

公告本

申請日期：89 11 8

案號：89 422 18

類別：H01G 4/30

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

480503

一、發明名稱	中文	具BCZT電介質之電容器
	英文	CAPACITOR WITH BCZT DIELECTRIC
二、發明人	姓名 (中文)	1. 李文熙 2. 狄特列夫 漢寧氏 3. 赫伯特 史瑞尼馬克
	姓名 (英文)	1. WEN-HSI LEE 2. DETLEV HENNINGS 3. HERBERT SCHREINEMACHER
	國籍	1. 中華民國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 中華民國高雄市左營區育成路193號 2. 德國艾辰市漢斯達斯街28號 3. 德國艾辰市艾斯特尼特維格街30號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.
	國籍	1. 荷蘭
	住、居所 (事務所)	1. 荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號
	代表人 姓名 (中文)	1. J.L. 凡德渥
	代表人 姓名 (英文)	1. J.L. VAN DER VEER
		

本案已向

國(地區)申請專利

德國 DE

申請日期

1999/10/29

案號

19952134.4

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

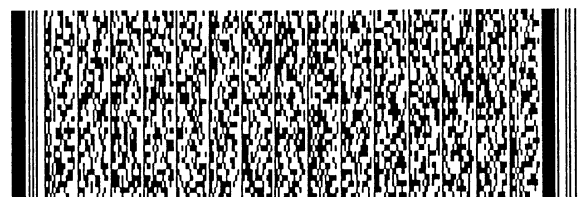
本發明係關於電容器、特別關於具有基體金屬之內部電極及具有陶瓷電介質之多層電容器，此陶瓷電介質基本上包含鋇-鈣-錳-鋁-鈦酸鹽作為基本材料的電介質組合物。

特別使用多層電容器來去耦合及緩衝處理器之供電、特別高功率微處理器。在以高功率模式之操作期間，此等有源電子組件產生甚多之熱，甚至在強化冷卻時，永久操作中之高功率處理器的溫度是在70℃與80℃間。規格Y5V之習見多層電容器在80℃之操作溫度下僅具有20%之其定額 ($\Delta C \approx 80\%$)。為了製造微處理器，因此較佳使用規格X7R之電容器，因為在125℃之溫度下，彼等仍具有85%之其定額 ($\Delta C < \pm 15\%$)。然而，X7R電容器之特有電容在室溫下較規格Y5V之電容器者較低大概5倍以致X7R電容器必須具有較大之因次，舉例而言，1 μF X7R電容器之因次必須是至少1206大小(長度0.12標稱，寬度0.06標稱)。關於>5 μF 之電容，因此直至目前，僅可能使用較昂貴之鉭電容器。

陶瓷多層電容器(其具有以經摻雜之 $BaTiO_3$ 為基礎之許多陶瓷層及主要包含鎳之許多電極層)自WO 98/54737中已知，在此電容器中，將陶瓷層和電極層交替式堆疊以便彼等構成一多層結構並安裝接觸電極層之電連接在兩側面上，其中經摻雜之 $BaTiO_3$ 的主成份經由下列通式予以界定：

$(Ba_{1-a-b}Ca_bDy_b)(Ti_{1-c-d-e-f}Zr_cMn_dNb_e)_fO_{3+\delta}$ 。此電容器適合於高溫下之DC應用。

本發明的一個目的在提供具有陶瓷電介質及至少兩個電



五、發明說明 (2)

極之電容器，其中電介質基本上包含鋇-鈣-錳-鋳-鈦酸鹽作為基本材料的電介質陶瓷組合物此電容器適合於在高溫下之DC應用並較先前技藝電容器具有較小之因次。

根據本發明，該目的係由具有陶瓷電介質及至少兩個電極之電容器予以實現，其中電介質基本上包含具有下列組成之鋇-鈣-錳-鋳-鈦酸鹽作為基本材料之電介質陶瓷組合物：

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_y[\text{Ti}_{1-a-b-c-d}\text{Zr}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Dy}_d]\text{O}_3$ 其中 $0 < a \leq 0.25, 0 < b \leq 0.015, 0.001 \leq c \leq 0.01, 0.005 \leq d \leq 0.02, 0 < x \leq 0.20, 1.001 \leq y \leq 1.014, 0.0005 \leq z \leq 0.03$.

在本發明之範圍以內，其較佳者為：該通式是

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_y[\text{Ti}_{1-a-b-c-d}\text{Zr}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Dy}_d]\text{O}_3$ 其中 $0 < a \leq 0.25, c-0.5d \leq b \leq 0.015, 0.001 \leq c \leq 0.01, 0.005 \leq d \leq 0.02, 0 < x \leq 0.20, 1.001 \leq y \leq 1.014, 0.0005 \leq z \leq 0.03$.

亦可能較佳者為：電介質陶瓷組合物包含 SiO_2 作為一種另外之添加劑其數量 z 具有 $0.0005 \leq z \leq 0.03$ 莫耳/單位。

此外，可能較佳者為：電極係由鎳或含鎳之合金所組成。

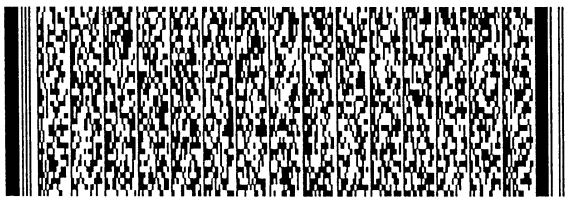
本發明亦係關於具有下列通式之鋇-鈣-錳-鋳-鈦酸鹽作為基本材料之電介質陶瓷組合物：

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_y[\text{Ti}_{1-a-b-c-d}\text{Zr}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Dy}_d]\text{O}_3$ 其中 $0 < a \leq 0.25, 0 < b \leq 0.015, 0.001 \leq c \leq 0.01, 0.005 \leq d \leq 0.02, 0 < x \leq 0.20, 1.001 \leq y \leq 1.014, 0.0005 \leq z \leq 0.03$.

其較佳者為：該通式是

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_y[\text{Ti}_{1-a-b-c-d}\text{Zr}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Dy}_d]\text{O}_3$ 其中 $0 < a \leq 0.25, c-0.5d \leq b \leq 0.015, 0.001 \leq c \leq 0.01, 0.005 \leq d \leq 0.02, 0 < x \leq 0.20, 1.001 \leq y \leq 1.014, 0.0005 \leq z \leq 0.03$.

亦可能較佳者為：該組合物包含 SiO_2 作為一種另外之添



五、發明說明 (3)

加劑其數量 z 具有 $0.0005 \leq z \leq 0.03$ 莫耳/單位。

此種電介質陶瓷組合物之特徵為： 1200°C 之低燒結溫度。由於其細粒結構，它適合作為極薄電介質層。具有包含此材料之電介質之電容器具有 $<100 \text{ V}/\mu\text{m}$ 之異常高破壞電壓且當將彼等DC操作時，能耐老化。使用此種電介質陶瓷組合物，可製造具有高電容和小因次之電容器，同時彼等具有長使用壽命。

在本發明之範圍以內，其較佳者為：電極係由鎳或含鎳之合金所構成。

本發明的此等及其他觀點自下文所述之具體實施例將顯然可見且參照下述之具體實施例予以說明。

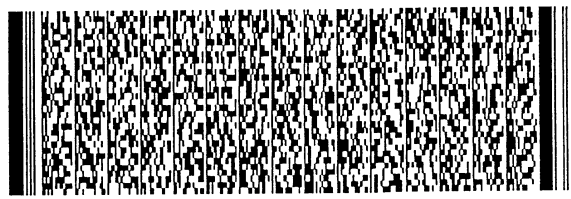
在圖式中：

圖1是根據本發明之電容器具體實施例的截面圖。在此較佳具體實施例中，根據本發明之電容器是多層電容器。

根據本發明之陶瓷多層電容器包括陶瓷電介質1係由具有厚度不超過 $5 \mu\text{m}$ 之許多氧化物之電介質層所組成及許多的內部電極2將它排列一個在另一個上方成為多層之形式在電介質中並交替式延長至電介質的兩面對之端面。將金屬之接觸電極3提供在陶瓷電介質的端面上作為外部終端，將此等終端連接至相對應之內部金屬電極上。

製造係依照陶瓷電容器之習用製造技術而實現，其中以所需要之形狀和因次，所期望之精確性及應用之領域為基準，甚多製造上之變異係屬可能。

陶瓷電介質之較佳材料是具有下列通式之鋇-鈣-錳-鋅-



五、發明說明 (4)

鈦酸鹽作為基本材料的電介質陶瓷製備物：

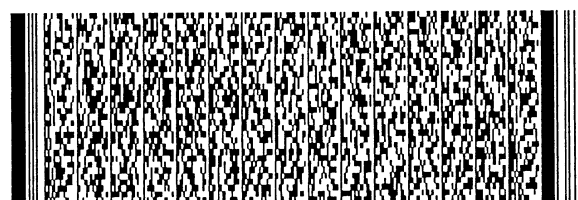
$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_y[\text{Ti}_{1-a-b-c-d}\text{Zr}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Dy}_d]\text{O}_3$ 其中 $0 < a \leq 0.25$, $c-0.5d \leq b \leq 0.015$, 0.001

$\leq c \leq 0.01$, $0.005 \leq d \leq 0.02$, $0 < x \leq 0.20$, $1.001 \leq y \leq 1.014$, $0.0005 \leq z \leq 0.03$ 並包含 SiO_2 作為一種另外之添加劑其數量 z 具有 $0.0005 \leq z \leq 0.03$ 莫耳/單位。

選擇作為電極之材料未受特別限制以致可使用一種金屬或兩或數種習見所使用之金屬的組合體。電極可由稀有金屬所組成例如鉑、鈮、金或銀。彼等亦可包含鉻、鎳、釩、鋅、銅、錫、鉛、錳、鉬、鎢、鈦或鋁。彼等較佳包含一種由下列各元素中選出之一種基體金屬：鎳、鐵、鈷及其合金。

電介質陶瓷組合物可依照粉末製造之習用方法予以製造，舉例而言藉混合氧化物方法、共同沉澱、噴霧乾燥、溶膠/凝膠方法、熱液方法或烷醇鹽方法。以混合氧化物方法較佳，其中將產量氧化物或熱可分解之化合物，舉例而言例如碳酸鹽、氫氧化物、草酸鹽或乙酸鹽混合並研磨。隨後將基本粉末在 1000°C 至 1400°C 下煅燒。

關於未加工體成形，亦可使用所有習用之方法。關於多層技術中之陶瓷電容器，為了成形之目的，首先自經煅燒之粉末造成懸浮液，此懸浮液包含粉末及另外組份例如溶劑、黏結劑和可能之軟化劑及分散劑。溶劑，舉例而言可能是水、醇、甲苯、混合二甲苯或三氯乙烯。黏結劑是習用之有機聚合物例如聚乙醇、聚乙醇縮丁醛或聚甲基丙烯酸甲酯、軟化劑舉例而言可能是甘油、聚乙二醇或酞



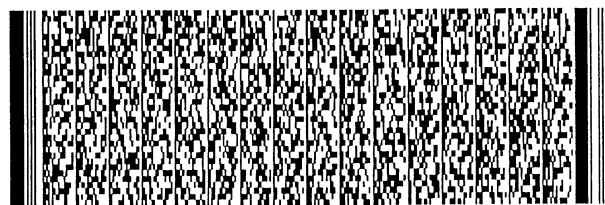
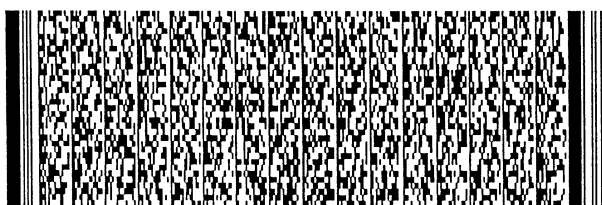
五、發明說明 (5)

酸鹽或酯。另外，可將分散劑，例如烷芳基聚醚醇、聚乙二醇乙醚或辛基苯氧基乙醇加至懸浮液中。

依照較佳之方法，未經加工之陶瓷薄片係藉薄片模塑方法自懸浮液予以製造。在薄片模塑方法中，將懸浮液模塑在移動之載體表面上。在蒸發溶劑後以黏結系統為基準，留下大致呈撓性之薄片。將薄片切割，在絲網方法中使用金屬糊印刷成內部電極之型式並層合。個別之多層電容器自層合物上切下。將彼等起始在 1100°C 與 1400°C 間之溫度下在弱還原大氣中燒結及隨後在 600°C 與 1100°C 間之溫度下，在弱氧化大氣中回火。適當作為弱還原大氣者是用水蒸汽所飽和之氮氣，連同0.5至2體積%之氫的摻合物同時可使用具有5 ppm至100 ppm的氧之氮氣作為弱氧化之大氣。

關於形成外部電極，舉例而言，提供包含鎳之金屬糊並埋置入電容器的各端面中。然而，外部電極亦可經由蒸汽沉積例如金的一金屬層予以提供。

為了記述根據本發明之電容器特徵，電容 C 係在 25°C 下量計而耗損因數 $\tan\delta$ 係以所熟知之方式量計。使用壽命係在 105°C 及 $27\text{ V}/\mu\text{m}$ 下在加速之使用壽命試驗(ALT)中量計。為了此目的，製造與CrNi和Au(50 nm)等電極接觸之具有5毫米直徑和0.05毫米層厚度之試驗片，在 105°C 下加熱並施加 $27\text{ V}/\mu\text{m}$ 之電壓。量計電流，自此數值計算絕緣電阻。在開始試驗後，絕緣電阻起始高。此外，絕緣電阻在高位準時基本上維持恆定。僅在一段指定之特性減能期



五、發明說明 (6)

間後，絕緣電阻會降低。漏流在一段期間內(關於測量電流之期間此段期間短)增加約數個量。使用壽命之定義為：該段期間在其中漏流上升約一個十進幂。

具體實施例1

關於製造多層電容器，首先製備一種漿體。為了此目的，將經由式 $BaCO_3, TiO_2, CaCO_3, ZrO_2, MnO_2, Nb_2O_5, Dy_2O_3$ 和 SiO_2 連同 $zSiO_2$ 所界定之超純 $(Ba_{1-x}Ca_x)_y[Ti_{1-a-b-c-d}Zr_aMn_bNb_cDy_d]O_3$ 和 SiO_2 依照表1稱量在一起，在聚丙烯燒瓶中溼磨，乾燥並在1000℃下在剛玉坩鍋中煅燒歷4小時。

表 1

	a	B	C	d	x	y	z
14	0.2	0.001	0.006	0.01	0.04	1.009	0.015
15	0.2	0.001	0.006	0.003	0.04	1.009	0.015
16	0.2	0.001	0.001	0.01	0.04	1.009	0.015
17	0.2	0.001	0.006	0.022	0.04	1.009	0.015
18	0.2	0.001	0.006	0.01	0.04	1.016	0.015
19	0.2	0.001	0.006	0.01	0.04	1.003	0.015
20	0.2	0.001	0.006	0.01	0.04	1.009	0.005
21	0.2	0.001	0.006	0.01	0.04	1.009	0.03

隨後將粉末研磨成0.5 μm之平均顆粒大小。然後將粉末與溶劑、分散劑和黏結劑共攪而形成漿體。

將此漿體依照刮刀方法模製在載體薄片上。將經如此形成之未經加工之陶瓷薄片乾燥、切割並使用鎳糊印刷成為電極層。將經印刷之薄片堆疊並壓製而形成未經加工之板



五、發明說明 (7)

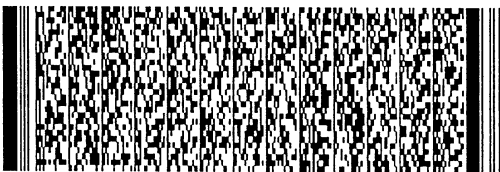
然後將板切割並隨後在1200℃下，於還原之，含氫之溼大氣(具有 $p_{O_2}=1.183 \times 10^{-10}$ 之氧分壓)中燒結歷4小時。為了接觸之目的，將電容器之側面使用銀糊覆蓋。量計電介質性質所得之數值如表2中所列。

表 2

	電容 25°C	耗損因數 %	絕緣電阻 MΩ	破壞電壓 V/μm	使用壽命 27V/μm
14	23.5	7	2×10^3	110	50
15	24.6	8	1×10^3	20	12
16	24.1	8.4	8×10^3	50	5
17	17.6	5.6	5×10^3	115	50
18	16.5	4.3	5×10^3	130	50
19	25.6	10.1	1×10^3	70	38
20	22.5	8.6	2×10^3	100	50
21	26.5	9.2	2×10^3	43	7

具體實施例2

為了量計電介質性質，亦造成具有如表3中所列組成之陶瓷片。

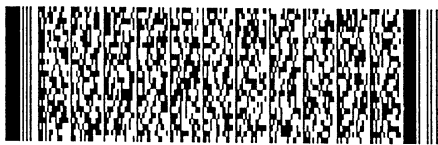


五、發明說明 (8)

表 3

	a	b	c	d	x	y	z
1	0.2	0.01	0.006	0.01	0.04	1.01	o
2	0.2	0.01	0.006	0.01	0.04	1.01	0.03
3	0.2	0.01	0.012	0.01	0.04	1.009	0.015
4	0.2	0.01	0.001	0.01	0.04	1.009	0.015
5	0.2	0.01	0.006	0.01	0.04	1.0	0.015
6	0.2	0.01	0.006	0.01	0.04	1.016	0.015
7	0.2	0.01	0.006	0.022	0.04	1.09	0.015
8	0.2	0.01	0.006	0.003	0.04	1.009	0.015
9	0.2	0.016	0.006	0.01	0.04	1.009	0.015
10	0.2	0.002	0.006	0.01	0.04	1.009	0.015
11	0.1	0.01	0.006	0.01	0.04	1.009	0.015
12	0.2	0.01	0.006	0.01	0.013	1.009	0.015
13	0.2	0.01	0.006	0.01	0.04	1.009	0.015

為了此目的，將經煅燒之粉末壓製成具有7毫米直徑之圓片並在具體實施例1之條件下燒結。電介質性質的試驗結果列於表4中。



五、發明說明 (9)

表 4

	溫度 25°C	耗損因數 %	絕緣電阻 MΩ	密度 g/cm ³	G.S. μm
1	4500	0.4	1x10 ³	5.56	1
2	11000	1.5	1x10 ³	5.91	5
3	12000	3.5	1x10 ³	5.92	3
4	10000	1.0	1x10 ³	5.90	3
5	4000	0.3	1x10 ³	5.5	1
6	7500	0.4	2x10 ³	5.90	1.5
7	6300	0.5	3x10 ³	5.91	1.5
8	11000	1.0	4x10 ³	5.91	3
9	5700	0.4	5x10 ³	5.92	1.5
10	14500	1.1	1x10 ³	5.91	5
11	10300	2.1	2x10 ³	5.90	1.5
12	7600	0.7	3x10 ³	5.83	2.5
13	10500	0.7	5x10 ³	5.92	2



圖式簡單說明

符 號

意 義

1

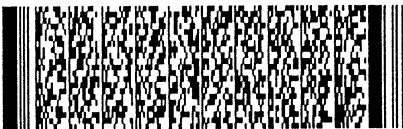
陶 瓷 電 介 質

2

內 部 電 極

3

金 屬 之 接 觸 電 極



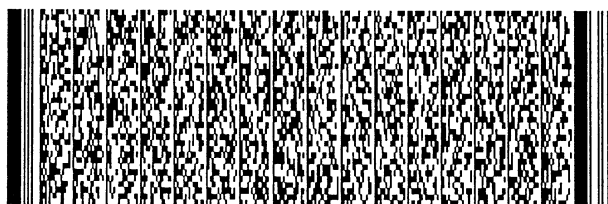
四、中文發明摘要 (發明之名稱：具BCZT電介質之電容器)

本發明係關於具有陶瓷電介質及至少兩個電極之電容器，其中該電介質基本上包含具有下列通式之鋇-鈣-錳-鋁-鈦酸鹽作為基本材料之電介質陶瓷組合物：

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_y[\text{Ti}_{1-a-b-c-d}\text{Zr}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Dy}_d]\text{O}_3$ 其中 $0 < a \leq 0.25$, $0 < b \leq 0.015$, $0.001 \leq c \leq 0.01$, $0.005 \leq d \leq 0.02$, $0 < x \leq 0.20$, $1.001 \leq y \leq 1.014$, $0.0005 \leq z \leq 0.03$ 其特徵為：高電容(性)、小因次及長使用壽命。

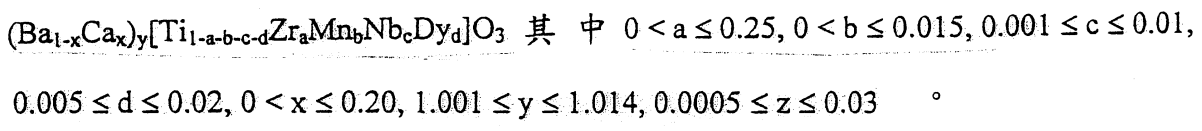
英文發明摘要 (發明之名稱：CAPACITOR WITH BCZT DIELECTRIC)

A capacitor having a ceramic dielectric and at least two electrodes, in which the dielectric essentially comprises a dielectric ceramic composition of a barium-calcium-manganese-zirconium-titanate as a basic material having the general formula $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_y[\text{Ti}_{1-a-b-c-d}\text{Zr}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Dy}_d]\text{O}_3$ with $0 < a \leq 0.25$, $0 < b \leq 0.015$, $0.001 \leq c \leq 0.01$, $0.005 \leq d \leq 0.02$, $0 < x \leq 0.20$, $1.001 \leq y \leq 1.014$, $0.0005 \leq z \leq 0.03$ is characterized by a high capacitance, small dimensions and a long lifetime.



六、申請專利範圍

1. 一種具有陶瓷電介質及至少兩個電極之電容器，其中該電介質基本上包含具有下列通式之鋇-鈣-錳-鋯-鈦酸鹽作為基本材料之電介質陶瓷組合物：

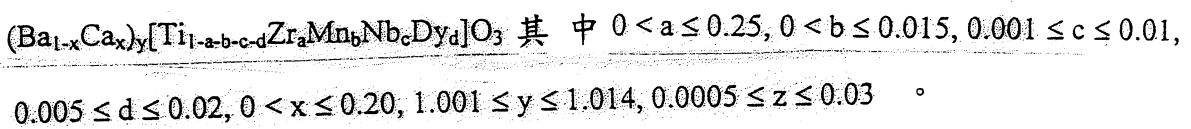


2. 如申請專利範圍第1項之電容器，其特徵為：該組合物是 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_y[\text{Ti}_{1-a-b-c-d}\text{Zr}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Dy}_d]\text{O}_3$ 其中 $0 < a \leq 0.25, c-0.5d \leq b \leq 0.015, 0.001 \leq c \leq 0.01,$
 $0.005 \leq d \leq 0.02, 0 < x \leq 0.20, 1.001 \leq y \leq 1.014, 0.0005 \leq z \leq 0.03$ 。

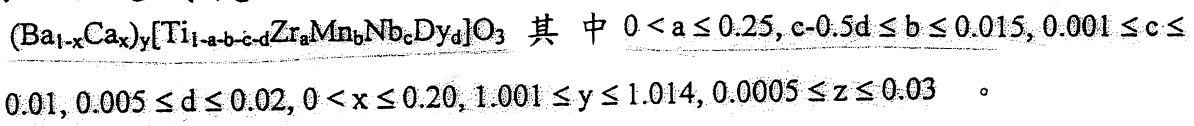
3. 如申請專利範圍第1項之電容器，其特徵為：該電介質陶瓷製備包含 SiO_2 作為另外之添加劑其數量 z 具有莫耳/單位。

4. 如申請專利範圍第1項之電容器，其特徵為：電極係由鎳或含鎳之合金所組成。

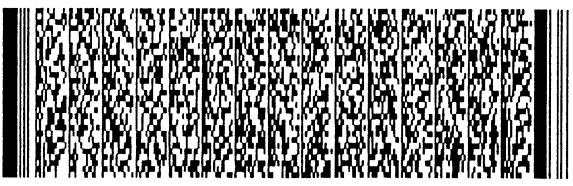
5. 一種具有下列通式之鋇-鈣-錳-鋯-鈦酸鹽作為基本材料之電介質陶瓷製備物：



6. 如申請專利範圍第5項之電介質陶瓷製備物，其特徵為：該通式是



7. 如申請專利範圍第5項之電介質陶瓷製備物，其特徵為：它包含 SiO_2 作為另外之添加劑其數量 z 具有莫耳/單位。



圖式

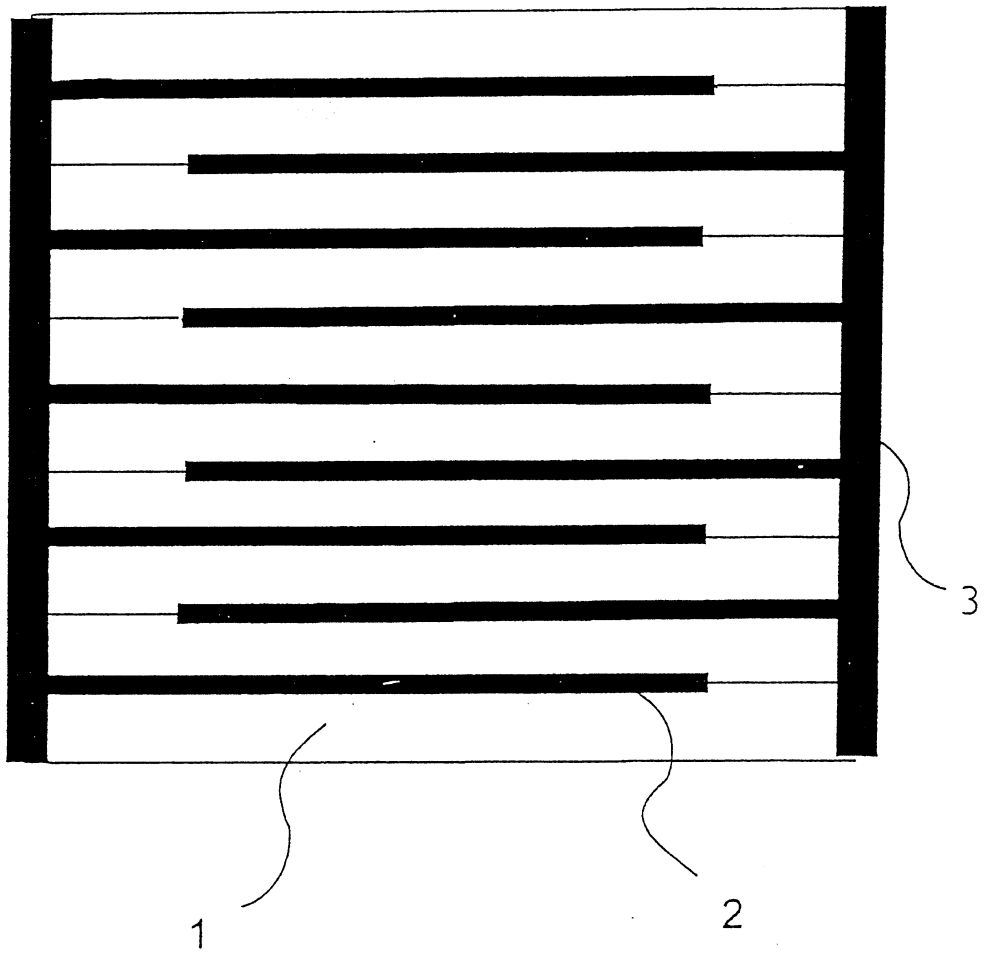


圖1