

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97134834

※ 申請日期： 97.9.11

※IPC 分類： G04B 35/468 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01G 4/2 (2006.01)

介電體陶瓷組合物及電子元件

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

TDK 股份有限公司 / TDK CORPORATION

代表人：(中文/英文)

上釜健宏 / TAKEHIRO KAMIGAMA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號

國 籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 高橋哲弘 / TETSUHIRO TAKAHASHI

2. 渡邊康夫 / YASUO WATANABE

3. 兼子俊彥 / TOSHIHIKO KANEKO

4. 細野雅和 / MASAKAZU HOSONO

5. 石井辰也 / TATSUYA ISHII

6. 武田早織 / SAORI TAKEDA

7. 益子泰輔 / TAISUKE MASUKO

國 籍：(中文/英文)

1.~7. 日本 / JAPAN

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2007/9/28、2007-256061

2. 日本、2008/2/26、2008-044449

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於作為例如層積陶瓷電容器的介電體層等來使用之介電體陶瓷組合物，以及將該介電體陶瓷組合物作為介電體層來使用之電子元件。

### 【先前技術】

電子元件之一例之層積陶瓷電容器，例如，係將既定的介電體陶瓷組合物所形成之陶瓷生胚薄片與既定圖樣之內部電極層交互重疊，將其一體化後而得到的生胚晶片燒成來製造。層積陶瓷電容器的內部電極層，由於藉由燒成而與陶瓷介電體成為一體化，因此有必要選擇不與陶瓷介電體反應的材料。因此，作為構成內部電極層之材料，在以往不得不使用鉑或是鈮等高價貴金屬，

另一方面，近年來可使用鎳或銅等廉價的賤金屬之介電體陶瓷組合物被開發，而實現了大幅的成本降低。作為如此之介電體陶瓷組合物，例如在日本專利特開平 11-92220 號公報中，開示著含有  $\{BaO\}_m TiO_2 + M_2O_3 + R_2O_3 + BaZrO_3 + MgO + MnO$  ( $M_2O_3$  為  $Sc_2O_3$  以及 / 或  $Y_2O_3$ 、 $R_2O_3$  為從  $Eu_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Tb_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$  之至少 1 種) 系的主成分 100 重量份，與  $Li_2O - (Si, Ti)O_2 - MO$  ( $MO$  為  $Al_2O_3$  以及 / 或  $ZrO_2$ ) 或是  $SiO_2 - TiO_2 - XO$  ( $XO$  為  $BaO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $MnO$  之至少 1 種) 系的副成分 0.2~3.0 重量份的介電體陶瓷組合物。

在上述特開平 11-92220 號公報中，以高電場強度下提供良好的 CR 積，且 DC 偏壓特性或耐候性能優良之層積陶瓷電容器為目的。然而，在此特開平 11-92220 號公報中，電容器的比介電率低至 1500 程度，除了有無法對應小型、大容量化的問題之外，由於在具體實施例之介電體層的層間厚度為  $30\ \mu\text{m}$ ，因此也有無法對應介電體層的薄層化的問題。

近年來隨著電子機器的小型化、高機能化以及高性能化的進展，對於層積陶瓷電容器的要求一直往小型且大容量化的方向進行。對於此，多採用藉由介電體材料的改良來實現高比介電率、或是使介電體層的厚度薄增加層積數等的對策，但隨著介電體層的薄層化進行，壽命等的信賴性的確保變的困難。不僅於此，由於小型化、高機能化係使電子回路高密度化，因此由於使用時的發熱所造成的溫度上升也變大，更且，由於行動機器等在室外的使用機會也增大，因此比以往還嚴格要求對於溫度變化的特性變化小。因此，即使是在薄層化的情況，也要求不僅維持高比介電率（例如 3500 以上），且使靜電容量的溫度特性提高。然而，如上述，在特開平 11-92220 號公報的電容器中沒有考慮到介電體層的薄層化，在薄層化的情況，要一邊維持高比介電率，一邊實現良好的溫度特性是很困難的。

**【發明內容】**

**【發明所欲解決之課題】**

本發明係為了解決如以上之以往技術的問題點而提案，其目的在於，提供即使在薄層化的情況，也不僅具有高比介電率，且具有良好的溫度特性，且 CR 積、破壞電壓、DC 偏壓特性、高溫加速壽命等的特性良好之介電體陶瓷組合物。又，本發明之另一目的為，提供具有以此介電體陶瓷組合物所構成之介電體層與內部電極層之層積陶瓷電容器等電子元件。

本發明者們，為達成上述目的，進行精心檢討的結果，發現藉由使用特定組合之介電體陶瓷組合物，可達成上述目的，而得以完成本發明。

#### 【用以解決課題之手段】

亦即，為解決上述課題之與本發明的第 1 觀點有關之介電體陶瓷組合物，係具有  $\text{BaTiO}_3$  作為主成分，相對於主成分 100 莫耳，作為副成分，以各氧化物或是複合氧化物換算，包含： $\text{MgO}$ ：0.50~3.0 莫耳； $\text{MnO}$ ：0.05~0.5 莫耳；從 Sm、Eu、Gd 所形成的群來選出的元素之氧化物 ( $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ )；從 Tb、Dy 所形成的群來選出之氧化物 ( $\text{RE}^2_2\text{O}_3$ )；從 Y、Ho、Er、Yb、Tm、Lu 所形成的群來選出之氧化物 ( $\text{RE}^3_2\text{O}_3$ )； $\text{BaZrO}_3$ ：0.20~1.0 莫耳；以及從 V、Ta、Mo、Nb、W 所形成的群選出的元素之氧化物：0.05~0.25 莫耳，前述  $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ 、 $\text{RE}^2_2\text{O}_3$  以及  $\text{RE}^3_2\text{O}_3$  的含有量，滿足  $\text{RE}^1_2\text{O}_3 < \text{RE}^2_2\text{O}_3$  及  $(\text{RE}^1_2\text{O}_3 + \text{RE}^2_2\text{O}_3) \leq \text{RE}^3_2\text{O}_3$ 。

在第 1 觀點中，對於主成分 100 莫耳之前述  $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ 、 $\text{RE}^2_2\text{O}_3$  以及  $\text{RE}^3_2\text{O}_3$  的含有量，滿足  $0.30 \text{ 莫耳} \leq (\text{RE}^1_2\text{O}_3 + \text{RE}^2_2\text{O}_3)$

+ RE<sup>3</sup>2O<sub>3</sub>) ≤ 1.50 莫耳為佳。

在第 1 觀點中，對於主成分 100 莫耳，更含有 0.40~2.0 莫耳之助燒結劑作為副成份為佳。

在第 1 觀點中，前述 RE<sup>1</sup> 為 Gd、前述 RE<sup>2</sup> 為 Dy、前述 RE<sup>3</sup> 為 Y 為佳。

亦即，為解決上述課題之與本發明第 2 觀點有關之介電體陶瓷組合物，係具有 BaTiO<sub>3</sub> 作為主成分，相對於主成分 100 莫耳，作為副成分，以各氧化物或是複合氧化物換算，包含：MgO：0.50~2.50 莫耳；MnO：0.05~0.35 莫耳；RE<sup>4</sup>2O<sub>3</sub>（其中，RE<sup>4</sup> 為 Gd 以外的稀土族元素）：0.40~1.50 莫耳；Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：0.03~0.10 莫耳（其中，除了 0.10 莫耳）；BaZrO<sub>3</sub>：0.20~0.70 莫耳；以及從 V、Ta、Mo、Nb、W 所形成的群選出的元素之氧化物：0.02~0.15 莫耳。

在第 2 觀點中，前述 RE<sup>4</sup> 為從 Y、Ho、Dy、Er、Yb 所選出之至少 1 種為佳。

在第 2 觀點中，對於主成分 100 莫耳，更含有 0.40~1.50 莫耳之助燒結劑作為副成份為佳。前述助燒結劑為從 Si、B、Li 所選出之至少 1 種的元素的氧化物所構成更佳。

又，與本發明之第 1 觀點與第 2 觀點有關的介電體陶瓷組合物，前述 BaTiO<sub>3</sub> 中，表示 Ba 與 Ti 之莫耳比之 Ba/Ti 皆以 0.997~1.003 為佳，顯示在前述 BaTiO<sub>3</sub> 的晶格中 c 軸的晶格常數與 a 軸的晶格常數比之 c/a 皆以 1.0095 以上為佳。

與本發明有關之電子元件，係具有上述任一記載的介

電體陶瓷組合物所構成之介電體層與內部電極層。作為電子元件，並沒有特別限定，可舉例有層積陶瓷電容器、壓電元件、晶片電感、晶片可變電阻、晶片熱敏電阻、晶片電阻、其他表面實裝(SMD)晶片型電子元件。

根據本發明之介電體陶瓷組合物，即使在層厚為 $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 之情況，也可不僅實現高比介電率(例如3500以上)，且可滿足容量溫度特性(例如EIA規格的X5R特性及X6S特性)，且也可使CR積、IR壽命、破壞電壓、DC偏壓特性也為良好。

因此，具有由上述介電體陶瓷組合物所構成之電子元件，特別是在層積陶磁電容器，由於介電體層薄層化，且由於介電體的優良特性，不僅可實現大容量，且即使在嚴苛的使用環境下，也可保證高信賴性。

## 【實施方式】

### 第1實施形態

第1實施形態係與本發明的第1觀點有關。

如第1圖所示，與本發明之一實施形態有關的層積陶瓷電容器1，係具有介電體層2與內部電極層3交互層積而構成之電容器元件本體10。在此電容器元件本體10的兩端，形成著各別與交互配置之內部電極層3導通的一對的外部電極4。電容器元件本體10的形狀雖然並沒有特別限制，但是通常為長方體狀。又，其尺寸並沒有特別限制，可根據用途來做成適當的尺寸即可。

內部電極層 3，係使各端面在電容器元件本體 10 之對向的 2 端部的表面上交互露出來層積。一對的對向電極 4，係形成於電容器元件本體 10 的兩端部，連接於交互配置之內部電極層 3 的露出端面，構成電容器回路。

介電體層 2，係含有本發明之介電體陶瓷組合物。

本發明之介電體組合物，係具有  $\text{BaTiO}_3$  作為主成分，作為副成分，包含：從  $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$  所形成的群來選出的元素之氧化物 ( $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ )；從  $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$  所形成的群來選出之氧化物 ( $\text{RE}^2_2\text{O}_3$ )；從  $\text{Y}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Lu}$  所形成的群來選出之氧化物 ( $\text{RE}^3_2\text{O}_3$ )；從  $\text{BaZrO}_3$  以及  $\text{V}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{W}$  所形成的群選出的元素之氧化物。此時，氧(O)量，從上述式的化學量論組合稍微有點偏差也無妨。

作為主成分之  $\text{BaTiO}_3$ ，係具有鈣鈦礦型結晶構造， $\text{Ba}$  佔有 A 位置、 $\text{Ti}$  佔有 B 位置。在本實施形態中。顯示此  $\text{Ba}$  與  $\text{Ti}$  之莫耳比之  $\text{Ba}/\text{Ti}$  為，以 0.997~1.003 為佳，而以 0.998~1.002 更佳，而以 0.998~1.001 的範圍為最佳。若  $\text{Ba}/\text{Ti}$  太小，則在燒成時不僅容易發生介電體層的異常晶粒成長，且容量溫度特性、DC 偏壓特性及 IR 壽命有惡化的傾向。另一方面，若  $\text{Ba}/\text{Ti}$  過大，則不僅比介電率有低下的傾向，且燒結性低下，燒成溫度有變高的傾向，而成為構造缺陷(脫層或裂縫)的原因。

又，上述鈣鈦礦型結晶構造，係由於溫度而變化，在居禮溫度以下的常溫中，為正方晶系，在居禮點以上，為立方晶系。在立方晶系中，各結晶軸(a軸、b軸、c軸)的

晶格常數為相等，但在正方晶系中，一個軸(c 軸)的晶格常數，較其他軸(a 軸(=b 軸))的晶格常數還長。因此，在正方晶系中，構成結晶的各離子( $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{O}^{2-}$ )變位，正負的電荷重心偏移，而產生自發分極。其結果，正方晶系的  $\text{BaTiO}_3$  較立方晶系  $\text{BaTiO}_3$  的顯示高比介電率。在本實施形態中，顯示 c 軸的晶格常數與 a 軸的晶格常數的比  $c/a$ ，以 1.0095 以上為佳，而以 1.0097 以上更佳，更以 1.0098 以上更佳。 $c/a$  若太小，則不僅有無法得到高比介電率的傾向，且難以抑制  $\text{BaTiO}_3$  與副成分的反應，燒成後的介電體粒子，有難以形成明確的核殼構造的傾向。

又，並非全部的  $\text{BaTiO}_3$  粒子的  $c/a$ ，需要滿足上述範圍。亦即，例如在  $\text{BaTiO}_3$  的原料粉末中，正方晶系的  $\text{BaTiO}_3$  粒子與立方晶系的  $\text{BaTiO}_3$  粒子也可以共存，只要作為原料粉末的  $\text{BaTiO}_3$  全體，正方晶性高， $c/a$  在上述範圍內即可。

作為副成分的  $\text{MgO}$ ，有使容量溫度特性平坦化的效果，對於主成分 100 莫耳，以  $\text{MgO}$  換算，含有 0.50~3.0 莫耳的量，而以含有 1.0~3.0 莫耳較佳，更以含有 1.5~2.5 莫耳的量更佳。若  $\text{MgO}$  的含有量過少，則燒結時發生急劇的晶粒成長，無法得到所希望的容量溫度特性及 DC 偏壓特性。另一方面，若  $\text{MgO}$  的含有量過多，則比介電率低下，容量溫度特性有惡化的傾向。

$\text{MnO}$  有促進燒結的效果、提高絕緣電阻 IR 的效果、與使 IR 壽命提高的效果，對於主成分 100 莫耳，以  $\text{MnO}$  換算，含有 0.05~0.5 莫耳的量，而以含有 0.05~0.4 莫耳的量較

佳，而更以含有 0.10~0.35 莫耳的量更佳。若 MnO 的含有量過少，則不僅絕緣電阻大幅低下，且 CR 積與信賴性也低下。又，MnO 的含有量若過多，則不僅絕緣電阻 (IR) 低下，且比介電率及燒結性也有低下的傾向。

$RE^1$ 、 $RE^2$  及  $RE^3$ ，係將稀土族元素以離子半徑別來分類， $RE^1$  係從 Sm、Eu、Gd 所形成的群來選出的元素， $RE^2$  係從 Tb、Dy 所形成的群來選出的元素， $RE^3$  係從 Y、Ho、Er、Yb、Tm、Lu 所形成的群所選出的元素。

在本發明中，係以組合從  $RE^1$ 、 $RE^2$  及  $RE^3$  之各分類來選定的 3 種稀土族的氧化物為特徵，其含有量以  $RE^1_2O_3 < RE^2_2O_3$  且  $(RE^1_2O_3 + RE^2_2O_3) \leq RE^3_2O_3$  為特徵。

又，對於主成分 100 莫耳之  $RE^1_2O_3$ 、 $RE^2_2O_3$ 、 $RE^3_2O_3$  的合計含有量以 0.30 莫耳~1.50 莫耳為佳，而以 0.30 莫耳~1.25 莫耳更佳。

藉由滿足上述含有量的關係，不僅可抑制對於核之稀土族的擴散，且可使信賴性提高。即使變更  $RE^1$ 、 $RE^2$ 、 $RE^3$  的稀土族元素的氧化物的群組內的選定元素也可顯示幾乎同樣的特性，較佳的情況為， $RE^1$  為 Gd、 $RE^2$  為 Dy、 $RE^3$  為 Y。

若  $RE^1_2O_3$  的添加量超過  $RE^2_2O_3$ ，則高溫側的容量溫度變化率惡化。又，由於對於核之  $RE^1_2O_3$  的擴散，比介電率有低下的傾向。

若  $RE^1_2O_3$  與  $RE^2_2O_3$  的合計含有量超過  $RE^3_2O_3$  的含有量，則不僅容易引起粒成長，且 IR 壽命、容量溫度特性皆會惡化。

對於主成分 100 莫耳之  $RE^1_2O_3$  與  $RE^2_2O_3$  與  $RE^3_2O_3$  的總量若未滿 0.30 莫耳，則沒有提高 IR 壽命的效果，若超過 1.50 莫耳，則燒結性低下，燒成溫度有變高的傾向。又，比介電率低下，IR 壽命、CR 積也有惡化的傾向。

$BaZrO_3$ ，係具有改善比介電率、介電損失及容量溫度特性的效果。藉由將上述的 Gd 固溶在  $BaTiO_3$  粒子內， $BaZrO_3$  中的 Zr，不會擴散到  $BaTiO_3$  的粒子內部，在  $BaTiO_3$  粒子的外側部分有形成含有 Zr 之殼層的傾向。其結果，可發揮上述的效果。

又，在本實施形態中，以複合氧化物之  $BaZrO_3$  的形態作為副成分原料來使用為佳。在單純以 BaO 及  $ZrO_2$  的形態作為副成分原料來使用的情況，Zr 會過於擴散至  $BaTiO_3$  粒子內，IR 壽命等的特性會惡化。

$BaZrO_3$ ，對於主成分 100 莫耳，以  $BaZrO_3$  換算，為 0.20~1.0 莫耳，而以 0.20~0.70 莫耳為佳，而以含有 0.20~0.50 莫耳的量更佳。若  $BaZrO_3$  的含有量過少，則不僅比介電率低下，且絕緣電阻 (IR) 與 IR 壽命有惡化的傾向。另一方面，若  $BaZrO_3$  的含有量過多，則容量溫度特性及 DC 偏壓特性有惡化的傾向。又， $BaZrO_3$  在燒結後，不是作為  $BaZrO_3$  檢出，而是作為 Zr 檢出。

從 V、Ta、Mo、Nb、W 所形成的群來選出之元素的氧化物，具有使 IR 壽命提高的效果。在這些氧化物中，又以 V 的氧化物，特別是  $V_2O_5$  適合被使用。V、Ta、Mo、Nb、W 的氧化物，係對於主成分 100 莫耳，分別以  $V_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  換算，含有 0.05~0.25 莫耳的含量，而以含有 0.05~0.20 莫耳的含量為佳，含有 0.05~0.15 莫耳的含量更佳。這些氧化物的含量若過少，則無法得到提高信賴性 (IR 壽命) 的效果。又，若這些氧化物的含有量過多，則絕緣電阻有大幅低下的傾向。

在本實施形態中，本發明之介電體陶瓷組合物，更以含有助燒結劑為佳。作為使其含有的助燒結劑，可使用各種作為助燒結劑來作用的化合物。作為如此之化合物，例如，可舉出  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  及  $\text{B}_2\text{O}_3$  等，在本發明中，以使用  $\text{SiO}_2$  為佳。助燒結劑，對於主成分 100 莫耳，以含有 0.40 莫耳~2.0 莫耳為佳，而以含有 0.40~1.75 莫耳較佳，更以含有 0.40~1.50 莫耳更佳。若助燒結劑的含有量過少，則介電體陶瓷組合物的燒結變的不充分，不僅比介電率低下，且絕緣電阻、破壞電壓以及 IR 壽命有大幅低下的傾向。另一方面，若助燒結劑的含有量過多，則比介電率有低下的傾向。

又，在本說明書中，雖然以化學量論組合來表示構成主成分及各副成份的氧化物或是複合氧化物，但各氧化物或是複合氧化物的氧化狀態，也可是超出化學量論組合者。但是，各副成份的上述比率，可從構成各副成份的氧化物或是複合氧化物中含有的金屬量來換算求得上述化學量論組合的氧化物或是複合氧化物。

介電體層 2 的厚度，雖並沒有特別限定，但平均每一層以在  $2.0\ \mu\text{m}$  以下為佳，而以在  $1.0\ \mu\text{m}$  以下更佳。厚度

的下限，並沒有特別限定，例如為  $0.5 \mu\text{m}$  程度。根據本發明之介電體陶瓷組合物，即使層間厚度為  $0.5\sim 2.0 \mu\text{m}$  的情況，可形成比介電率也顯示為 3500 以上，在高電場強度 ( $4\text{V}/\mu\text{m}$ ) 的 CR 積在  $20^\circ\text{C}$  為  $1500 \Omega \cdot \text{F}$  以上，且破壞電壓也極高，為在  $100\text{V}/\mu\text{m}$  以上，在施加  $2\text{V}/\mu\text{m}$  時，靜電容量的低下率為 35% 以下，在  $150^\circ\text{C}$ ，使成為  $10\text{V}/\mu\text{m}$  來施加電壓之加速壽命試驗中，絕緣電阻到達  $10^4 \Omega$  的時間為 5 小時以內之介電體層。

介電體層 2 的層積數，並沒有特別限定，但以 200 以上為佳，而以 400 以上更佳。

包含於介電體層 2 之介電體粒子的平均結晶粒徑，並沒有特別限定，可根據介電體層 2 的厚度等，例如從  $0.1\sim 0.5 \mu\text{m}$  的範圍來適當決定即可，較佳的情況為  $0.2 \mu\text{m}\sim 0.3 \mu\text{m}$ 。又，包含於介電體層中介電體粒子的平均結晶粒徑，係如下述來測定。首先，將所得到的陶瓷電容器試料在垂直於內部電極的面切斷，研磨該切斷面。然後，將該研磨面施以化學蝕刻，之後，藉由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 來進行觀察，藉由演算解碼法假設介電體粒子的形狀為球而算出。

含有於內部電極層 3 的導電材並沒有特別限定，但由於介電體層 2 的構成材料具有耐還原性，因此可以使用賤金屬。作為導電材來使用的賤金屬，以 Ni 或是 Ni 合金為佳。作為 Ni 合金，可從 Mn、Cr、Co 以及 Al 來選擇 1 種以上的元素與 Ni 的合金為佳，合金中的 Ni 含有量在 95% 以

上為佳。

含有於外部電極 4 的導電材並沒有特別限定，在本發明中可使用價廉的 Ni、Cu 或這些的合金。外部電極 4 的厚度可根據用途來適當決定即可，通常以 10~50  $\mu\text{m}$  程度為佳。

使用本發明之介電體陶瓷組合物之層積陶瓷電容器，同於以往之層積陶瓷電容器，係使用糊料藉由通常的印刷法或是薄片法來製作生胚晶片，將此燒成後，藉由印刷或是複寫外部電極而燒成後來製造。以下，對於製造方法具體說明。

首先，準備包含於介電體層用糊料之介電體陶瓷組合物粉末。

如第 2 圖所示，將主成分原料與副成分原料，藉由球磨等混合，得到介電體陶瓷組合物粉末。

作為主成分原料，使用  $\text{BaTiO}_3$ 。作為此主成分原料的製造方法並沒有特別限制，也可藉由共沉法、溶膠—凝膠法、鹼加水分解法、沉澱混合法等所得到的沉澱物與副成分原料之混合物預燒結。

作為副成份原料，可使用上述氧化物或其混合物、複合氧化物，另外，也可適當從例如，碳酸鹽、草酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物、有機金屬化合物等藉由燒成而可成為上述氧化物或複合氧化物之各種化合物來選擇，混合使用。

上述介電體陶瓷組合物粉末之製造方法，並沒有特別限定，作為上述以外的方法，也可在製造主成分原料時，

先在主成分的出發原料中混合副成分原料，藉由固相法或液相法等來製造主成分原料的同時而得到介電體陶瓷組合物粉末。

所得到之介電體陶瓷組合物粉末中各化合物的含有量，可使燒成後成為上述之介電體陶瓷組合物的組合來決定即可。

主成分原料之  $\text{BaTiO}_3$  的平均粒徑，在塗料化前的狀態，以在  $0.25 \mu\text{m}$  以下為佳，而以在  $0.15\sim 0.25 \mu\text{m}$  更佳。藉由使用如此之平均粒徑小的原料，在  $\text{BaTiO}_3$  的原料粉末中，可使安定的正方晶系  $\text{BaTiO}_3$  粒子較立方晶系  $\text{BaTiO}_3$  粒子多。因此，原料粉末的正方晶性變高，作為原料粉末之  $\text{BaTiO}_3$  全體，可使  $c$  軸的晶格常數與  $a$  軸的晶格常數比之  $c/a$  在所希望的範圍內。

又，副成分原料的平均粒徑，以在  $0.05\sim 0.20 \mu\text{m}$  為佳，而以  $0.05\sim 0.15 \mu\text{m}$  更佳。藉由將上述主成分原料及副成分原料混合，在燒成時可均一的進行燒結，因此不易發生裂縫或是脫層，對於提高元件的耐熱性也是有效果的。

又，藉由使介電體陶瓷組合物粉末的粒度分布下限值在較佳的情況為  $0.05 \mu\text{m}$  以上，而更佳的情況為在  $0.05\sim 0.10 \mu\text{m}$ ，而可抑制異常粒成長，防止容量溫度特性的惡化。藉由上述的介電體陶瓷組合物粉末，由於粒度分布很集中，可製作適合薄層的生胚薄片，即使在使層厚薄層化至  $0.5\sim 2.0 \mu\text{m}$  的情況，也可得到安定的電氣特性。

又，原料粉體的平均粒徑及粒度分布，係將粉末以

30000 倍的 SEM 攝影，算出其中任意的 1000 個的粒子面積，計算將其看作為球的情況時的直徑，而可從所得到的直徑來決定平均粒徑以及粒度分布。

上述主成分及副成分的原料，更也可進行預燒等。又，作為預燒條件，例如，可使預燒溫度為 800~1100℃ 為佳，而預燒時間以 1~4 小時為佳。

如第 2 圖所示，將所得到之介電體陶瓷組合物粉末塗料化，調製介電體層用糊料。介電體層用糊料，可為混練了介電體陶瓷組合物粉末與有機載劑之有機系塗料，也可為水系塗料。

有機載劑，係將黏結劑溶解於有機溶劑中之物。用於有機載劑的黏結劑並沒有特別限制，例如可從乙基纖維素、聚乙烯縮丁醛等通常的各種黏結劑來適當選擇即可。又，所使用的有機溶劑也沒有特別限制，可根據所使用的方法，例如印刷法或是薄片法，來從松油醇(萜品醇)、丁基卡必醇、丙酮、甲苯等有機溶劑來適當選擇。

又，若使介電體層用糊料為水系塗料之情況時，只要將使水溶性的黏結劑或分散劑等溶解於水之水系載劑，與介電體原料混練即可。用於水系載劑的水溶性黏結劑並沒有特別限定，例如，可使用聚乙烯醇、纖維素、水溶性丙烯酸樹脂等即可。

內部電極層用糊料，係將上述由各種導電性金屬或合金所形成的導電材，或是燒成後成為上述導電材的各種氧化物、有機金屬化合物、金屬酸鹽等，與上述有機載劑混

練調製。

外部電極用糊料，係同於上述內部電極層用糊料來調製即可。

上述各糊料中的有機載劑的含量並沒有特別限制，通常的含有量為，例如，黏結劑為 1~5 重量%程度，溶劑為 10~50 重量%程度即可。又，各糊料中，可根據必要而含有各種分散劑、可塑劑、介電體、絕緣體等來選擇之添加物。其總含有量以在 10 重量%以下為佳。

使用印刷法的情況，係將介電體層用糊料及內部電極層用糊料，層積印刷在 PET 等基板上，照既定形狀切斷後，從基板剝離而成為生胚晶片。

又，使用薄片法的情況，使用介電體層用糊料來形成生胚薄片，在其上印刷內部電極層用糊料後，將其層積而成為生胚晶片。

燒成前，對生胚晶片施以脫黏結劑處理。脫黏結劑處理可根據內部電極層用糊料中導電材的種類來適當決定即可，但使用 Ni 或 Ni 合金等賤金屬作為導電材的情況時，使脫黏結劑氣氛中的氧分壓為  $10^{-45} \sim 10^5 \text{Pa}$  為佳。若氧分壓未滿前述範圍，則脫黏結劑效果低下。若氧分壓超過前述範圍，則內部電極層有氧化的傾向。

又，作為其他的脫黏結劑條件，升溫速度以  $5 \sim 300^\circ\text{C} / \text{小時}$  為佳，更佳的情況為  $10 \sim 100^\circ\text{C} / \text{小時}$ ，保持溫度以  $180 \sim 400^\circ\text{C}$ ，更佳的情況為  $200 \sim 350^\circ\text{C}$ ，保持溫度時間以  $0.5 \sim 24$  小時為佳，而以  $2 \sim 20$  小時更佳。又，燒成氣氛以

空氣或還原性氣氛為佳，作為在還原性氣氛中氣氛氣體，例如，以加濕使用  $N_2$  與  $H_2$  的混合氣體為佳。

生胚晶片燒成時的氣氛，可根據內部電極層用糊料中導電材的種類來適當決定即可，使用 Ni 或 Ni 合金等賤金屬作為導電材的情況時，燒成氣氛中的氧分壓為  $10^{-9}$ ~ $10^{-4}$ Pa 為佳。氧分壓若未滿前述範圍，則內部電極層的導電材引起異常燒結，有中斷的現象。又，若氧分壓超過前述範圍，則內部電極層有氧化的傾向。

又，燒成時的保持溫度，以  $1100$ ~ $1400^\circ\text{C}$  為佳，而以  $1200$ ~ $1300^\circ\text{C}$  更佳。在本發明中，由於使作為副成分的稀土族氧化物含有量相對的較少，因此可使燒成溫度相對而言為較低溫。保持溫度若未滿前述範圍則緻密化變的不充分，若超過前述範圍，則由於內部電極層的異常燒結造成之電極中斷或是內部電極層構成材料的擴散造成容量溫度特性的惡化，而容易發生介電體陶瓷組合物的還原。

作為其他的燒成條件，升溫速度以  $50$ ~ $500^\circ\text{C}$  / 小時為佳，而以  $200$ ~ $300^\circ\text{C}$  / 小時更佳，溫度保持時間以  $0.5$ ~ $0.8$  小時為佳，而以  $1$ ~ $3$  小時更佳，冷卻速度以  $50$ ~ $500^\circ\text{C}$  / 小時為佳，而以  $200$ ~ $300^\circ\text{C}$  / 小時更佳。又，燒成氣氛以還原性氣氛為佳，舉例而言，以加濕使用  $N_2$  與  $H_2$  的混合氣體來作為氣氛氣體為佳。

在還原性氣氛中燒成的情況，以對於電容器元件本身施以退火為佳。退火係為了使介電體層再氧化之處理，藉由此，可使 IR 壽命顯著增長，所以可提升信賴性。

退火氣氛中的氧分壓，為  $10^{-3}$ Pa 以上，特別是以  $10^{-2}$ ~ $10$ Pa 為佳。氧分壓若未滿前述範圍，則介電體層的再氧化是有困難的，若超過前述範圍則內部電極層有氧化的傾向。

退火時的保持溫度為  $1100^{\circ}\text{C}$  以下，特別是以  $500$ ~ $1100^{\circ}\text{C}$  為佳。若保持溫度未滿前述範圍則介電體層的氧化變的不充分，IR 低，且 IR 壽命容易變短。另一方面，若保持溫度超過前述範圍，則內部電極層氧化，不僅容量低下，內部電極層與介電體原材反應，容易發生容量溫度特性的惡化、IR 的低下、IR 壽命的低下。又，退火可僅由升溫過程以及降溫過程來構成即可。亦即，溫度保持時間也可為零。在此情況，保持溫度與最高溫度同義。

作為如此以外之退火條件，溫度保持時間為  $0$ ~ $20$  小時，而以  $2$ ~ $10$  小時為佳，冷卻速度以  $50$ ~ $500^{\circ}\text{C}$  / 小時為佳，而以  $100$ ~ $300^{\circ}\text{C}$  / 小時更佳。又，作為退火氣氛氣體，例如，使用加濕之  $\text{N}_2$  氣體等為佳。

在上述之脫黏結劑處理、燒成及退火中，為加濕  $\text{N}_2$  氣體或是混合氣體等，例如可使用加濕器等即可。在此情況，水溫在  $5$ ~ $75^{\circ}\text{C}$  程度為佳。

脫黏結劑處理、燒成及退火，可以連續進行，也可以獨立進行。

對於上述所得到之電容器元件本體，施以例如藉由滾輪研磨或是噴砂等之端面研磨，印刷或是複寫外部電極用糊料後燒成，形成外部電極 4。作為外部電極用糊料的燒

成條件，例如，可在加濕的  $N_2$  與  $H_2$  的混合氣體中，在  $600\sim 800^\circ C$  進行 10 分鐘~1 小時程度為佳。然後，可根據必要，在外部電極 4 的表面上，藉由電鍍等來形成被覆層。

如此而製造的本發明之層積陶瓷電容器，藉由焊接等實裝於印刷電路基板上，而使用於各種電子機器。

## 第 2 實施形態

第 2 實施形態，係關於本發明之第 2 觀點。

在本實施形態，除了以下所示以外，其餘同於第 1 實施形態而構成層積陶瓷電容器。

本實施形態之介電體層 2，係含有本發明之介電體陶瓷組合物。

本發明之介電體陶瓷組合物，係具有  $BaTiO_3$  作為主成分，作為副成分，包含：從  $MgO$ 、 $MnO$ 、 $Gd$  以外的稀土族元素氧化物 ( $RE^4_2O_3$ )、 $Gd_2O_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $V$ 、 $Ta$ 、 $Mo$ 、 $Nb$ 、 $W$  所形成的群選出的元素之氧化物。此時，氧(O)量，從上述式的化學量論組合稍微有點偏差也無妨。

作為副成分而含有之  $MgO$ ，有使容量溫度特性平坦化的效果，相對於主成分 100 莫耳，以  $MgO$  換算，為  $0.50\sim 2.50$  莫耳，而以  $0.75\sim 2.25$  莫耳之含量為佳，而以  $1.00\sim 2.00$  莫耳之含量更佳。若  $MgO$  的含量過少，則在燒結時發生急遽的晶粒成長，無法得到所希望的容量溫度特性及 DC 偏壓特性。另一方面，若  $MgO$  的含有量過多，則比介電率低下，容量溫度特性有惡化的傾向。

$MnO$  有促進燒結的效果、使絕緣電阻 IR 提高的效果、

與使 IR 壽命提升的效果，對於主成分 100 莫耳，以 MnO 換算，含有 0.05~0.35 莫耳的含量，而以含有 0.10~0.325 莫耳的含量為佳，含有 0.15~0.30 莫耳的含量更佳。若 MnO 的含量過少，則不僅絕緣電阻大幅低下，且 CR 積與信賴性也低下。又，若 MnO 含量過多，則不僅絕緣電阻 (IR) 低下，且比介電率及燒結性也有低下的傾向。

Gd 以外的稀土族元素的氧化物 ( $RE^4_2O_3$ )，係具有使 IR 壽命提高的效果。作為  $RE^4_2O_3$ ，並沒有特別的限定，可使用各種稀土族元素的氧化物，但至少為 Y、Dy、Ho、Er 或是 Yb 的各元素中之 1 種的氧化物為佳，特別以 Y 氧化物為佳。這些稀土族元素可以單獨使用 1 種，也可以組合使用，而可得到同樣的效果。Gd 以外的稀土族元素的氧化物，相對於主成分 100 莫耳，以  $RE^4_2O_3$  換算，含有 0.40~1.50 莫耳，而以含有 0.50~1.20 莫耳為佳，更以含有 0.60~1.00 莫耳更佳。若  $RE^4_2O_3$  之含有量過少，則 IR 壽命低下。又，若  $RE^4_2O_3$  的含有量過多，則燒結性低下，燒成溫度有變高的傾向，並且難以得到充分的比介電率，其他特性也有惡化的傾向。

$Gd_2O_3$  具有使 IR 壽命提高的效果，特別是在使介電體層薄層化 (例如， $2.0 \mu m$  以下) 之情況特別顯著。 $Gd_2O_3$ ，相對於主成分 100 莫耳，以  $Gd_2O_3$  換算，含有 0.03 莫耳以上未滿 0.10 莫耳之含量，而含有以 0.05~0.09 莫耳之含量為佳，而以含有 0.06~0.08 莫耳的含量更佳。若  $Gd_2O_3$  的含量過少，則 IR 壽命有低下的傾向。又，若  $Gd_2O_3$  的含量過多，則容量溫度特性有惡化的傾向。

在本發明，如上述，作為副成分之稀土族元素，係分為 Gd 元素與其以外之元素 ( $RE^4$ )，分別使其含有特定的量。Gd 較其他稀土族元素 (例如 Y 元素)，更容易固溶於主成分之  $BaTiO_3$ 。因此，即使  $Gd_2O_3$  的含有量即使為微量，也可使大部分的 Gd 存在於  $BaTiO_3$  粒子內，可以充分發揮上述的效果。更且，藉由使  $RE^4_2O_3$  的含有量較  $Gd_2O_3$  的含有量還多， $RE^4$  不僅存在在  $BaTiO_3$  粒子內，且在粒界也有存在，而可充分發揮上述的效果。其結果，可使稀土族元素氧化物 ( $Gd_2O_3 + RE^4_2O_3$ ) 的總量較少，不僅可顯示高特性，且可降低燒成溫度。

$BaZrO_3$ ，係具有改善比介電率、介電損失以及容量溫度特性之效果。藉由將上述的 Gd 固溶於  $BaTiO_3$  粒子內， $BaZrO_3$  粒子中的 Zr 不會擴散到  $BaTiO_3$  粒子內部，且在  $BaTiO_3$  粒子外側部分有形成包含 Zr 之殼層的傾向。其結果，可發揮上述效果。

又，在本實施形態中，以複合氧化物之  $BaZrO_3$  的形態來作為副成分原料使用為佳。若單純以  $BaO$  及  $ZrO_2$  的形態來作為副成分原料使用之情況，Zr 或過於擴散至  $BaTiO_3$  粒子內，IR 壽命等特性會惡化。

$BaZrO_3$ ，相對於主成分 100 莫耳，以  $BaZrO_3$  換算，含有 0.20~0.70 莫耳之含量，而以含有 0.30~0.65 莫耳的量較佳，更以含有 0.40~0.60 莫耳的含量更佳。若  $BaZrO_3$  的含有量過少，則不僅比介電率低下，且絕緣電阻 (IR) 與 IR 壽命有惡化的傾向。另一方面，若  $BaZrO_3$  的含有量過多，

則容量溫度特性及 DC 偏壓特性有惡化的傾向。又， $\text{BaZrO}_3$  在燒結後，不是作為  $\text{BaZrO}_3$  檢出，而是作為 Zr 檢出。

從 V、Ta、Mo、Nb、W 所形成的群來選出之元素的氧化物，具有使 IR 壽命提高的效果。在這些氧化物中，又以 V 的氧化物，特別是  $\text{V}_2\text{O}_5$  適合被使用。V、Ta、Mo、Nb、W 的氧化物，係對於主成分 100 莫耳，分別以  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  換算，含有 0.02~0.15 莫耳的含量，而以含有 0.04~0.12 莫耳的含量為佳，含有 0.05~0.10 莫耳的含量更佳。這些氧化物的含量若過少，則無法得到提高信賴性 (IR 壽命) 的效果。又，若這些氧化物的含有量過多，則絕緣電阻有大幅低下的傾向。

在本實施形態中，本發明之介電體陶瓷組合物，更以含有助燒結劑為佳。作為使其含有的助燒結劑，可使用各種作為助燒結劑來作用的化合物。作為如此之化合物，例如，可舉出  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  及  $\text{B}_2\text{O}_3$  等，在本發明中，以使用  $\text{SiO}_2$  為佳。助燒結劑，對於主成分 100 莫耳，含有超過 0.30 莫耳 1.5 莫耳以下的量為佳，而以含有 0.40~1.25 莫耳的量較佳，更以含有 0.50~1.00 莫耳的量更佳。若助燒結劑的含有量過少，則介電體陶瓷組合物的燒結變的不充分，不僅比介電率低下，且絕緣電阻、破壞電壓以及 IR 壽命有大幅低下的傾向。另一方面，若助燒結劑的含有量過多，則比介電率有低下的傾向。

如上述，除了使副成分的組合變更以外，藉由同於第 1 實施形態的製法，而可得到層積陶瓷電容器。

在本實施形態中，也可得到同於第 1 實施形態的效果。

以上，對於本發明之實施形態做了說明，但本發明並非限定於上述的實施形態，只要是不脫離本發明的要旨的範圍內，可做各種改變。

例如，在上述的實施形態中，舉例層積陶瓷電容器作為與本發明有關之電子元件，但作為與本發明有關之電子元件，並沒有限定層積陶瓷電容器，只要是具有上述組合的介電體陶瓷組合物來構成之介電體層即可。

### 實施例

以下，更根據實施例來詳細說明本發明，但本發明並非限定於這些實施例。

又，在以下的實施例及比較例中，各種物性評價，係如以下來進行。

(比介電率  $\epsilon$ )

對於電容器試料，在基準溫度 20°C，藉由數位 LCR 電表(橫河電機股份公司製 YHP4274A)，以頻率 120Hz，輸入信號等級(測定電壓)為 0.5V<sub>rm</sub>/s 之條件下，測定靜電容量 C。然後，從所得到之靜電容量與層積陶瓷電容器的介電體厚度以及內部電極之間的重疊面積，來算出比介電率(無單位)。比介電率愈高愈好。

(CR 積)

對於電容器試料，使用絕緣電阻計(愛德萬(Advantest)公司製 R8340A)，在 20°C 測定以 5V/ $\mu$ m 的直流電壓，對於電容器試料施加 1 分鐘後之絕緣電阻 IR。CR 積係藉由上

述測定之靜電容量  $C$  (單位為  $\mu F$ ) 與絕緣電阻  $IR$  (單位為  $M\Omega$ ) 之積來求得的。

(破壞電壓)

對於電容器試料，施加電壓，測定電流流過  $10mA$  以上時的電壓作為破壞電壓。測定數為各組合 50 個，以中心值作為代表值。

(靜電容量的溫度特性)

容量的溫度特性，係調查是否滿足 EIA 規格的 X5R 及 X6S。具體而言，關於 X5R，係藉由 LCR 電表，對於溫度  $-55\sim 85^{\circ}C$  以測定電壓  $0.5V_{rms}$  來測定容量，調查容量變化率是否滿足  $\pm 15\%$  以內 (基準溫度  $25^{\circ}C$ )。

關於 X6S，係對於溫度  $-55\sim 105^{\circ}C$  以測定電壓  $0.5V_{rms}$  來測定容量，調查容量變化率是否滿足  $\pm 22\%$  以內 (基準溫度  $25^{\circ}C$ )。

(DC 偏壓特性)

首先，測定施加  $120Hz$ 、 $0.5V_{rms}$  之 AC 電壓時之靜電容量後，測定同時施加  $DC 2.0V (2V/\mu m)$ ，以及  $120Hz$ 、 $0.5V_{rms}$  的 AC 電壓時之靜電容量。藉由所得到之測定值，來算出靜電容量之低下率。

(IR 壽命試驗)

作為加速壽命試驗，在溫度  $150^{\circ}C$  施加直流電壓  $10V (10V/\mu m)$ ，測定該絕緣電阻之經時變化。又，在加速壽命試驗中，各試料之絕緣電阻 (IR) 值在成為  $10^4\Omega$  以下時的時間作為 IR 壽命時間，對於複數的試料求得平均壽命時

間。

### 實施例 1

分別準備  $\text{BaTiO}_3$  作為主成分原料，作為副成分的原料，準備  $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、作為  $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ 、 $\text{RE}^2_2\text{O}_3$  以及  $\text{RE}^3_2\text{O}_3$  而各被選出之任一種元素的氧化物；從  $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{W}$  所形成之群選出之元素的氧化物；以及作為助燒結劑之  $\text{SiO}_2$ ，調製介電體懸浮液。又，使用  $\text{BaTiO}_3$  之  $\text{Ba}/\text{Ti}$  為 1.000， $c/a$  為 1.0098 者。又， $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、作為  $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ 、 $\text{RE}^2_2\text{O}_3$  以及  $\text{RE}^3_2\text{O}_3$  而各被選出之任一種元素的氧化物，與從  $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{W}$  所形成之群選出之元素的氧化物，係使用先做了預燒結之物。

所調製之介電體原料的組合係如表 1~3 所示。副成分之含有量為對於主成分 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 100 莫耳之量。在試料號碼 A1~A5，使  $\text{Ba}/\text{Ti}$  變化。在試料號碼 A6~A9，使  $c/a$  變化。在試料號碼 A10~A16，使副成分之  $\text{MgO}$  的含有量變化。在試料號碼 A17~A23，使  $\text{MnO}$  的含有量變化。

在試料號碼 A24~A28，使  $\text{BaZrO}_3$  的含有量變化。在試料號碼 A29~A34，使  $\text{V}_2\text{O}_5$  的含有量變化，在試料號碼 A35~A38，將  $\text{V}$  變更為  $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{W}$ 。在試料號碼 A39~A44，使  $\text{SiO}_2$  的含有量變化。

在試料號碼 A45~A52，使  $\text{RE}^1_2\text{O}_3 \geq \text{RE}^2_2\text{O}_3$ ，在試料號碼 A53~A57，使  $(\text{RE}^1_2\text{O}_3 + \text{RE}^2_2\text{O}_3) > \text{RE}^3_2\text{O}_3$ ，在試料番號 A58，使  $(\text{RE}^1_2\text{O}_3 + \text{RE}^2_2\text{O}_3 + \text{RE}^3_2\text{O}_3) < 0.3$ ，在試料號碼 A59~A64，使  $0.3 \leq (\text{RE}^1_2\text{O}_3 + \text{RE}^2_2\text{O}_3 + \text{RE}^3_2\text{O}_3) \leq 1.5$ ，在試料 A65，使  $(\text{RE}^1_2\text{O}_3$

+ RE<sup>2</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> + RE<sup>3</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>) > 0.3。

在試料號碼 A66~A69，不變更 RE<sup>1</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RE<sup>2</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RE<sup>3</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之各含有量，而僅使元素變化。在表中加上符號「\*」的試料，係表示本發明之申請專利第 1 項中之比較例。又，表中的斜體所表示的數值，係表示超出本發明之範圍之數值。

【表 1】

No.	BaTiO <sub>3</sub>		MgO mol	MnO mol	(RE <sup>1</sup> O <sub>3</sub> ) Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	(RE <sup>2</sup> O <sub>3</sub> ) Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	(RE <sup>3</sup> O <sub>3</sub> ) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	BaZrO <sub>3</sub> mol	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol	SiO <sub>2</sub> Mol
	Ba/Ti	c/a								
A1	0.997	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A2	0.999	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A3	1.000	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A4	1.003	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
*A5	<b>1.005</b>	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A6	0.998	1.0095	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A7	0.998	1.0096	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A8	0.998	1.0100	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A9	0.998	1.0120	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
*A10	0.998	1.0098	<b>0.30</b>	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A11	0.998	1.0098	1.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
*A12	0.998	1.0098	1.50	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A13	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A14	0.998	1.0098	2.50	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A15	0.998	1.0098	3.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
*A16	0.998	1.0098	<b>3.50</b>	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
*A17	0.998	1.0098	2.00	<b>0.03</b>	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A18	0.998	1.0098	2.00	0.10	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A19	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A20	0.998	1.0098	2.00	0.30	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A21	0.998	1.0098	2.00	0.40	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
A22	0.998	1.0098	2.00	0.50	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00
*A23	0.998	1.0098	2.00	<b>0.60</b>	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10	1.00

「\*」表示申請專利第1項之比較例。

【表 2】

No.	BaTiO <sub>3</sub>		MgO mol	MnO mol	(RE <sup>1</sup> O <sub>3</sub> ) Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	(RE <sup>2</sup> O <sub>3</sub> ) Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	(RE <sup>3</sup> O <sub>3</sub> ) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	BaZrO <sub>3</sub> mol	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol	MoO <sub>3</sub> mol	W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol	SiO <sub>2</sub> mol
	Ba/Ti	c/a												
A24	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	<b>0.20</b>	0.10					1.00
A25	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.30	0.10					1.00
A26	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.70	0.10					1.00
A27	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	1.00	0.10					1.00
*A28	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	<b>1.50</b>	0.10					1.00
*A29	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	<b>0.03</b>					1.00
A30	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.05					1.00
A31	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.15					1.00
A32	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.20					1.00
A33	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.25					1.00
*A34	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	<b>0.30</b>					1.00
A35	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50		0.10				1.00
A36	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50			0.10			1.00
A37	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50				0.10		1.00
A38	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50					0.10	1.00
*A39	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10					<b>0.30</b>
A40	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10					0.40
A41	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10					1.50
A42	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10					2.00
A43	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10					2.50
A44	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10	0.30	0.60	0.50	0.10					3.00

「\*」表示申請專利第1項之比較例。

【表 3】

No.	BaTiO <sub>3</sub>		MgO mol	MnO mol	RE <sup>1</sup> O <sub>3</sub>				RE <sup>2</sup> O <sub>3</sub>				RE <sup>3</sup> O <sub>3</sub>				BaZrO <sub>3</sub> mol	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol	SiO <sub>2</sub> mol
	Ba/Ti c/a				Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol						
A19	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.10			0.30			0.60			0.50	0.10	1.00
*A45	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.20</b>			<b>0.10</b>			0.60			0.50	0.10	1.00
*A46	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.20</b>			<b>0.20</b>			0.60			0.50	0.10	1.00
*A47	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.20</b>			<b>0.10</b>		0.60				0.50	0.10	1.00
*A48	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.30</b>			<b>0.20</b>			0.60			0.50	0.10	1.00
*A49	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.40</b>			<b>0.20</b>			0.80			0.50	0.10	1.00
*A50	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.40</b>			<b>0.20</b>			0.80			0.50	0.10	1.00
*A51	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.30</b>			<b>0.20</b>			1.00			0.50	0.10	1.00
*A52	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.40</b>			<b>0.10</b>					1.00	0.50	0.10	1.00
*A53	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.10</b>			<b>0.60</b>			<b>0.60</b>			0.50	0.10	1.00
*A54	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.10</b>			<b>0.80</b>						0.50	0.10	1.00
*A55	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.20</b>			<b>0.30</b>		<b>0.40</b>				0.50	0.10	1.00
*A56	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.20</b>			<b>0.40</b>						0.50	0.10	1.00
*A57	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.40</b>			<b>0.50</b>			<b>0.60</b>			0.50	0.10	1.00
**A58	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.03</b>			<b>0.06</b>			<b>0.20</b>			0.50	0.10	1.00
A59	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.10			0.20					0.50	0.50	0.10	1.00
A60	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.10			0.40		0.70				0.50	0.10	1.00
A61	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.10			0.20			0.30			0.50	0.10	1.00
A62	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10						0.60					0.80	0.50	0.10	1.00
A63	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.20			0.40					0.80	0.50	0.10	1.00
A64	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.20			0.50					1.00	0.50	0.10	1.00
**A65	0.998	1.0098	2.00	0.20				<b>0.30</b>			<b>0.50</b>			<b>1.00</b>			0.50	0.10	<b>1.00</b>
A66	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.10			0.30			0.50			0.50	0.10	1.00
A67	0.998	1.0098	2.00	0.20	0.10						0.30		0.50				0.50	0.10	1.00
A68	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.10			0.30					0.50	0.50	0.10	1.00
A69	0.998	1.0098	2.00	0.20				0.10			0.30						0.50	0.10	1.00

「\*」表示申請專利第1項之比較例。  
 「\*\*」表示申請專利第2項之比較例。

然後，使用上述所得到之介電體懸浮液，在 PET 薄膜上成形  $1.2\ \mu\text{m}$  的厚度之生胚薄片，在該生胚薄片上，將內部電極糊料以  $1.0\ \mu\text{m}$  的厚度印刷，製造具有電極層的生胚薄片。

又，作為內部電極用糊料，係使用將 Ni 粒子與有機載劑糊料化之物。

接著，層積複數片具有電極層之生胚薄片，藉由加壓接著來作為生胚層積體，藉由將此生胚層積體照既定尺寸切斷而得到生胚晶片。

接著，對於所得到的生胚晶片，以下述條件進行脫黏結劑處理、燒成及退火，而得到層積陶瓷燒成體。

脫黏結劑的處理條件為，升溫速度： $60^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，保持溫度： $300^\circ\text{C}$ ，溫度保持時間：8 小時，氣氛：空氣中。

燒成條件為，升溫速度： $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，保持溫度： $1150^\circ\text{C}\sim 1250^\circ\text{C}$ ，溫度保持時間：2 小時，冷卻速度： $300^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，氣氛：加濕的  $\text{N}_2$  與  $\text{H}_2$  的混合氣體。

退火條件為，保持溫度： $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ ，溫度保持時間：2 小時，降溫速度： $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，氣氛：加濕之  $\text{N}_2$  氣體。

接著，將所得到之層積陶瓷燒成體的端面藉由噴砂研磨後，塗布 In-Ga 作為外部電極，得到第 1 圖所示之層積陶瓷電容器的試料。所得到之電容器試料的尺寸為  $2.0\times 1.25\times 1.25\text{mm}$ ，介電體層的厚度及層數為  $1.0\ \mu\text{m}\times 100$  層，內部電極層的厚度為約  $0.8\ \mu\text{m}$ 。

對於各試料進行上述之特性評價。結果示於表 3~5。

又，表中的斜體所表示的數值為超出本發明的目的物性的範圍之數值。

【表 4】

No.	比介電率	CR 積	破壞電壓	溫度特性		Bias 特性	IR 壽命
	(-)	( $\Omega F$ )	( $V/\mu m$ )	X5R	X6R	(%)	(hr)
A1	4300	2300	150	-12	-20	-31	35
A2	4150	2400	180	-9	-14	-29	40
A3	4000	2000	160	-10	-15	-29	30
A4	3800	2500	140	-8	-15	-28	23
*A5	<b>3600</b>	2600	160	-6	-13	-25	16
A6	3750	2500	140	-8	-15	-28	25
A7	3950	2550	160	-9	-15	-28	30
A8	4300	2300	150	-12	-20	-31	35
A9	4450	2300	180	-14	-21	-34	40
*A10	3600	1700	<b>70</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>-42</b>	8
A11	3800	2000	150	-8	-15	-28	20
A12	4000	2300	170	-10	-15	-29	33
A13	4250	2500	190	-10	-15	-30	45
A14	4300	2600	160	-12	-20	-31	40
A15	4000	2800	50	-15	-22	-31	30
*A16	<b>3400</b>	1800	130	<b>-18</b>	<b>-26</b>	-25	20
*A17	4600	<b>1400</b>	120	<b>-19</b>	<b>-30</b>	<b>-39</b>	7
A18	4400	1800	140	-14	-20	-33	25
A19	4300	2200	160	-12	-20	-32	35
A20	4250	2500	190	-10	-15	-30	45
A21	4200	2200	170	-11	-16	-31	28
A22	3800	1800	150	-9	-14	-28	20
*A23	3600	<b>1100</b>	120	-5	-11	-25	15

「\*」表示申請專利第 1 項之比較例。

【表 5】

No.	比介電率	CR 積	破壞電壓	溫度特性		Bias 特性	IR 壽命
	(-)	( $\Omega F$ )	( $V/\mu m$ )	X5R	X6R	(%)	(hr)
A24	3550	<b>1400</b>	150	-6	-13	-23	6
A25	3800	1800	160	-9	-15	-26	22
A26	4200	2000	170	-13	-20	-33	33
A27	4500	2400	150	-15	-22	-35	40
*A28	4800	2600	160	<b>-18</b>	<b>-28</b>	<b>-40</b>	40
*A29	4500	2800	150	-14	<b>-25</b>	-34	8
A30	4400	2600	160	-14	-22	-32	22
A31	4350	2500	150	-11	-20	-32	35
A32	4200	2000	150	-9	-14	-30	40
A33	4000	1600	130	-5	-10	-28	45
*A34	3750	<b>1450</b>	120	-4	-7	-27	50
A35	4500	2400	140	-11	-17	-32	30
A36	4550	2500	160	-10	-16	-33	35
A37	4500	2500	160	-12	-18	-31	32
A38	4400	2350	150	-10	-16	-32	38
*A39	<b>3300</b>	<b>1300</b>	<b>90</b>	-5	-10	-20	5
A40	4000	2000	140	-10	-17	-30	15
A41	4400	2300	150	-12	-15	-32	35
A42	3900	1950	160	-8	-14	-27	30
A43	3800	1900	140	-7	-17	-25	28
A44	3500	1750	150	-6	-17	-23	20

「\*」表示申請專利第 1 項之比較例。

【表 6】

No.	比介電率	CR 積	破壞電壓	溫度特性		Bias 特性	IR 壽命
	(-)	( $\Omega F$ )	( $V/\mu m$ )	X5R	X6R	(%)	(hr)
A19	4300	2200	160	-12	-20	-32	35
*A45	3700	3200	180	-17	-24	-35	20
*A46	3750	3000	170	-18	-25	-36	22
*A47	3650	2900	160	-18	-25	-36	24
*A48	3500	3100	170	-18	-26	-37	18
*A49	<b>3450</b>	3000	160	-18	-25	-38	15
*A50	<b>3400</b>	2800	150	-19	-27	-39	15
*A51	<b>3450</b>	2600	140	-20	-28	-40	12
*A52	<b>3300</b>	2500	150	-20	-28	-40	8
*A53	4650	2700	150	-16	-24	-39	8
*A54	4600	2500	170	-15	-23	-39	8
*A55	4800	3200	190	-18	-27	-42	6
*A56	4750	2800	160	-17	-26	-41	8
*A57	4900	3400	130	-20	-32	-43	4
**A58	3800	2200	150	-8	-13	-26	4
A59	4300	2400	180	-12	-19	-31	38
A60	4350	2300	170	-12	-18	-32	35
A61	4350	2200	170	-13	-20	-31	35
A62	4000	2000	160	-11	-16	-29	35
A63	3900	1850	170	-10	-15	-28	25
A64	3700	1650	150	-9	-14	-28	15
**A65	3500	<b>1450</b>	110	-8	-13	-27	8
A66	4200	2400	170	-10	-14	-29	30
A67	4250	2600	160	-10	-15	-30	35
A68	4300	2500	180	-11	-17	-32	32
A69	4150	200	160	-10	-13	-30	38

「\*」表示申請專利第 1 項之比較例。

「\*\*」表示申請專利第 2 項之比較例。

如表 3~5 所示，藉由使介電體原料在本說明書規定之範圍內，而可得到比介電率  $\epsilon$ 、CR 積、破壞電壓、靜電容量的溫度特性、DC 偏壓特性、IR 壽命試驗優良之電容器。另一方面，若超出本發明之既定組合範圍，則會有任一上述物性值無法滿足目的值。

### 實施例 2

分別準備  $BaTiO_3$  作為主成分原料，作為副成分的原

料，準備 MgO、MnO、作為  $RE^4_2O_3$  之從  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $BaZrO_3$ 、V、Ta、Mo、Nb、W 所形成之群選出之元素的氧化物；以及作為助燒結劑之  $SiO_2$ ，調製介電體懸浮液。又，使用  $BaTiO_3$  之 Ba/Ti 為 1.000，c/a 為 1.0098 者。又，MgO、MnO、作為  $RE^4_2O_3$  而從  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $BaZrO_3$ 、V、Ta、Mo、Nb、W 所形成之群選出之元素的氧化物，係使用先做了預燒結之物。

所調製之介電體原料的組合係如表 7 所示。副成分之含有量為對於主成分 ( $BaTiO_3$ )100 莫耳之量。在試料號碼 B1~B7，係使副成分之 MgO 的含有量變化。在試料號碼 B8~B13，係使 MnO 的含有量變化。在試料號碼 B14~B18，使作為  $RE^4_2O_3$  的  $Y_2O_3$  的含有量變化。在試料號碼 B19~B23，使  $Gd_2O_3$  的含有量變化。在試料號碼 B24~B28，使  $BaZrO_3$  的含有量變化。在試料號碼 B29~B34，使  $V_2O_5$  的含有量變化。在試料 B35~B38，將 V 變更為 Ta、Mo、Nb、W。在表中加上符號「\*」的試料，係表示本發明之申請專利第 8 項中之比較例。又，表中的斜體所表示的數值，係表示超出本發明之範圍之數值。

【表 7】

變更點	試料號碼	BaTiO <sub>3</sub>		MgO mol	MnO mol	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	BaZrO <sub>3</sub> mol	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol	MoO <sub>3</sub> mol	W <sub>2</sub> O <sub>6</sub> mol	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	SiO <sub>2</sub> mol
		Ba/Ti	c/a											
MgO 含有量	*B1	1.000	1.0098	<b>0.30</b>	0.20	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	B2	1.000	1.0098	0.50	0.20	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	B3	1.000	1.0098	1.00	0.20	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	B4	1.000	1.0098	1.50	0.20	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	B5	1.000	1.0098	2.00	0.20	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	B6	1.000	1.0098	2.50	0.20	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	*B7	1.000	1.0098	<b>2.75</b>	0.20	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	*B8	1.000	1.0098	1.75	<b>0.03</b>	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
MnO 含有量	B9	1.000	1.0098	1.75	0.05	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	B10	1.000	1.0098	1.75	0.10	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	B11	1.000	1.0098	1.75	0.30	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	B12	1.000	1.0098	1.75	0.35	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	*B13	1.000	1.0098	1.75	<b>0.40</b>	0.60	0.06	0.40	0.08					0.60
	*B14	1.000	1.0098	1.75	0.20	<b>0.30</b>	0.06	0.40	0.08					0.60
	B15	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.40	0.06	0.40	0.08					0.60
	B16	1.000	1.0098	1.75	0.20	1.00	0.06	0.40	0.08					0.60
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量	B17	1.000	1.0098	1.75	0.20	1.50	0.06	0.40	0.08					0.60
	*B18	1.000	1.0098	1.75	0.20	<b>1.75</b>	0.06	0.40	0.08					0.60
	*B19	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	<b>0.02</b>	0.40	0.08					0.60
	B20	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.03	0.40	0.08					0.60
	B21	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.05	0.40	0.08					0.60
	B22	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.08	0.40	0.08					0.60
	*B23	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	<b>0.10</b>	0.40	0.08					0.60
	*B24	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	<b>0.10</b>	0.08					0.60
BaZrO <sub>3</sub> 含有量	B25	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.20	0.08					0.60
	B26	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.60	0.08					0.60
	B27	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.70	0.08					0.60
	*B28	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	<b>1.00</b>	0.08					0.60
	*B29	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40	<b>0.01</b>					0.60
	B30	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40	0.02					0.60
	B31	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40	0.04					0.60
	B32	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40	0.12					0.60
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含有量	B33	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40	0.15					0.60
	*B34	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40	<b>0.18</b>					0.60
	B35	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40		0.08				0.60
	B36	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40			0.08			0.60
添加種	B37	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40				0.08		0.60
	B38	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40				0.08		0.60
	B39	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60	0.06	0.40				0.08		0.60

\*「表示申請專利第 8 項之比較例。」

然後，使用上述所得到之介電體懸浮液，同於實施力 1，得到如第 1 圖所示之層積陶瓷電容器。

對於各試料進行上述之特性評價。結果示於表 8。又，表中的斜體所示數值係表示超出本發明之目的物性的範圍之數值。

【表 8】

目標特性	比介電率	CR 積	破壞電壓	溫度特性		Bias 特性	IR 壽命
	(-)	( $\Omega F$ )	( $V/\mu m$ )	X5R	X6S	(%)	(hr)
試料號碼	$\geq 3500$	$\geq 1500$	$\geq 100$	$\pm 15\%$ 以內	$\pm 22\%$ 以內	$\leq -35\%$	$\geq 5h$
*B1	<b>3000</b>	1700	<b>70</b>	<b>20</b>	20	<b>-42</b>	6
B2	3600	1800	110	-6	-12	-28	18
B3	3850	1850	120	-8	-14	-29	23
B4	4050	1900	130	-10	-15	-30	20
B5	4200	2100	130	-10	-16	-31	18
B6	3750	2000	150	-13	-20	-27	15
*B7	<b>3400</b>	1800	130	<b>-16</b>	<b>-24</b>	-25	17
*B8	4450	<b>1300</b>	110	-15	-22	<b>-38</b>	15
B9	4350	1600	120	-14	-20	-33	20
B10	4350	1800	140	-13	-20	-32	23
B11	4250	2000	170	-11	-16	-31	27
B12	3800	1600	130	-9	-14	-28	22
*B13	<b>3400</b>	<b>1200</b>	110	-5	-11	-25	14
*B14	3700	1800	130	-8	-16	-27	<b>4</b>
B15	3850	1700	140	-9	-16	-27	8
B16	4000	2000	150	-10	-17	-30	25
B17	3700	1700	130	-8	-13	-26	22
*B18	<b>3350</b>	1600	<b>90</b>	-4	-10	-24	12
*B19	3850	1800	130	-8	-14	-29	<b>4</b>
B20	3800	1750	140	-8	-16	-28	14
B21	4300	2100	130	-11	-16	-32	23
B22	4400	2000	120	-14	-22	-34	25
*B23	4450	1950	140	<b>-17</b>	<b>-24</b>	-35	23
*B24	<b>3450</b>	<b>1400</b>	110	-8	-13	-23	<b>2</b>
B25	3600	1600	130	-9	-15	-26	18
B26	4300	1800	140	-13	-20	-33	23
B27	4500	2300	150	-15	-22	-35	24
*B28	4800	2700	150	<b>-18</b>	<b>-28</b>	<b>-40</b>	28
*B29	4400	2800	120	-14	<b>-23</b>	-35	<b>3</b>
B30	4350	2600	120	-12	-22	-32	10
B31	4300	2400	140	-11	-20	-32	18
B32	4100	1800	150	-9	-14	-30	25
B33	3800	1550	140	-5	-10	-28	30
*B34	3650	<b>1350</b>	130	-4	-7	-27	32
B35	4400	1800	120	-11	-17	-33	16
B36	4450	2300	150	-10	-16	-34	14
B37	4400	2000	130	-12	-18	-33	16
B38	4300	2500	140	-10	-16	-33	18

「\*」表示申請專利第 8 項之比較例。

如表 8 所示，藉由使介電體原料在本說明書規定之範圍內，而可得到比介電率  $\epsilon$ 、CR 積、破壞電壓、靜電容量的溫度特性、DC 偏壓特性、IR 壽命試驗優良之電容器。另一方面，若超出本發明之既定組合範圍，則會有任一上述物性值無法滿足目的值。

### 實施例 3

除了介電體原料之組合係如表 9 所示之量以外，同於實施例 2，製作層積陶瓷電容器的試料，進行特性評價。在試料號碼 B39~B43，係使主成分之原料之  $\text{BaTiO}_3$  的 Ba/Ti 變化。在試料號碼 B44~B47，係使主成份原料  $\text{BaTiO}_3$  的 c/a 變化。在試料號碼 B48~B55，變更  $\text{RE}^4_2\text{O}_3$  的種類。在試料號碼 B56~B60，係使作為助燒結劑之  $\text{SiO}_2$  的含有量變化。結果示於表 10。又，表中的斜體所表示的數值，係表示超出本發明之範圍之數值。

【表 9】

變更點	試料號碼	BaTiO <sub>3</sub>		MgO mol	MnO mol	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	BaZrO <sub>3</sub> mol	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mol	SiO <sub>2</sub> mol
		Ba/Ti	c/a											
Ba/Ti	**B39	<b>0.995</b>	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
	B40	0.997	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
	B41	1.000	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
	B42	1.003	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
	**B43	<b>1.005</b>	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
	**B44	1.000	<b>1.0093</b>	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
c/a	B45	1.000	1.0095	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
	B46	1.000	1.0100	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
	B47	1.000	1.0102	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.60
	B48	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.60					0.06	0.40	0.08	0.60
	B49	1.000	1.0098	1.75	0.20			0.60			0.06	0.40	0.08	0.60
	B50	1.000	1.0098	1.75	0.20				0.60		0.06	0.40	0.08	0.60
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 種	B51	1.000	1.0098	1.75	0.20					0.60	0.06	0.40	0.08	0.60
	B52	1.000	1.0098	1.75	0.20				0.30		0.06	0.40	0.08	0.60
	B53	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.30		0.30			0.06	0.40	0.08	0.60
	B54	1.000	1.0098	1.75	0.20		0.30			0.30	0.06	0.40	0.08	0.60
	B55	1.000	1.0098	1.75	0.20	0.30				0.30	0.06	0.40	0.08	0.60
	B56	1.000	1.0098	1.75	0.20			0.60			0.06	0.40	0.08	<b>0.30</b>
SiO <sub>2</sub> 含有量	B57	1.000	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	0.80
	B58	1.000	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	1.20
	B59	1.000	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	1.50
	B60	1.000	1.0098	1.75	0.20		0.60				0.06	0.40	0.08	<b>1.80</b>

「\*\*」表示申請專利第12項之比較例。

【表 10】

	比介電率	CR 積	破壞電壓	溫度特性		Bias 特性	IR 壽命
	(-)	( $\Omega F$ )	( $V/\mu m$ )	X5R	X6S	(%)	(hr)
目標特性	$\geq 3500$	$\geq 1500$	$\geq 100$	$\pm 15\%$ 以內	$\pm 22\%$ 以內	$\leq -35\%$	$\geq 5h$
試料號碼							
**B39	4550	1800	<b>80</b>	<b>-19</b>	<b>-30</b>	<b>-40</b>	<b>2</b>
B40	4400	2100	110	-15	-21	-34	15
B41	4350	2200	140	-12	-18	-31	20
B42	3600	2400	130	-8	-15	-28	23
**B43	<b>3300</b>	2600	110	-6	-13	-25	16
**B44	<b>3400</b>	2700	110	-7	-14	-25	6
B45	3750	2300	120	-9	-16	-29	15
B46	4300	2200	120	-12	-17	-32	22
B47	4450	2300	140	-14	-20	-34	20
B48	4300	1800	140	-12	-18	-31	21
B49	4200	2100	130	-11	-17	-30	19
B50	4350	1900	150	-10	-18	-32	22
B51	4100	2000	150	-12	-16	-30	23
B52	4250	2150	130	-13	-18	-31	21
B53	4250	1950	140	-11	-17	-32	20
B54	4150	2200	150	-11	-16	-31	24
B55	4300	2000	140	-12	-18	-32	23
**B56	<b>2800</b>	<b>800</b>	<b>50</b>	-5	-10	-20	<b>&lt;1</b>
B57	4200	2000	120	-10	-17	-30	20
B58	4000	2100	130	-9	-16	-29	22
B59	3750	2000	130	-8	-14	-26	20
**B60	<b>3400</b>	1900	140	-6	-13	-23	21

「\*\*」表示申請專利第 12 項之比較例。

如表 10 所示，藉由使主成份原料之 Ba/Ti 及 c/a，助燒結劑之 SiO<sub>2</sub> 的含量在本說明書之較佳範圍內，而可得到比介電率  $\epsilon$ 、CR 積、破壞電壓、靜電容量的溫度特性、DC 偏壓特性、IR 壽命試驗優良之電容器。又，將 RE<sup>4</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的種類變更，或是組合 2 種的情況也可得到同樣的特性。

### 【圖式簡單說明】

以下係基於圖式之實施形態來說明本發明。

第 1 圖係與本發明之一實施形態有關之層積陶瓷電容器之剖面圖。

第 2 圖係表示與本發明之一實施形態有關之層積陶瓷電容器之製造工程之流程圖。

【主要元件符號說明】

- 1 層積陶瓷電容器
- 2 介電體層
- 3 內部電極層
- 4 外部電極
- 10 電容器元件本體

## 五、中文發明摘要：

與本發明有關之介電體陶瓷組合物，係以  $\text{BaTiO}_3$  為主成分，相對於主成分 100 莫耳，作為副成分，以各氧化物或是複合氧化物換算，包含： $\text{MgO}$ ：0.50~3.0 莫耳； $\text{MnO}$ ：0.05~0.5 莫耳；從 Sm、Eu、Gd 所形成的群來選出的元素之氧化物 ( $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ )；從 Tb、Dy 所形成的群來選出之氧化物 ( $\text{RE}^2_2\text{O}_3$ )；從 Y、Ho、Er、Yb、Tm、Lu 所形成的群來選出之氧化物 ( $\text{RE}^3_2\text{O}_3$ )； $\text{BaZrO}_3$ ：0.20~1.0 莫耳；以及從 V、Ta、Mo、Nb、W 所形成的群選出的元素之氧化物：0.05~0.25 莫耳，前述  $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ 、 $\text{RE}^2_2\text{O}_3$  以及  $\text{RE}^3_2\text{O}_3$  的含有量，滿足  $\text{RE}^1_2\text{O}_3 < \text{RE}^2_2\text{O}_3$  及  $(\text{RE}^1_2\text{O}_3 + \text{RE}^2_2\text{O}_3) \leq \text{RE}^3_2\text{O}_3$ 。

## 六、英文發明摘要：

## 十、申請專利範圍：

1. 一種介電體陶瓷組合物，具有  $\text{BaTiO}_3$  作為主成分，相對於主成分 100 莫耳，作為副成分，

以各氧化物或是複合氧化物換算，包含：

$\text{MgO}$ ：0.50~3.0 莫耳；

$\text{MnO}$ ：0.05~0.5 莫耳；

從 Sm、Eu、Gd 所形成的群來選出的元素之氧化物 ( $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ )；

從 Tb、Dy 所形成的群來選出之氧化物 ( $\text{RE}^2_2\text{O}_3$ )；

從 Y、Ho、Er、Yb、Tm、Lu 所形成的群來選出之氧化物 ( $\text{RE}^3_2\text{O}_3$ )；

$\text{BaZrO}_3$ ：0.20~1.0 莫耳；以及

從 V、Ta、Mo、Nb、W 所形成的群選出的元素之氧化物：0.05~0.25 莫耳，

前述  $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ 、 $\text{RE}^2_2\text{O}_3$  以及  $\text{RE}^3_2\text{O}_3$  的含有量，滿足  $\text{RE}^1_2\text{O}_3 < \text{RE}^2_2\text{O}_3$  及  $(\text{RE}^1_2\text{O}_3 + \text{RE}^2_2\text{O}_3) \leq \text{RE}^3_2\text{O}_3$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之介電體陶瓷組合物，其中，對於主成分 100 莫耳之前述  $\text{RE}^1_2\text{O}_3$ 、 $\text{RE}^2_2\text{O}_3$  以及  $\text{RE}^3_2\text{O}_3$  的含有量，滿足  $0.30 \text{ 莫耳} \leq (\text{RE}^1_2\text{O}_3 + \text{RE}^2_2\text{O}_3 + \text{RE}^3_2\text{O}_3) \leq 1.5 \text{ 莫耳}$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之介電體陶瓷組合物，其中，對於主成分 100 莫耳，更含有 0.40~2.0 莫耳之助燒結劑作為副成份。

4. 如申請專利範圍第 1 項之任一介電體陶瓷組合物，

其中，前述  $RE^1$  為 Gd、前述  $RE^2$  為 Dy、前述  $RE^3$  為 Y。

5. 如申請專利範圍第 1 項之介電體陶瓷組合物，其中，前述  $BaTiO_3$  中，表示 Ba 與 Ti 之莫耳比之  $Ba/Ti$  為 0.997~1.003。

6. 如申請專利範圍第 1 項之介電體陶瓷組合物，其中，顯示在前述  $BaTiO_3$  的晶格中 c 軸的晶格常數與 a 軸的晶格常數比  $c/a$  為 1.0095 以上。

7. 一種電子元件，具有由申請專利範圍第 1 項之介電體陶瓷組合物所構成之介電體層，與內部電極層。

8. 一種介電體陶瓷組合物，具有  $BaTiO_3$  作為主成分，相對於主成分 100 莫耳，作為副成分，以各氧化物或是複合氧化物換算，包含：

MgO：0.50~2.50 莫耳；

MnO：0.05~0.35 莫耳；

$RE^4_2O_3$  (其中， $RE^4$  為 Gd 以外的稀土族元素)：0.40~1.50 莫耳；

$Gd_2O_3$ ：0.03~0.10 莫耳 (但不包括 0.10 莫耳)； $BaZrO_3$ ：0.20~0.70 莫耳；以及

從 V、Ta、Mo、Nb、W 所形成的群選出的元素之氧化物：0.02~0.15 莫耳。

9. 如申請專利範圍第 8 項之介電體陶瓷組合物，其中，前述  $RE^4$  為從 Y、Ho、Dy、Er、Yb 所選出之至少 1 種。

10. 如申請專利範圍第 8 項之介電體陶瓷組合物，其中，對於主成分 100 莫耳，更含有 0.40~1.50 莫耳之助燒

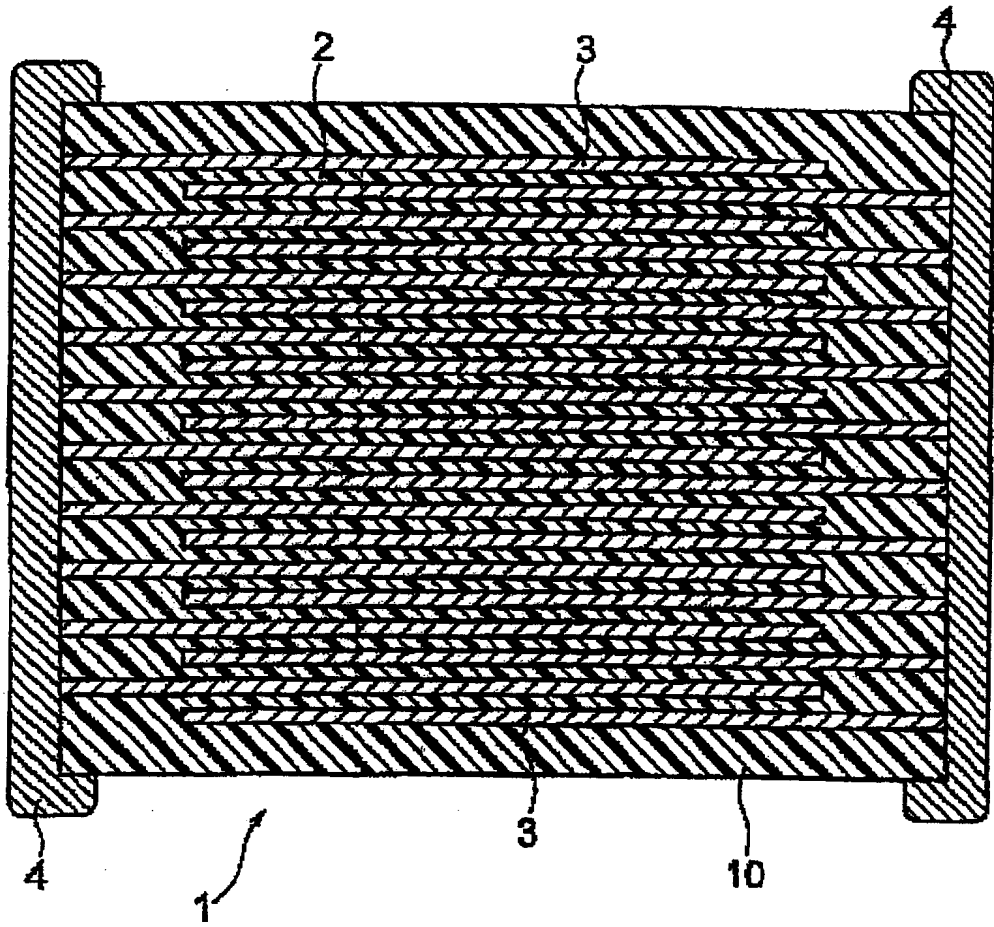
結劑作為副成份。

11. 如申請專利範圍第 8 項之介電體陶瓷組合物，其中，前述助燒結劑為從 Si、B、Li 所選出之至少 1 種的元素的氧化物所構成。

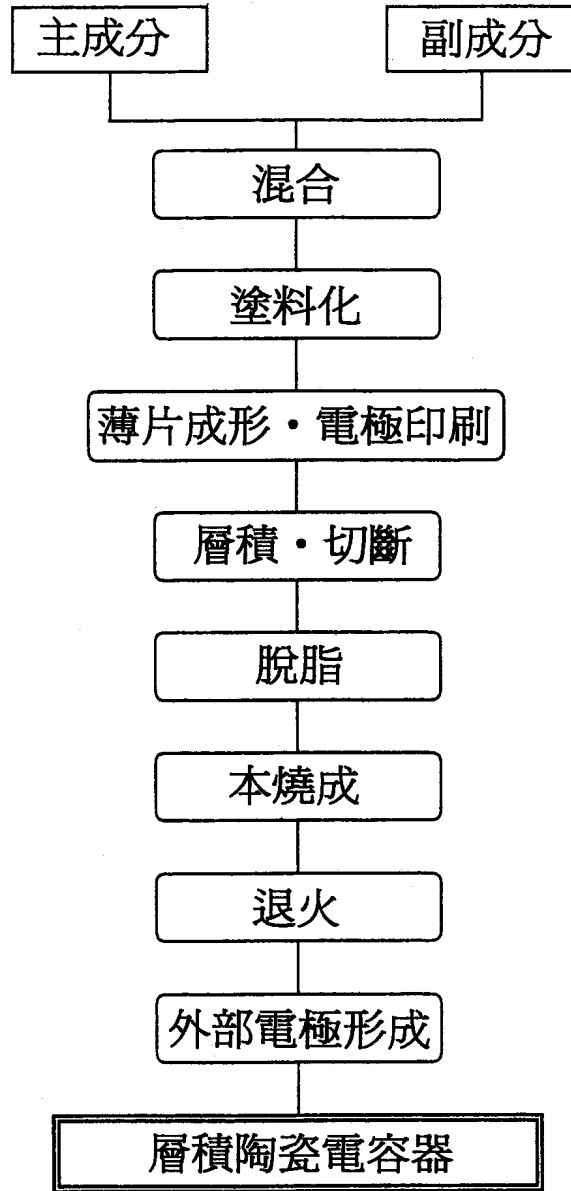
12. 如申請專利範圍第 8 項之介電體陶瓷組合物，其中，前述  $BaTiO_3$  中，表示 Ba 與 Ti 之莫耳比之  $Ba/Ti$  為 0.997~1.003。

13. 如申請專利範圍第 8 項之介電體陶瓷組合物，其中，顯示在前述  $BaTiO_3$  的晶格中 c 軸的晶格常數與 a 軸的晶格常數比  $c/a$  為 1.0095 以上。

14. 一種電子元件，具有由申請專利範圍第 8 項之介電體陶瓷組合物所構成之介電體層，與內部電極層。



第1圖



第2圖

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 層積陶瓷電容器
- 2 介電體層
- 3 內部電極層
- 4 外部電極
- 10 電容器元件本體

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無