

# 公告本

申請日期	89.8.28
案號	89117384
類別	H01B 3/12, H01G 4/30

A4  
C4

512366

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明名稱	中文	介電陶瓷組合物及單片陶瓷電容器
	英文	"DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND MONOLITHIC CERAMIC CAPACITOR"
二、發明人創作	姓名	1.堀 憲治 2. 富 宏太郎 3.岡松 俊宏 4.中村 友幸 5.佐野 晴信
	國籍	1.2.3.4.5.均日本
三、申請人	住、居所	1.2.3.4.5.均 日本國京都府長岡京市天神二丁目26番10號 村田製作所股份有限公司內
	姓名 (名稱)	村田製作所股份有限公司
代表人姓名	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國京都府長岡京市天神二丁目26番10號

裝  
訂  
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	1999年09月03日	特願平11-250250	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	2000年07月21日	特願2000-221102	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

### 發明背景

#### 1. 發明領域

本發明涉及一種介電質陶瓷組合物與使用它的單片陶瓷電容器。

#### 2. 相關技術的敘述

常常以下面的方法構成傳統的單片陶瓷電容器。

首先，製備多個由介電質材料構成的生片，其中每一個生片的表面均塗上電極材料，以形成內部電極。作為介電質材料，通常使用例如含有 $BaTiO_3$ 作為主成份的材料。層疊各塗敷有電極材料的多個生片並經受熱壓，將得到的緻密物燒制，由此得到配有內部電極的介電質陶瓷。通過將電氣連接到內部電極的外部電極固定於介電質陶瓷的側面並烘焙，得到單片陶瓷電容器。

作為內部電極的材料，一直使用貴金屬(諸如鉑、金、鈹和銀-鈹合金)，它們即使與介電質材料同時燒制也不氧化。但是，雖然這種內部電極的材料具有出色的特性，但是它們非常昂貴，導致單片陶瓷電容器的製造成本增加。

因此，歷來將相對便宜的諸如鎳和銅之類的賤金屬用作內部電極的材料。但是，這種賤金屬容易在高溫、氧化性氣氛中氧化，破壞了作為內部電極的功能。為了將賤金屬用作內部電極的材料，必須在中性氣氛或還原性氣氛中與介電質陶瓷層一起燒制。但是，如果在這種中性或還原氣氛中燒制，則介電質陶瓷層還原為半導體性質。

為了克服上述缺點，例如，第57-42588號日本已審查專

## 五、發明說明 ( 2 )

利公告中揭示了一種介電質陶瓷組合物，其中鋇位置 (barium site) 與鈦位置的比超過在鈦酸鋇固體溶液中化學計算比，並且第 61-101459 號日本未審查專利公告中揭示了一種介電質陶瓷化合物，其中將諸如 La, Nd, Sm, Dy 或 Y 之類的稀土元素的氧化物加入鈦酸鋇固體溶液中。

作為介電常數隨著溫度的變化減小的介電質陶瓷組合物，例如第 62-256422 號日本未審查專利公告中揭示了一種  $\text{BaTiO}_3\text{-CaZrO}_3\text{-MnO-MgO}$  基介電質陶瓷組合物，而第 61-14611 號日本已審查專利公告中揭示了一種  $\text{BaTiO}_3\text{-(Mg, Zn, Sr, Ca)O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  基的介電質陶瓷組合物。

通過使用這類介電質陶瓷組合物，得到的介電質陶瓷即使在還原大氣中燒制也不變成半導體性質，並且可能製造使用諸如鎳之類賤金屬作為內部電極的單片陶瓷電容器。

隨著近年來電子學的進步，電子元件迅速超小型化。相應地，單片陶瓷電容器也超小型化，其電容量在增加。因此，大量需要具有高介電常數的介電質陶瓷結構，其中介電常數隨溫度的變化減小了，並且即使形成為薄膜仍然具有高絕緣性，從而高度可靠。

但是，由於傳統的介電質陶瓷組合物設計在低電場強度中使用，如果它們用於薄膜中，即在高電場強度中使用，則絕緣電阻、電介電質強度和可靠性顯著減小。由此，對於傳統的介電質陶瓷組合物，當陶瓷介電質層的厚度減小時，額定電壓必須對應於減小的厚度而減小。

特別地，對於第 57-42588 號日本已審查專利申請公告，

### 五、發明說明 ( 3 )

以及第 61-101459 號日本未審查專利公告中揭示的介電質陶瓷組合物，雖然得到大的介電常數，但是得到的晶粒的尺寸也增加了。當單片陶瓷電容器中的介電質陶瓷層的厚度減小到 10  $\mu\text{m}$  或更小時，每一層中的晶粒數減小，導致可靠性降低。另外，介電常數隨著溫度的變化增大。由此，上述介電質陶瓷組合物不足以滿足市場的需要。

對於第 62-256422 號日本未審查專利公告中揭示的介電質陶瓷組合物，介電常數相對高，得到的陶瓷層疊片的晶粒尺寸減小，並且介電常數隨著溫度的變化減小。但是，在燒制中形成的  $\text{CaZrO}_3$  和  $\text{CaTiO}_3$  容易與  $\text{MnO}$  形成次生相 (second phase)，可靠性生問題，尤其是在減小層的厚度的高溫下。

第 61-14611 號日本已審查專利公告中揭示的介電質陶瓷組合物不滿足 EIA 標準中規定的 X7R 特性，即 -55 到 +125 $^{\circ}\text{C}$  的溫度範圍內電容的變化率在  $\pm 15\%$  範圍內。

為了克服上述問題，第 5-9066、5-9057 和 5-9068 號日本未審查專利公告中揭示了  $\text{BaTiO}_3\text{-Re}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{O}_3$  基化合物 (其中 Re 是稀土元素)。但是，當介電質陶瓷層的厚度減小時，這種化合物仍然無法完全滿足市場對可靠性的要求。

相應地，本發明的一個目的是提供一種介電質陶瓷組合物，用於構成單片陶瓷電容器中的介電質陶瓷層，其中，電容隨著溫度的變化滿足日本工業標準 (JIS) 中規定的 B 級特性和 EIA 標準中規定的 X7R 級特性，電介電質損耗只有 2.5% 那麼低或更小，並且在室溫下，在施加的直流 (DC) 電

## 五、發明說明 ( 4 )

場為 4 kV/mm 時，絕緣電阻 R 和電容 (C) 的乘積，即乘積 CR 為 10,000  $\Omega \cdot F$  或者更大，即使層的厚度減小仍然是高度可靠的，因為絕緣電阻在高溫高壓之下具有長加速壽命。本發明的另一個目的是提供一種單片陶瓷電容器，其中這種介電質陶瓷組合物用於介電質陶瓷層中，並且內部電極由賤金屬構成。

根據本發明，介電質陶瓷組合物由鈦酸鋇 ( $Ba_mTiO_3$ )、稀土氧化物 ( $RO_{3/2}$ ) 構成，其中稀土元素 R 是從由 Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 構成的群組中選出的至少一種元素和 Yb, 氧化鈣 (CaO)，和二氧化矽 ( $SiO_2$ )，當由公式  $100Ba_mTiO_3 + aRO_{3/2} + bCaO + cSiO_2$  表示介電質陶瓷組合物時，其中係數 100, a, b 和 c 表示摩爾，並且 m, a, b 和 c 分別滿足關係  $0.990 \leq m \leq 1.030$ ,  $0.5 \leq a \leq 30$ ,  $0.5 \leq b \leq 30$  和  $0.5 \leq c \leq 30$ 。

較好地，該結構還包含氧化物作為燒結添加劑，它包含至少一種從 B 和 Si 構成的組中選出的元素作為主成份，相對於 100 份重量的  $Ba_mTiO_3$ ，氧化物的含量為 15 份重量或更少。

較好地，該結構還包含一種化合物作為次成份，它包含至少一種由 Mn, Zn, Ni, CO 和 Cu 構成的組選出的元素 M，轉換為 MO 的化合物的含量為 5.0 摩爾或更少。

較好地，該結構還包含一種化合物作為次成份，它含有至少一種從 Ba, Ca 和 Sr 構成的組中選出的元素 X，以及至少一種從由 Zr 和 Hf 構成的組中選出的元素 Y，轉換為  $XYO_3$  的化合物的含量是 30 摩爾或更少。

## 五、發明說明 ( 5 )

根據本發明，單片陶瓷電容器包含多個介電質陶瓷層、形成在介電質陶瓷層之間的內部電極和電氣連接到內部電極的外部電極。介電質陶瓷層由上述介電質陶瓷組合物構成，內部電極由作為主成份的賤金屬構成。

### 圖式簡述

圖1是本發明一個實施例中的單片陶瓷電容器的剖視圖。

### 較佳實施例的說明

首先，將參照附圖描述本發明實施例中單片陶瓷電容器的結構。圖1是單片陶瓷電容器的剖面圖。

如圖1所示，單片陶瓷電容器1包含陶瓷疊片3，它是長方體形，通過層疊多個介電質陶瓷層2a和2b而得到，並且介電質陶瓷層之間有內部電極4。在陶瓷疊片3的每一側上形成外部電極5，以便電連接到各個內部電極4。由鎳、銅等等構成的第一電鍍層6形成在外部電極5上，並且其上還形成由焊料、錫等構成的第二電鍍層7。

介電質陶瓷層2a和2b由本發明的介電質陶瓷組合物構成，即，含有鈦酸鋇的化合物氧化物，一種稀土氧化物，其中稀土元素是從由Y、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、HO、Er、Tm和Yb構成的組中選出的至少一種元素、氧化鈣和二氧化矽。當介電質陶瓷組合物由公式 $100\text{Ba}_m\text{TiO}_3 + a\text{RO}_{3/2} + b\text{CaO} + c\text{SiO}_2$ 表示時，其中 $\text{Ba}_m\text{TiO}_3$ 是鈦酸鋇， $\text{RO}_{3/2}$ 是稀土氧化物，其中R是稀土元素，CaO是氧化鈣， $\text{SiO}_2$ 是二氧化矽，係數100、a、b和c表示摩爾，並滿足關係 $0.990 \leq m \leq 1.030$ ， $0.5$

## 五、發明說明 ( 6 )

$\leq a \leq 30$  ,  $0.5 \leq b \leq 30$  , 和  $0.5 \leq c \leq 30$  。

較好地，該結構還包含從由1)含有從B和Si構成的群組中選出的至少一種元素的氧化物，作為燒結添加劑2)含有從由Mn, Zn, Ni, CO和Cu構成的群組中選出的至少一種元素的化合物3)包含從Ba, Ca和Sr構成的群組中選出的至少一種元素和從由Zr和Hf構成的組中選出的至少一種元素所構成的群組中選出的至少一定量的一種材料作為次成份。

通過對介電質陶瓷層2a和2b使用這種介電質陶瓷組合物，可以得到單片陶瓷電容器，其中即使在還原氣氛中燒制也不會使特性惡化，電容隨著溫度的變化滿足JIS中規定的B級特性和EIA標準中規定的X7R級特性，電介電質損耗只有2.5%那麼低或更小，並且在室溫下施加4 kV/mm的DC電場時，絕緣電阻R和電容(C)的乘積，即乘積CR是10,000  $\Omega \cdot F$  或者更大，由於在高溫和高壓下的長加速壽命，即使層的厚度減小，仍然是高度可靠的。

作為單片陶瓷電容器的內部電極的材料，可以合理地使用諸如鎳、鎳合金、銅或銅合金之類的賤金屬。還可以將少量陶瓷粉末加入內部電極的材料中，以防止結構上的缺陷。

外部電極可以由包含銀、鈮、銀-鈮合金、銅、銅合金等等的導電金屬粉末的燒結層或者包含加入了玻璃粉(諸如 $B_2O_3-Li_2O_2-SiO_2-BaO$ 基玻璃、 $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 基玻璃、 $Li_2O-SiO_2-BaO$ -基玻璃，或者 $B_2O_3-SiO_2-ZnO$ 基玻璃)的導電金屬粉末的燒結層構成。雖然由鎳、銅等構成的電鍍層通常形

## 五、發明說明 ( 7 )

成在由燒結層構成的外部電極上，但是，根據單片陶瓷電容器的應用，可以省略電鍍層。

### 實例 1

首先，作為起始材料，先製備和稱量  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，並形成水溶液。藉由加入草酸，使鈦氧基草酸鈾 (titanyl barium oxalate {  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  }) 沈澱。藉由在 1000 攝氏度或更高溫度下加熱沈澱物，形成鈦酸鈾 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 作為主要成份。製備  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ， $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ， $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ， $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ， $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ， $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ， $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ， $\text{Er}_2\text{O}_3$ ， $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ，及  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  作為稀土氧化物 ( $\text{RO}_{3/2}$ )，製備  $\text{CaO}$  作為氧化鈣，製備  $\text{MgO}$  作為氧化鎂。

混合上述粉末狀原料，以便滿足下面表 1 中示出的成分 (不包括  $\text{SiO}_2$ )，並在 900 到 1,100 攝氏度煅燒。然後磨碎，從而最大微粒尺寸是  $1 \mu\text{m}$  或更小。

接著，作為二氧化矽，製備  $\text{SiO}_2$ ，並且  $\text{SiO}_2$  和預先得到的焙燒物被稱量並混合，以便滿足表 1 所示的成分。聚乙烯醇縮丁醛基粘劑和有機溶劑 (諸如乙醇) 被加入混合物中，然後使用球磨機濕混合，以製備陶瓷漿料。通過刮片處理使陶瓷漿料形成為片狀，以得到生片。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 8 )

表 1

組合物：100BaTiO<sub>3</sub>- aRO<sub>3/2</sub>- bCaO- cSiO<sub>2</sub>

樣品號	ARO <sub>3/2</sub>						合計 a	CaO b	SiO <sub>2</sub> c	其他成分
	R	a	R	a	R	a				
*1	Tb	0.2	Yb	0.1	—	—	0.3	10.0	10.0	—
*2	Er	21.0	Eu	4.0	Ho	6.0	31.0	10.0	5.0	—
*3	Dy	2.0	Ho	0.5	—	—	3.0	0.3	3.0	—
*4	Y	1.0	Sm	3.0	—	—	4.0	31.0	4.0	—
*5	Yb	15.0	—	—	—	—	15.0	2.0	0.3	—
*6	Er	10.0	—	—	—	—	10.0	12.0	32.0	—
7	Gd	0.5	—	—	—	—	0.5	5.0	3.0	—
8	Dy	30.0	—	—	—	—	30.0	10.0	25.0	—
9	Tm	2.0	Tb	1.0	—	—	3.0	0.5	1.0	—
10	Ho	2.0	Eu	4.0	—	—	6.0	30.0	15.0	—
11	Sm	1.0	Dy	0.5	Y	0.5	2.0	3.0	0.5	—
12	Tm	15.0	Yb	5.0	—	—	20.0	12.0	30.0	—
13	Y	10.0	Ho	10.0	—	—	20.0	10.0	10.0	—
14	Er	2.0	—	—	—	—	2.0	5.0	4.0	—
15	Yb	3.0	Er	1.0	—	—	4.0	4.0	6.0	—
16	Gd	3.0	—	—	—	—	3.0	3.0	5.0	—
*40	Y	10.0	Ho	10.0	—	—	20.0	10.0	10.0	MgO:2.0摩爾

對於表 1 中示出的每一個樣品，包含鎳作為主成份的導電膏被絲網印刷到陶瓷生片上形成導電膏層，以形成內部電極。配有導電膏層的多個陶瓷生片以這種方法層疊，從而導電膏層暴露的邊緣交替地面對要形成的層疊體的不同側面。得到的層疊體在 350 攝氏度下在 N<sub>2</sub> 氣氛中加熱，以去掉粘合劑，然後在表 2 所示的溫度下，在包含 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的還原氣氛 (其氧分壓為 10<sup>-9</sup> 到 10<sup>-12</sup> MPa) 中燒結 2 小時，以得到陶瓷燒結緻密物。

將包含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-BaO 基玻璃粉的銀膏施加到燒結的緻密物兩側，並在 600 攝氏度下在 N<sub>2</sub> 氣氛中烘焙，由此形成電氣連接到內部電極的外部電極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 9 )

在各個樣品中，如上所述得到的單片電容器的外部尺寸是，寬度為1.6 mm，長度為3.2 mm，厚度為1.2 mm，並且設置在內部電極之間的介電質陶瓷層的厚度為5  $\mu\text{m}$ 。有效陶瓷介電質層的總數是100，並且每一層對電極的面積是2.1  $\text{mm}^2$ 。

接著，對於得到的單片陶瓷電容器，估算電學特性。即，在頻率為1kHz、 $1V_{\text{rms}}$  25攝氏度時測量電容(C)和電介電質損耗( $\tan \delta$ )，並根據測量到的電容計算相對介電常數(E)。接著，施加20 V的DC電壓2分鐘，測量4 kV/mm電場下的絕緣電阻，並得到電容(C)和絕緣電阻(R)的乘積，即乘積CR。

還測量電容隨著溫度的變化率。根據在20攝氏度的電容，得到在-25攝氏度和85攝氏度處的變化率( $\Delta C/C_{20}$ )，並根據在25攝氏度的電容，得到在-55攝氏度和125攝氏度處的變化率( $\Delta C/C_{25}$ )。還進行高溫負荷試驗，其中通過在150攝氏度施加100 V的DC電壓以保持20 kV/mm的電場，對每一個樣品，測量36片的絕緣電阻隨時間的變化。將絕緣電阻(R)達到200 k $\Omega$ 或更小的點確定為壽命，並計算平均壽命。

表2示出估算結果。表中帶星號的樣品號表示該樣品在本發明的範圍以外，而其餘樣品在本發明的範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

表 2

樣品 號	燒結溫度 (°C)	E	Tan $\mu$ (%)	電容隨著溫度的變化 $\Delta C/C_{20}$ (%)		電容隨著溫度的變化 $\Delta C/C_{25}$ (%)		乘積CR ( $\Omega \cdot F$ )	平均壽命 時間 (h)
				-25°C	+85°C	-55°C	125°C		
*1	1040	3940	3.1	0.2	-10.5	-2.6	-15.9	11200	90
*2	1380	430	0.2	0.3	-7.1	-2.7	-10.7	14300	50
*3	1200	2660	1.2	0.4	-6.6	-2.4	-9.4	13400	40
*4	1380	1020	0.6	0.5	-6.8	-2.5	-10.2	12300	80
*5	1380	610	0.4	-1.0	-6.7	-2.3	-9.4	15300	60
*6	1100	680	0.4	-0.9	-11.0	-2.2	-16.1	22000	50
7	1160	3260	2.1	-0.8	-8.4	-2.6	-13.1	11000	310
8	1280	430	0.2	-0.7	-6.7	-2.7	-12.0	11800	250
9	1220	2420	1.2	-0.6	-6.9	-2.4	-10.7	14500	270
10	1260	950	0.5	0.0	-6.6	-2.6	-12.4	10100	290
11	1280	2740	1.2	0.1	-7.1	-2.7	-10.8	14900	260
12	1140	510	0.3	0.2	-7.1	-2.3	-12.5	14500	280
13	1200	590	0.3	0.3	-6.6	-2.2	-10.3	14300	340
14	1160	2410	1.2	0.4	-6.8	-2.5	-9.5	10600	390
15	1180	2230	0.9	0.5	-6.7	-2.2	-9.0	14500	370
16	1160	2320	1.1	0.0	-7.0	-2.7	-9.8	11200	280
*40	1220	500	0.4	-0.1	-6.2	-2.1	-9.3	10520	50

如從表 2 中可以明顯看到，對於在本發明的範圍內的介電質陶瓷組合物，可能得到的單片陶瓷電容器，其中電容隨著溫度的變化滿足 JIS 中規定的 B-級特性和 EIA 標準中規定的 X7R-級特性，電介電質損耗為 2.5% 那麼低或更低，在室溫下施加的 DC 電場為 4 kV/mm 時的絕緣電阻 (R) 和電容 (C) 的乘積，即乘積 CR 為 10,000  $\Omega \cdot F$  或者更大。

接著，下面將描述限制化合物範圍的原因。RO<sub>3/2</sub> 的量指定在從 0.5 到 30 的範圍內，因為如 1 號樣品所示，當 a 小於 0.5 時，電容隨溫度的變化不滿足 B-級特性和 X7R-級特性，並且高溫負載壽命縮短，如 2 號樣品中所示，當 a 大於 30 時，燒制溫度增高，並且高溫負載壽命縮短。

CaO 的量 b 指定在 0.5 到 30 的範圍內，因為，如 3 號樣品中

## 五、發明說明 ( 11)

所示，當  $b$  小於 0.5 時，高溫負載壽命縮短，並且如 4 號樣品所示，當  $b$  大於 30 時，可燒結性減小，並且高溫負載壽命縮短。

$\text{SiO}_2$  的量  $c$  指定為在從 0.5 到 30 的範圍內，因為如 5 號樣品所示，當  $c$  小於 0.5 時，可燒結性減小，並且高溫負載壽命縮短，如 6 號樣品中所示，當  $c$  大於 30 時，電容隨溫度的變化不滿足 B 級特性和 X7R 級特性，並且高溫負載壽命縮短。

從 13 號與 40 號樣品之間的比較可以看出，本發明的不含有  $\text{MgO}$  的介電質陶瓷化合物和含有  $\text{MgO}$  的化合物相比，具有極好的高溫負載壽命特性。

### 實例 2

以類似於實例 1 中的方法，製備  $\text{BaTiO}_3$ ，並製備  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$ 。混合上述粉末狀原料，以便滿足公式  $100\text{BaTiO}_3 - 3.0\text{GdO}_{3/2} - 3.0\text{CaO}$  表示的結構，其中係數表示摩爾，並且在 900 到 1,100 攝氏度煅燒。然後磨碎，從而最大微粒尺寸為  $1\ \mu\text{m}$  或更小。

接著，製備  $\text{SiO}_2$ 。作為燒結添加劑，含有 B 作為主成份的氧化物，由公式  $0.55\text{B}_2\text{O}_3 - 0.25\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.03\text{MnO} - 0.17\text{BaO}$  表示，其中係數表示摩爾比（下面稱為燒結添加劑 1），含有 Si 作為主成份的氧化物，由公式  $0.25\text{Li}_2\text{O} - 0.65(0.30\text{TiO}_2 \cdot 0.70\text{SiO}_2) - 0.10\text{Al}_2\text{O}_3$  表示，其中係數表示摩爾比（下面稱為燒結添加劑 2），以及含有 Si 和 B 作為主成份的氧化物，由公式  $0.25\text{Li}_2\text{O} - 0.30\text{B}_2\text{O}_3 - 0.03\text{TiO}_2 - 0.42\text{SiO}_2$  表示，其中係數表示摩爾比（下面稱為燒結添加劑 3），製備時稱量氧化物、碳酸鹽或者每一種成份的氫氧化物以滿足上述公式，然後

## 五、發明說明 ( 12 )

混合和磨碎，再蒸發乾燥得到粉末。每一種燒結添加劑的粉末在氧化鋁坩堝中加熱並在1,300攝氏度下熔化，然後淬火磨碎，得到作為燒結添加劑的氧化物玻璃粉末，其平均微粒尺寸為1 $\mu$ m或更小。

接著，對預先得到的煨燒物、SiO<sub>2</sub>和燒結添加劑稱量和混合，以便得到由公式100BaTiO<sub>3</sub>-3.0GdO<sub>3/2</sub>-3.0CaO-5.0SiO<sub>2</sub>-{1到3的任何一種燒結添加劑}表示的結構，其中係數表示摩爾，燒結添加劑的量是相對於按照重量計算的100份BaTiO<sub>3</sub>的份數，如表3所示。由此得到的混合物對應於實例1中16號樣品的結構，它加入了燒結添加劑。

表3

樣品號	加入量(重量份)		
	燒結添加劑 1	燒結添加劑 2	燒結添加劑 3
17	17.0	0	0
18	0	17.0	0
19	0	0	17.0
20	15.0	0	0
21	0	15.0	0
22	0	0	5.0
23	2.0	0	0

下面，通過使用上述混合物，以相同的方式製作與實例1中具有相同結構的單片陶瓷電容器。以類似於實例1的方法，估算相對介電常數( $\epsilon$ )、電介電質損耗( $\tan \delta$ )、乘積CR、電容隨著溫度的變化以及高溫負載試驗中的平均壽命。估算結果列於表4。

## 五、發明說明 ( 13 )

表 4

樣品 號	燒結溫度 (°C)	E	Tan $\mu$ (%)	電容隨著溫度的變化 $\Delta C/C_{20}$ (%)		電容隨著溫度的變化 $\Delta C/C_{25}$ (%)		乘積CR ( $\Omega \cdot F$ )	平均壽命 時間 (h)
				-25°C	+85°C	-55°C	125°C		
17	920	1650	1.3	0.3	-6.5	-2.2	-12.5	13200	20
18	900	1550	1.2	0.4	-7.2	-2.6	-12.3	14500	50
19	880	1720	1.4	0.5	-7.0	-2.7	-12.8	14200	30
20	900	1740	1.3	-1.0	-6.8	-2.6	-12.5	12300	270
21	900	1690	1.4	-0.8	-6.5	-2.2	-12.9	13200	290
22	1020	2150	1.3	-0.7	-7.0	-2.6	-11.6	15200	360
23	1060	2210	1.2	-0.6	-8.8	-2.7	-10.4	17800	360

如從實例 1 中的 16 號樣品與表 4 中所示的 20 到 23 號樣品之間的比較可以看出，藉由結合，一種氧化物含有至少一種從由 B 和 Si 構成的組中選出的元素，作為燒結添加劑，該氧化物的含量為相對於 100 份重量的  $BaTiO_3$  為 15 份重量或更少，燒結溫度減小了，並且可燒結性改善了。

## 實例 3

通過類似於實例 1 中的方法製備  $BaTiO_3$ 。還製備  $Gd_2O_3$  和  $CaO$ 。將上述粉狀原料混合，以便滿足由公式  $100BaTiO_3-3.0GdO_{3/2}-3.0CaO$  表示的結構，其中係數表示摩爾，並在 900 到 1,100 攝氏度煅燒。然後磨碎，從而最大微粒尺寸為 1  $\mu m$  或更小。

接著，製備  $SiO_2$ 、 $MnO$ 、 $ZnO$ 、 $NiO$ 、 $CoO$  和  $CuO$ ，並和預先得到的煅燒物一起稱量和混合，以便得到由公式  $100BaTiO_3-3.0GdO_{3/2}-3.0CaO-5.0SiO_2-dMO$  表示的結構，其中係數表示摩爾，d 是表 5 中所示的值，M 是表 5 中所示的元素。由此得到的混合物對應於實例 1 中 16 號樣品的結構，它加入有 MO 作為次成份，它是含有從由 Mn、Zn、Ni、CO

五、發明說明 ( 14 )

和 Cu 構成的組中選出的至少一種元素的化合物。

表 5

樣品號	dMO						合計 d
	M	d	M	d	M	d	
24	Mn	3.0	Zn	2.0	Co	2.0	7.0
25	Ni	4.0	Zn	2.5	—	—	6.5
26	Co	4.0	Cu	3.0	—	—	7.0
27	Zn	5.0	Mn	3.0	—	—	8.0
28	Mn	5.0	—	—	—	—	5.0
29	Mn	1.0	Co	1.0	—	—	2.0
30	Mn	1.0	Zn	0.5	Cu	2.0	3.5
31	Ni	1.0	—	—	—	—	1.0

接著，藉由使用上述混合物，以相同的方法製作和實例 1 中相同結構的單片陶瓷電容器。通過類似於實例 1 中的方法，估算相對介電常數 ( $\epsilon$ )、電介電質損耗 ( $\tan\delta$ )、乘積 CR、電容隨著溫度的變化以及高溫負載試驗中的平均壽命。估算的結果列於表 6。

表 6

樣品號	燒結溫度 (°C)	E	Tan $\mu$ (%)	電容隨著溫度的變化 $\Delta C/C20$ (%)		電容隨著溫度的變化 $\Delta C/C25$ (%)		乘積 CR ( $\Omega \cdot F$ )	平均壽命時間 (h)
				-25°C	+85°C	-55°C	125°C		
				24	1280	1910	0.9		
25	1260	1870	1.0	-1.0	-6.8	-2.4	-10.8	900	50
26	1280	1950	0.8	-0.8	-6.9	-2.6	-12.5	800	40
27	1280	1850	1.0	-0.7	-7.2	-2.7	-10.9	200	80
28	1240	2050	0.9	-0.6	-6.5	-2.3	-9.6	20200	360
29	1180	2160	0.9	0.0	-7.0	-2.2	-10.4	21200	430
30	1200	2090	1.1	0.1	-6.6	-2.6	-9.4	21300	350
31	1160	2100	1.1	0.0	-7.0	-2.7	-11.2	21200	420

如從實例 1 中的 16 號樣品與表 6 中所示的 28 到 31 號樣品之間的比較可以看出，通過進一步合併，作為次成份的化合物含有至少從由 Mn、Zn、Ni、CO 和 Cu 構成的組中選出的一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

種元素，化合物的含量轉換為MO，其中M是從由Mn、Zn、Ni、CO和Cu構成的組中選出的至少一種元素，為5.0摩爾或更少，乘積CR進一步增大。

### 實例4

通過類似於實例1中的方法，製備BaTiO<sub>3</sub>。還製備Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CaO。混合上述粉末原料，以便滿足由公式100BaTiO<sub>3</sub>-3.0GdO<sub>3/2</sub>-3.0CaO表示的結構，其中係數表示摩爾，並且在900到1,100攝氏度煅燒。然後磨碎，從而最大微粒尺寸為1 μm或更小。

接著，製備SiO<sub>2</sub>。作為化合物，包含至少一種從由Ba、Ca和Sr構成的組中選出的元素和至少一種從由Zr和Hf構成的組中選出的元素，它表示為XYO<sub>3</sub>，其中X是至少一種從由Ba、Ca和Sr構成的組中選出的元素，Y是至少一種從由Zr和Hf構成的組中選出的元素，製備CaZrO<sub>3</sub>、ArZrO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>、和CaHfO<sub>3</sub>。

接著，對預先得到的煅燒物、SiO<sub>2</sub>和化合物XYO<sub>3</sub>稱量和混合，以便得到由公式100BaTiO<sub>3</sub>-3.0GdO<sub>3/2</sub>-3.0CaO-5.0SiO<sub>2</sub>-eXYO<sub>3</sub>表示的結構，其中係數表示摩爾，e的值和XYO<sub>3</sub>的結構示於表7。由此得到的混合物對應於實例1中16號樣品的結構，它具有作為次成份加入的化合物，含有至少一種從由Ba、Ca和Sr構成的群組中選出的元素和至少一種從由Zr和Hf構成的群組中選出的元素。

## 五、發明說明 ( 16 )

表 7

樣品號	e						合計 e
	CaZrO <sub>3</sub>	SrZrO <sub>3</sub>	BaZrO <sub>3</sub>	CaHfO <sub>3</sub>	SrHfO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>	
32	9.5	24.5	0	0.5	0.5	0	35.0
33	33.0	0	0	0	0	0	33.0
34	0	2.0	32.0	0	0	1.0	35.0
35	2.5	15.0	16.0	0.5	0	0	34.0
36	4.0	0	25.0	0	0	1.0	30.0
37	9.0	7.0	0	0	1.0	0	17.0
38	0	1.0	2.5	0	0	0.5	4.0
39	0	0	2.0	0	0	0	2.0

下面，藉由使用上述混合物，以相同的方法製備和實例 1 中的結構相同的單片陶瓷電容器。按照類似於實例 1 中的方法，估算相對介電常數( $\epsilon$ )、電介電質損耗( $\tan \delta$ )、乘積 CR、電容隨著溫度的變化以及高溫負載試驗中的平均壽命。估算結果列於表 8。

表 8

樣品號	燒結溫度 (°C)	$\epsilon$	Tan $\delta$ (%)	電容隨著溫度的變化 $\Delta C/C20$ (%)		電容隨著溫度的變化 $\Delta C/C25$ (%)		乘積 CR ( $\Omega \cdot F$ )	平均壽命時間 (h)
				-25°C	+85°C	-55°C	125°C		
				32	1380	2310	1.2		
33	1380	2210	1.3	-0.2	-8.9	-2.4	-17.1	36600	530
34	1380	2100	1.2	0.0	-9.2	-2.5	-18.0	20600	570
35	1380	2220	1.5	0.1	-8.5	-2.3	-18.3	26800	650
36	1280	2290	1.4	0.2	-8.2	-2.2	-13.8	28300	500
37	1240	2380	1.3	0.3	-8.0	-2.6	-13.3	27000	560
38	1200	2560	1.5	-0.1	-7.8	-2.7	-12.1	25800	550
39	1180	2500	1.2	0.0	-7.5	-2.4	-11.1	22500	660

如從實例 1 中的 16 號樣品與表 8 中所示的 36 到 39 號樣品之間的比較可以看出，藉由進一步結合一化石物作為次成份，該化合物含有至少一種從由 Ba、Ca 和 Sr 構成的群組中選出的元素和至少一種從由 Zr 和 Hf 構成的群組中選出的元素，化合物的含量轉換為  $XYO_3$ ，其中 X 是至少一種從由

## 五、發明說明 ( 17 )

Ba、Ca和Sr構成的組中選出的元素，Y是至少一種從由Zr和Hf構成的組中選出的元素，為30摩爾或更少，乘積CR增大，並且平均壽命增加，由此改進了可靠性。

因此，雖然在上述實例中將BaTiO<sub>3</sub>描述為鈦酸鋇，在本發明中的鈦酸鋇(由Ba<sub>m</sub>TiO<sub>3</sub>表示)中，表示Ba與Ti之比的m限制為關係： $0.990 < m \leq 1.030$ 。在上述範圍內，得到和各個實例中所述的相同的優點。相反，當m等於或者小於0.990時，由於晶粒生長加快，使溫度特性惡化。當m大於1.030時，除非燒結溫度增高，密度由於未熟減小。

對於在各個實例中得到的本發明範圍內的介電質陶瓷組合物，平均晶粒尺寸為1 μm或更小。

在上述實例中，雖然鈦酸鋇是通過使用草酸的方法形成的，但是，本發明中的鈦酸鋇不限於此，可以使用通過醇鹽方法或熱水合成法形成的鈦酸鋇。

在作為主成份的鈦酸鋇中，例如，堿土氧化物(諸如SrO和CaO)，鹼金屬氧化物(諸如Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O)和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表示為雜質，在它們中間，確定諸如Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O之類的鹼金屬氧化物的含量極大地影響了電學特性。由此，為了避免電學特性的惡化，較好地，使用含有少於0.02%重量的鹼金屬氧化物的鈦酸鋇。

在上述實例中，雖然將諸如Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO和SiO<sub>2</sub>之類的氧化物用作次成份的材料，但是可以使用碳酸鹽、醇鹽或者有機材料替代氧化物。

另外，本發明的介電質陶瓷組合物還可以包含從由V、

## 五、發明說明 ( 18 )

W、Nb和Ta構成的組中選出的一種元素作為次成份，以形成化合物，上述元素的含量轉換為氧化物，為相對於100摩爾的鈦酸鋇為5摩爾或更少。

如上所述，在本發明的介電質陶瓷組合物中，電容隨著溫度的變化滿足JIS中規定的B級特性和EIA標準中規定的X7R-級特性，並且溫度特性是平坦的。由此，具有由上述介電質陶瓷組合物構成的電介電質陶瓷層的單片陶瓷電容器可以用於任何在溫度變化大的環境中工作的電子設備中。

本發明的介電質陶瓷組合物的平均晶粒尺寸為1  $\mu\text{m}$ 那麼小或更小，電介電質損耗為2.5%那麼低或更低，乘積CR為10,000  $\Omega \cdot \text{F}$ 或更大(在室溫下，並且施加的DC電場為4 kV/mm)，並且即使層的厚度減小，由於絕緣電阻在高溫或者高壓下具有長的加速壽命，故仍然高度可靠。因此，可以通過減小介電質陶瓷層的厚度，減小電容器的尺寸並增加電容，還有，即使層的厚度減小，也不必減小額定電壓。即，可以得到具有大電容值的超小型化的單片陶瓷電容器，其中介電質層的厚度減小到例如5  $\mu\text{m}$ 或更小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 四、中文發明摘要(發明之名稱:介電陶瓷組合物及單片陶瓷電容器)

本發明提供了一種介電質陶瓷組合物，包含鈦酸鋇( $Ba_mTiO_3$ )、稀土氧化物( $RO_{3/2}$ )，其中稀土元素R是從由Y、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb構成的組中選出的至少一種元素，氧化鈣(CaO)，和二氧化矽( $SiO_2$ )，當介電質陶瓷組合物由公式 $100Ba_mTiO_3 + aRO_{3/2} + bCaO + cSiO_2$ 表示時，其中係數100、a、b和c表示摩爾，滿足關係： $0.990 \leq m \leq 1.030$ ， $0.5 \leq a \leq 30$ ， $0.5 \leq b \leq 30$ ，和 $0.5 \leq c \leq 30$ 。還提供了一種單片陶瓷電容器，包含多個介電質陶瓷層、形成在所述介電質陶瓷層之間的內部電極和電氣連接到內部電極的外部電極。該介電質陶瓷層由上述介電質陶瓷組合物構成，並且內部電極由賤金屬作為主成份構成。

## 英文發明摘要(發明之名稱:“DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND MONOLITHIC CERAMIC CAPACITOR”)

A dielectric ceramic composition is composed of barium titanate ( $Ba_mTiO_3$ ), a rare-earth oxide ( $RO_{3/2}$ ), where the rare-earth element R is at least one element selected from the group consisting of Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb, calcium oxide (CaO), and a silicon oxide ( $SiO_2$ ). When the dielectric ceramic composition is represented by the formula  $100Ba_mTiO_3 + aRO_{3/2} + bCaO + cSiO_2$ , where coefficients 100, a, b, and c indicate moles, the relationships  $0.990 \leq m \leq 1.030$ ,  $0.5 \leq a \leq 30$ ,  $0.5 \leq b \leq 30$ , and  $0.5 \leq c \leq 30$  are satisfied. A monolithic ceramic capacitor includes a plurality of dielectric ceramic layers,

四、中文發明摘要 (發明之名稱： )

英文發明摘要 (發明之名稱： )

internal electrodes formed between the dielectric ceramic layers, and external electrodes electrically connected to the internal electrodes. The dielectric ceramic layers are composed of the dielectric ceramic composition described above, and the internal electrodes are composed of a base metal as a principal constituent.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1. 一種介電質陶瓷組合物，包含：

鈦酸鋇( $Ba_mTiO_3$ )；

稀土氧化物( $RO_{3/2}$ )，其中稀土元素R是從由Y、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb構成的組中選出的至少一種元素；

氧化鈣(CaO)；和

二氧化矽( $SiO_2$ )，

其中介電質陶瓷組合物由式  $100Ba_mTiO_3 + aRO_{3/2} + bCaO + cSiO_2$  表示，其中係數100、a、b和c表示摩爾，並且m、a、b和c分別滿足關係： $0.990 \leq m \leq 1.030$ ， $0.5 \leq a \leq 30$ ， $0.5 \leq b \leq 30$ ，和  $0.5 \leq c \leq 30$ 。

2. 如申請專利範圍第1項之介電質陶瓷組合物，還包括一種作為燒結添加劑的氧化物，含有從由B和Si構成的群組中選出的至少一種元素作為主成份，該氧化物的含量相對於100份重量的 $Ba_mTiO_3$ 為15份重量或更少。
3. 如申請專利範圍第1或第2項之介電質陶瓷組合物，其特徵在於還包含作為副成份的化合物，它包含從由Mn、Zn、Ni、Co和Cu構成的群組中選出的至少一種元素M，該化合物的含量換算為MO，為5.0摩爾或更小。
4. 如申請專利範圍第1或第2項之介電質陶瓷組合物，還包含一種化合物作為副成份，它含有從Ba、Ca和Sr構成的群組中選出的至少一種元素X和從由Zr和Hf構成的群組中選出的至少一種元素Y，化合物的含量換算

## 六、申請專利範圍

為 $\text{XYO}_3$ ，為30摩爾或更小。

5. 一種單片陶瓷電容器，包含：

多個介電質陶瓷層；

形成在該介電質陶瓷層之間的內部電極；和

電氣連接到內部電極的外部電極，

其中，介電質陶瓷層包含根據如申請專利範圍1到4項之任一項所述的介電質陶瓷組合物，並且該內部電極包含賤金屬作為主成份。

裝

訂

線

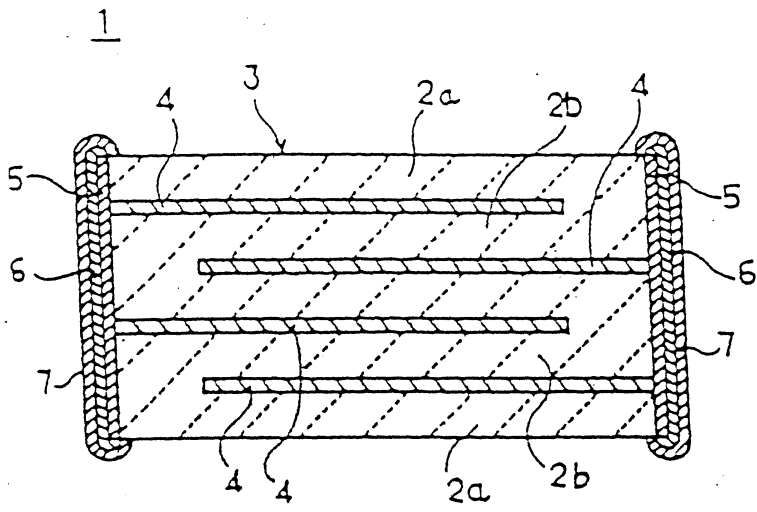


圖 1