材料的 SrTiO_3 。在该情况下,虽然作为钙钛矿构造的 ABO_3 中的A位置元素的Sr为12配位,但是固溶于钛铁矿构造的A位置时,需要以作为钛铁矿构造的A位置的配位数的6配位的离子半径进行比较,如表1所示, Sr 的6配位的离子半径为 1.18\AA 。因此, Sr 的6配位的离子半径相对于镍的6配位的离子半径的比率、即“离子半径比”为1.71。因而,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,覆盖率变低为70%。

[0111] 在这些试料24及28中,“离子半径比”偏离0.97以上且1.04以下的范围,分别推测 CuTiO_3 及 SrTiO_3 被从内部电极部分放出,内部电极的耐热性不提高,覆盖率变低。

[0112] 在以上说明的实验例1至3中,作为内部电极形成用导电性糊剂所包含的导电性金属粉末,使用了镍粉末。由于市售的层叠陶瓷电容器在多数情况下使用镍作为内部电极的导电成分,所以作为内部电极形成用导电性糊剂所包含的导电性金属粉末,使用镍粉末在能够减少设计变更这方面是有利的。

[0113] 但是,只要满足内部电极所包含的导电性金属元素的6配位的离子半径成为 NiTiO_3 、 MgTiO_3 及 MnTiO_3 中的A位置元素的6配位的离子半径的(1/1.04)以上且(1/0.97)以下这样的关系,则作为内部电极所包含的导电性金属,也可以使用镍以外的金属。

[0114] 附图标记说明

[0115] 1 层叠陶瓷电容器

[0116] 2 层叠体

[0117] 3 电介质层

[0118] 4、5 内部电极

[0119] 6、7 外部电极。

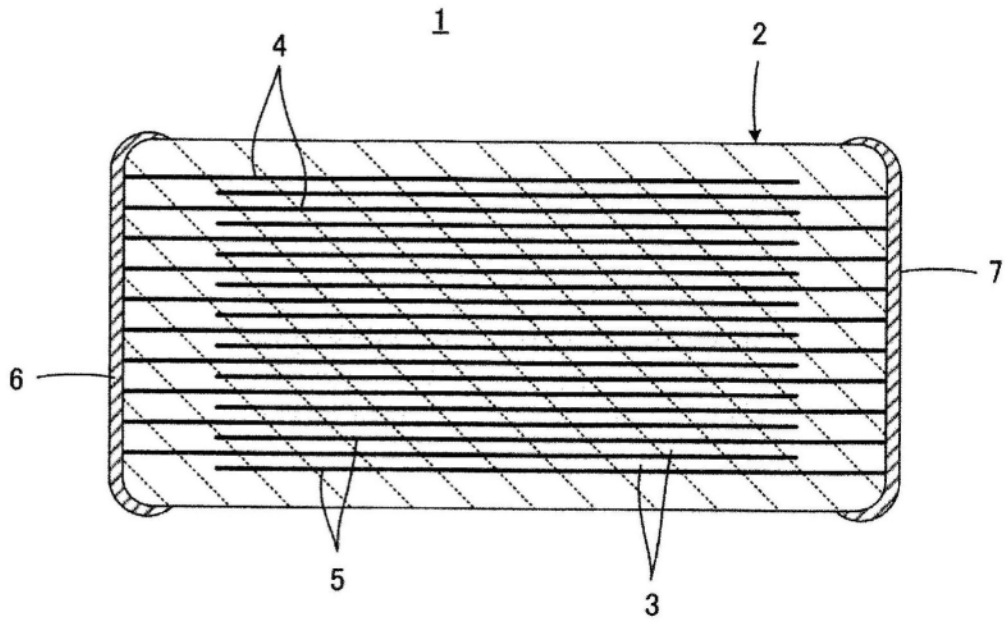


图1