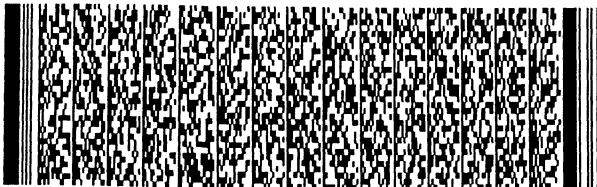


申請日期： 92-12-19	IPC分類
申請案號： 92136135	C04B35/49

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	介電體陶瓷組合物、電子元件、以及其製造方法
	英文	DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION, ELECTRONIC DEVICE AND THEIR PROCESS OF MANUFACTURING
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 佐佐木洋 2. 丹羽康夫 3. 渡邊松巳
	姓名 (英文)	1. Hiroshi SASAKI 2. Yasuo NIWA 3. Matsumi WATANABE
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP 3. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號 TDK股份有限公司內 2. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號 TDK股份有限公司內 3. 東京都中央區日本橋一丁目13番1號 TDK股份有限公司內
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. TDK股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. TDK Corporation
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國東京都中央區日本橋一丁目13番1號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 澤部肇
代表人 (英文)	1. Hajime SAWABE	



## 一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2002/12/25	2002-374153	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。

## 五、發明說明 (1)

## 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種介電體陶瓷組合物、電子元件、以及其製造方法；更加詳細地說，本發明係關於一種適合使用在以卑金屬來作為內部電極之層積陶瓷電容器等之電子元件之非還原性溫度補償用介電體陶瓷組合物。

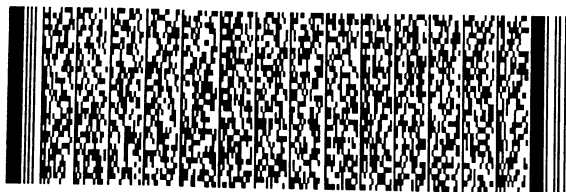
## 【先前技術】

層積陶瓷電容器係廣泛地利用作為電子元件，在1台電子機器中之所使用之個數係也達到多數。層積陶瓷電容器係通常藉由薄片法或印刷法等而層積內部電極層用糊膏和介電體層用糊膏，同時進行燒成及製造。

但是，使用在習知之層積陶瓷電容器等之介電體陶瓷材料係在還原性之氣氛下進行燒成時而被還原，具有所謂半導體化之性質。因此，作為內部電極之材料係使用在進行介電體陶瓷材料之燒結之溫度不會熔融並且即使是在半導體化之高氧分壓下進行燒成也不會氧化介電體陶瓷材料的Pd等之貴金屬。

但是，Pd等之貴金屬係變得昂貴，因此，成為在關於達到層積陶瓷電容器之低價格化之方面之巨大妨礙。因此，作為內部電極材係比較便宜之Ni或Ni合金等之卑金屬之使用，成為主流。

但是，在使用卑金屬來作為內部電極層之導電材之狀態下，於大氣中進行燒成時，內部電極層係發生氧化。因此，必須在還原性氣氛中，進行介電體層和內部電極層之同時燒成。



## 五、發明說明 (2)

但是，在還原性氣氛中進行燒成時，介電體層係被還原而使得絕緣電阻變低。因此，提議非還原性介電體材料。例如Mg-Ti-O系介電體陶瓷組合物係具有良好之介電率溫度特性，廣泛地利用作為溫度補償用陶瓷電容器。

但是，報告：這些Mg-Ti-O系介電體陶瓷組合物係在還原性之氣氛下進行燒成時而被還原，進行半導體化而成為低電阻化之性質係變大（參考非專利文獻1、Journal of the Ceramic Society of Japan（日本陶瓷學會雜誌）100[10]1992之「藉由還原中處理所造成之MgTiO<sub>3</sub>陶瓷之相・微細構造之變化」）。此外，Mg-Ti-O系介電體陶瓷組合物係在燒結時，產生Ti豐富之異相（針狀結晶）之析出，不容易進行組成控制。

此外，在專利文獻1：日本特開平11-240753號公報、專利文獻2：日本特開平11-278925號公報、專利文獻3：日本特開平8-45348號公報，揭示以MgTiO<sub>3</sub>作為主成分之介電體陶瓷組合物。但是，這些專利文獻1~3所記載之介電體陶瓷組合物係並非儘可能地應付於Ni內部電極之非還原性介電體陶瓷組合物。

## 【發明內容】

本發明係有鑒於此種實情而完成的；本發明之目的係提供一種適合使用在以Ni等之卑金屬來作為內部電極之層積陶瓷電容器並且即使是在還原氣氛中之燒成時也不容易成為低電阻化而比介電率高且介電損失少之非還原性之介電體陶瓷組合物。



## 五、發明說明 (3)

## 【實施方式】

本發明人們係為了達成前述目的而全心地進行檢討，結果，發現到：具有包含將氧化鎂換算成為 $MgO$ 之 $53.00 \sim 80.00mol\%$ 、將氧化鈦換算成為 $TiO_2$ 之 $19.60 \sim 47.00mol\%$ 以及將氧化錳換算成為 $MnO$ 之 $0.05 \sim 0.85mol\%$ 之主成分的介電體陶瓷組合物，即使是在還原氣氛中之燒成時，也不容易成為低電阻化，並且，比介電率變高，介電損失變少；以致於完成本發明。

也就是說，本發明之介電體陶瓷組合物，係包括：含有將氧化鎂換算成為 $MgO$ 之 $53.00 \sim 80.00mol\%$ 、最好是 $60.00 \sim 70.00mol\%$ 、將氧化鈦換算成為 $TiO_2$ 之 $19.60 \sim 47.00mol\%$ 、最好是 $29.60 \sim 39.90mol\%$ 以及將氧化錳換算成為 $MnO$ 之 $0.05 \sim 0.85mol\%$ 、最好是 $0.20 \sim 0.60mol\%$ 之主成分。

在氧化鎂之含有量變得過少時，會有在還原氣氛中之燒成時而進行還原及半導體化之傾向產生，在變得過多時，會有比介電率降低之傾向產生。

在氧化鈦之含有量變得過少時，會有比介電率降低之傾向產生，在變得過多時，會有容易還原而成為半導體化之傾向產生。

在氧化錳之含有量變得過少時，會有容易還原而成為半導體化之傾向產生，在變得過多時，會有容易產生和含有鎳等之卑金屬之內部電極材間之偏析（ $Mn-Ni-O$ 等之偏析）、成為接觸不良且可靠性降低之傾向產生。



## 五、發明說明(4)

本發明之介電體陶瓷組合物係最好是還作為副成分而含有將氧化釩、氧化鈮、氧化鎳和氧化鈦之至少其中任何一種來分別換算成為 $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 來相對於整體介電體陶瓷組合物之0.00~0.20mol%、更加理想是0.00~0.05mol%。

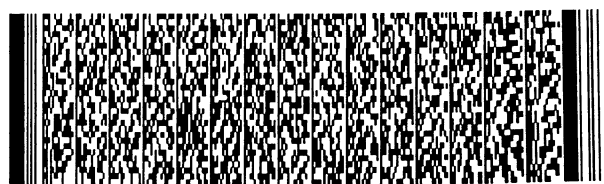
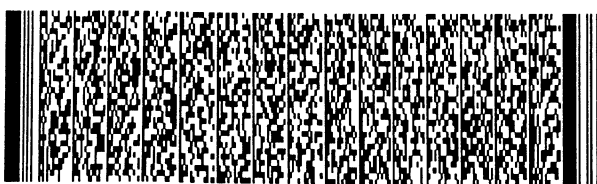
這些副成分係相同於氧化錳而成為耐還原性賦予材。在這些副成分之添加量變得過多時，會有容易產生偏析、成為接觸不良且可靠性降低之傾向產生。

本發明之介電體陶瓷組合物之製造方法，係包括：準備前述介電體陶瓷組合物之原料之製程；以及在 $1300^\circ\text{C}$ 以下、最好是 $1150\sim 1300^\circ\text{C}$ 、更加理想是 $1250\sim 1300^\circ\text{C}$ 之溫度，燒成前述原料，得到前述介電體陶瓷組合物之製程。

在燒成溫度變得過高時，會有產生急劇之粒成長、容易析出異相(Ti豐富相)、容易半導體化且可靠性(高溫負載試驗)降低之傾向產生。

最好是在還原氣氛中而燒成前述原料後，進行退火處理(再氧化處理)。藉由進行退火處理而提高絕緣電阻。此外，燒成時之還原氣氛係最好是氧分壓成為 $10^{-9}\sim 10^{-13}\text{MPa}$ ( $10^{-8}\sim 10^{-12}\text{atm}$ )。此外，退火溫度係最好是 $1150^\circ\text{C}$ 以下，其氣氛中之氧分壓係最好是 $10^{-6}\sim 10^{-9}\text{MPa}$ ( $10^{-5}\sim 10^{-8}\text{atm}$ )。

本發明之電子元件，係具有介電體層之電子元件；前述介電體層係藉由前述所記載之介電體陶瓷組合物而構成。



## 五、發明說明 (5)

本發明之電子元件係最好是交互地層積內部電極和介電體層之層積陶瓷電容器等之電子元件。

在本發明，適合在內部電極至少含有鎳等之卑金屬之狀態下。

本發明之電子元件之製造方法，其特徵在於：同時在 $1300^{\circ}\text{C}$ 以下，燒成前述內部電極和介電體層。

以下，根據圖式所示之實施形態而說明本發明。

層積陶瓷電容器

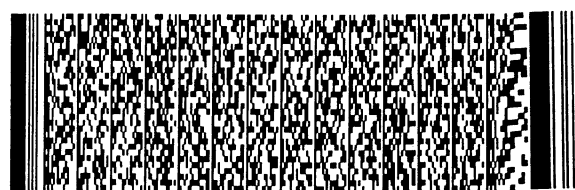
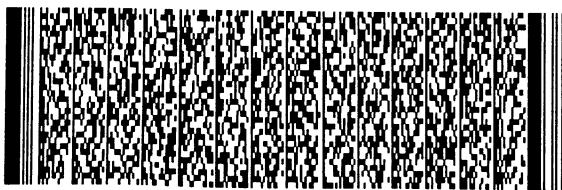
正如圖1所示，作為本發明之某一實施形態之電子元件之層積陶瓷電容器1係具有交互地層積介電體層2和內部電極層3之構造之電容器元件本體10。在該電容器元件本體10之兩端部，形成：交互地配置在元件本體10內部之內部電極層3和分別導通之1對外部電極4。在電容器元件本體10之形狀，並無特別限制，但是，通常成為長方體狀。此外，在其尺寸，也並無特別限制，可以配合用途而成為適當之尺寸，但是，通常成為 $(0.6 \sim 5.6\text{mm}) \times (0.3 \sim 5.0\text{mm}) \times (0.3 \sim 1.9\text{mm})$ 左右。

內部電極層3係進行層積而使得各個端面交互地露出於電容器元件本體10所面對之2個端部之表面。1對外部電極4係形成在電容器元件本體10之兩端部，連接在交互地進行配置之內部電極層3之露出端面，構成電容器電路。

介電體層2

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包含將氧化鎂換算



## 五、發明說明 (6)

成為MgO之53.00~80.00mol%、最好是60.00~70.00mol%、將氧化鈦換算成為TiO<sub>2</sub>之19.60~47.00mol%、最好是29.60~39.90mol%以及將氧化錳換算成為MnO之0.05~0.85mol%、最好是0.20~0.60mol%之主成分。

在氧化鎂之含有量變得過少時，會有在還原氣氛中之燒成時而進行還原及半導體化之傾向產生，在變得過多時，會有比介電率降低之傾向產生。

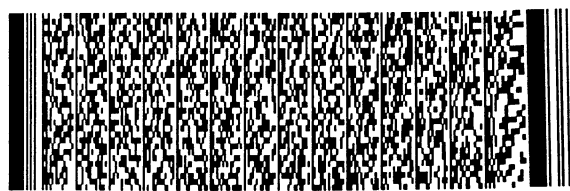
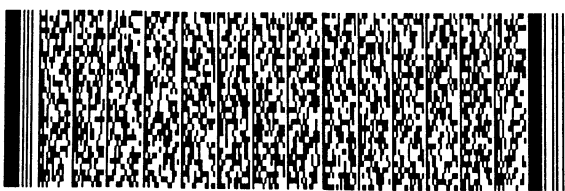
在氧化鈦之含有量變得過少時，會有比介電率降低之傾向產生，在變得過多時，會有容易還原而成為半導體化之傾向產生。

在氧化錳之含有量變得過少時，會有容易還原而成為半導體化之傾向產生，在變得過多時，會有容易產生和含有鎳等之卑金屬之內部電極材間之偏析(Mn-Ni-O等之偏析)、成為接觸不良且可靠性降低之傾向產生。

本發明之介電體陶瓷組合物係最好是還作為副成分而含有將氧化釩、氧化釷、氧化鐿和氧化鈦之至少其中任何一種來分別換算成為V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>來相對於整體介電體陶瓷組合物之0.00~0.20mol%、更加理想是0.00~0.05mol%。

這些副成分係相同於氧化錳而成為耐還原性賦予材。在這些副成分之添加量變得過多時，會有容易產生偏析、成為接觸不良且可靠性降低之傾向產生。

此外，圖1所示之介電體層2之層積數或厚度等之各種條件係可以配合目的或用途而適當地進行決定。此外，介



## 五、發明說明 (7)

電體層2係藉由結晶晶粒和粒界相而構成，介電體層2之結晶晶粒之平均粒徑係最好是成為 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下。該粒界相，通常係以介電體材料或構成內部電極材料之材質之氧化物、或者是另外添加之材質之氧化物、甚至在製程中而混入作為雜質之材質之氧化物，來作為成分，通常藉由玻璃或玻璃質所構成。

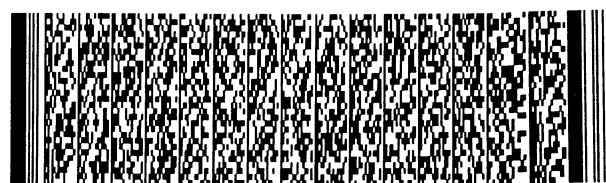
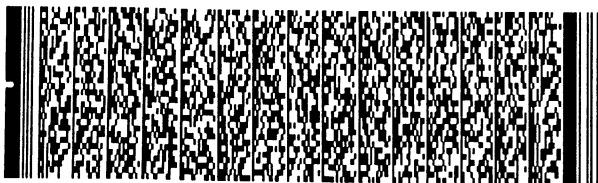
內部電極層3

含有在內部電極層3之導電材係並無特別限定，但是，介電體層2之構成材料係具有耐還原性，因此，可以使用卑金屬。成為使用作為導電材之卑金屬係最好是Ni或Ni合金。作為Ni合金係最好是由Mn、Cr、Co、Al所選擇之1種以上元素和Ni間之合金，合金中之Ni含有量係最好是95重量%以上。此外，可以在Ni或Ni合金中，包含0.1重量%左右以下之P、Fe、Mg等之各種微量成分。

內部電極層之厚度係可以配合用途等而適當地進行決定。通常係最好是 $0.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 、特別是 $1\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 左右。

外部電極4

含有在外部電極4之導電材係並無特別限定，但是，通常使用Cu或Cu合金或者是Ni或Ni合金等。此外，當然也可以使用Ag或Ag-Pd合金等。此外，在本實施形態，使用便宜之Ni、Cu或這些之合金。外部電極之厚度係可以配合用途等而適當地進行決定，但是，通常係最好是 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 左右。

層積陶瓷電容器之製造方法

## 五、發明說明 (8)

使用本發明之介電體陶瓷組合物之層積陶瓷電容器係相同於習知之層積陶瓷電容器，藉由使用糊膏之通常印刷法或薄片法而製作綠色晶片，在燒成該綠色晶片後，藉由印刷或轉印外部電極，來進行燒成而進行製造。以下，就製造方法而具體地進行說明。

首先，分別製造介電體層用糊膏、內部電極用糊膏和外部電極用糊膏。

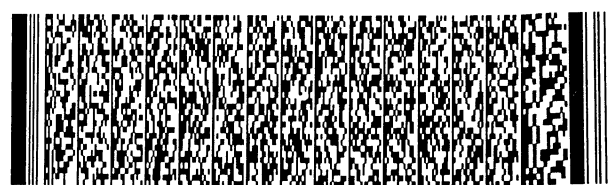
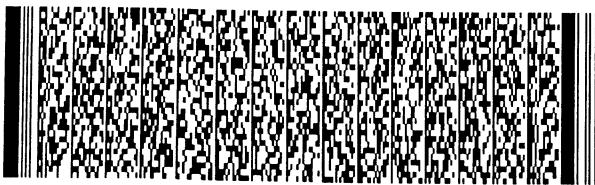
介電體層用糊膏

介電體層用糊膏係可以是混練介電體原料和有機展色劑之有機系塗料，也可以是水系塗料。

在介電體原料，配合前述本發明之介電體陶瓷組合物之組成而使用構成主成分和副成分之原料。此外，原料形態係並無特別限定，可以使用構成主成分和副成分之氧化物及／或藉由燒成而成為氧化物之化合物，這些原料係可以是藉由液相合成法或固相法等而得到之粉體。

此外，作為藉由燒成而成為氧化物之化合物係例舉例如碳酸鹽、硝酸鹽、草酸鹽、有機金屬化合物等。當然，也可以併用氧化物和藉由燒成而成為氧化物之化合物。可以決定介電體原料中之各種化合物之含有量而成為在燒成後之前述介電體陶瓷組合物之組成。這些原料粉末係在本實施形態，使用平均粒徑 $0.0005 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 左右者。

所謂有機展色劑係將黏合劑來溶解在有機溶劑中，使用在有機展色劑之黏合劑係並無特別限定，可以由乙基纖維素、聚乙烯基丁縮醛等之通常之各種黏合劑而適當地進



## 五、發明說明 (9)

行選擇。此外，此時所使用之有機溶劑係也並無特別限定，可以配合利用印刷法或薄片法等之方法而由？品醇、丁基卡必醇、丙酮、甲苯等之有機溶劑而適當地進行選擇。

此外，所謂水溶系塗料係在水中，溶解水溶性黏合劑、分散劑等，水溶性黏合劑係並無特別限定，可以由聚乙烯醇、纖維素、水溶性丙烯酸樹脂、乳膠等而適當地進行選擇。

在本實施形態，在秤量前述介電體原料粉末後，加入水來作為媒體，進行10~40小時左右之混合後，對於該混合物，進行乾燥，接著，對於該乾燥物，最好是在1100℃~1300℃、2~4小時之條件下，進行預燒成。然後，藉由球磨機等而對於該預燒物，進行濕式粉碎及乾燥，接著，混合於前述展色劑而進行糊膏調合，成為介電體糊膏。

內部電極用糊膏、外部電極用糊膏

內部電極用糊膏係混練由前述各種導電性金屬或合金所構成之導電材料、或者是在燒成後而成為前述導電材料之各種氧化物、有機金屬化合物、樹脂酸鹽等以及前述有機展色劑，進行調製。此外，外部電極用糊膏係也相同於該內部電極用糊膏而進行調製。

前述各種糊膏之有機展色劑之含有量係並無特別限定，通常之含有量、例如黏合劑係可以成為1~5重量%左右，溶劑係可以成為10~50重量%左右。此外，在各種糊膏中，可以配合需要而含有由各種分散劑、可塑劑、介電



## 五、發明說明 (10)

體、絕緣體等之所選擇之添加物。

在使用印刷法之狀態下，藉由將介電體糊膏及內部電極用糊膏，層積及印刷在聚乙烯對苯二甲酸酯等之基板上，在切斷成為既定形狀後，由基板來進行剝離，以便於成為綠色晶片。相對於此，在使用薄片法之狀態下，使用介電體糊膏，形成綠色薄片，在該上面印刷內部電極糊膏後，層積這些而成為綠色晶片。

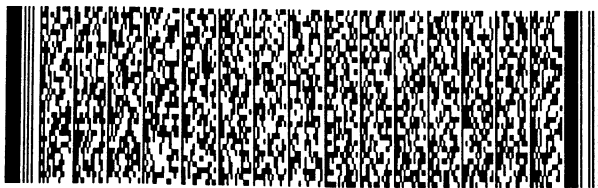
接著，對於該綠色晶片來進行脫黏合劑處理及燒成。

脫黏合劑處理

脫黏合劑處理係可以藉由通常條件而進行，但是，特別在使用Ni或Ni合金等之卑金屬而作為內部電極層之導電材之狀態下，在空氣氣氛下，使得升溫速度成為 $5 \sim 300^\circ\text{C}$  / 小時、更加理想是 $10 \sim 100^\circ\text{C}$  / 小時，使得保持溫度成為 $180 \sim 400^\circ\text{C}$ 、更加理想是 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，使得溫度保持時間成為 $0.5 \sim 24$ 小時、更加理想是 $5 \sim 20$ 小時。

正式燒成

綠色晶片之燒成氣氛係可以配合內部電極層用糊膏中之導電材種類而適當地進行決定，但是，在使用Ni或Ni合金等之卑金屬而作為導電材之狀態下，最好是成為還原氣氛，使得燒成氣氛之氧分壓成為理想之 $10^{-9} \sim 10^{-16}$  MPa ( $10^{-8} \sim 10^{-15}$  atm)、更加理想是 $10^{-9} \sim 10^{-13}$  MPa ( $10^{-8} \sim 10^{-12}$  atm)。在燒成時之氧分壓變得過低時，會有內部電極之導電材引起異常燒結而中斷之傾向產生，在氧分壓變得過高時，會有內部電極發生氧化之傾向產生。



## 五、發明說明 (11)

正式燒成之保持溫度係 $1300^{\circ}\text{C}$ 以下、最好是 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、更加理想是 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 。在保持溫度變得過低時，會有緻密化變得不充分之傾向產生，在保持溫度變得過高時，會有由於內部電極之異常燒結所造成之電極中斷或者是由於內部電極材質之擴散而使得電容溫度特性惡化之傾向產生。

作為這個以外之燒成條件係最好是使得升溫速度成為 $50\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、更加理想是 $200\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，使得溫度保持時間成為 $0.5\sim 8$ 小時、更加理想是 $1\sim 3$ 小時，使得冷卻速度成為 $50\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、更加理想是 $200\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，使得燒成氣氛成為還原性氣氛；作為氣氛氣體係最好是使用例如加濕氮氣和氫氣間之混合氣體。

在還原性氣氛而進行燒成之狀態下，最好是在電容器晶片之燒結體，施加退火（熱處理）。

退火（熱處理）

退火係用以再氧化介電體層之處理，可以藉此而增加絕緣電阻。退火氣氛之氧分壓係最好是 $10^{-10}\text{MPa}$  ( $10^{-9}\text{atm}$ ) 以上、更加理想是 $10^{-5}\sim 10^{-9}\text{MPa}$  ( $10^{-5}\sim 10^{-8}\text{atm}$ )。在氧分壓變得過低時，會有介電體層2之再氧化變得困難之傾向產生，在氧分壓變得過高時，會有內部電極層3氧化之傾向產生。

退火時之保持溫度係 $1150^{\circ}\text{C}$ 以下、更加理想是 $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 。在保持溫度變得過低時，介電體層之再氧化變得不充分而使得絕緣電阻惡化，會有其加速壽命也變短之傾



## 五、發明說明 (12)

向產生。此外，在保持溫度變得過高時，不僅是內部電極發生氧化，使得電容降低，並且，和介電體素材發生反應而有電容溫度特性、絕緣電阻及其加速壽命呈惡化之傾向產生。此外，退火係也可以僅藉由升溫行程和降溫行程所構成。在該狀態下，升溫保持時間係成為零，保持溫度係同義於最高溫度。

作為這個以外之退火條件係最好是使得溫度保持時間成為0~20小時、更加理想是6~10小時，使得冷卻速度成為50~500℃/小時、更加理想是100~300℃/小時，作為退火氣氛氣體係最好是使用例如加濕氮氣者。

此外，相同於前述燒成，為了在前述脫黏合劑處理和退火製程，加濕氮氣或混合氣體，因此，例如可以使用濕化器等，該狀態下之水溫係最好是5~75℃。

此外，這些脫黏合劑處理、燒成和退火係可以連續地進行，也可以相互獨立地進行。在連續地進行這些之狀態下，更加理想是在脫黏合劑處理後，不進行冷卻，改變氣氛，接著，升溫至燒成時之保持溫度為止，來進行燒成，然後，進行冷卻，如果達到退火之保持溫度的話，則改變氣氛，進行退火處理。另一方面，在獨立地進行這些之狀態下，關於燒成而言，在氮氣或加濕之氮氣氣氛下而升溫至脫黏合劑處理時之保持溫度為止後，最好是改變氣氛而還持續地進行升溫，最好是在冷卻至退火之保持溫度為止後，再度改變成為氮氣或加濕之氮氣氣氛而持續地進行冷卻。此外，關於退火而言，可以在氮氣氣氛下而升溫至保



## 五、發明說明 (13)

持溫度為止後，改變氣氛，也可以使得退火之全製程成為加濕之氮氣氛。

在以上所得到之電容器燒成體，例如藉由滾筒研磨或噴砂而施加端面研磨，印刷或轉印外部電極用糊膏，進行燒成，形成外部電極4。外部電極用糊膏之燒成條件係最好是例如在加濕之氮氣和氫氣間之混合氣體中，於 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ，成為10分鐘 $\sim$ 1小時左右。接著，配合需要，在外部電極4之表面，藉由電鍍等而形成被覆層（襯墊層）。

像這樣所製造之本實施形態之陶瓷電容器1係藉由鉍錫等而構裝在印刷電路基板上，使用在各種電子機器。

此外，本發明係並非限定在前述實施形態，可以在本發明之範圍內，進行各種改變。

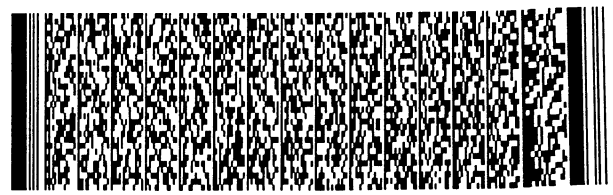
例如在前述實施形態，作為本發明之電子元件係例舉層積陶瓷電容器，但是，作為本發明之電子元件係並非限定在層積陶瓷電容器，可以是具有藉由前述組成之介電體陶瓷組合物所構成之介電體層之任何一種。

## 【實施例】

接著，列舉使得本發明之實施形態更加具體化之實施例，更加詳細地說明本發明。但是，本發明係並非僅限定在这些實施例。

實施例1

首先，作為用以製作介電體材料之起始原料係分別準備平均粒徑 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 之主成分原料（ $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ ）及副成分原料（ $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ）。



## 五、發明說明 (14)

秤量這些原料而使得燒成後之組成成為下列表1所示之組成後，在該原料，加入水來作為媒體，藉由球磨機而進行16小時之混合，然後，對於該混合物，進行乾燥，在1200℃及2小時之條件下，對於該乾燥物，進行預燒。然後，藉由球磨機而對於所得到之預燒物，進行濕式粉碎及乾燥。

藉由球磨機而混合像這樣所得到之乾燥後之介電體原料100重量份、丙烯樹脂5.4重量份、MEK（甲積醚酮）16重量份、丙酮45重量份、礦油精6重量份和甲苯4重量份，進行漿體化，得到介電體層用糊膏。

接著，藉由3條滾筒而混練平均粒徑0.8  $\mu\text{m}$ 之Ni粒子100重量份、有機展色劑（將乙基纖維素8重量份溶解在丁基卡必醇92重量份者）35重量份和丁基卡必醇7重量份，進行漿體化，得到內部電極層用糊膏。

接著，混練平均粒徑0.5  $\mu\text{m}$ 之Cu粒子100重量份、有機展色劑（將乙基纖維素樹脂8重量份溶解在丁基卡必醇92重量份者）35重量份和丁基卡必醇7重量份，進行漿體化，得到外部電極用糊膏。

首先，使用前述介電體層用糊膏，在PET薄膜上，形成厚度25  $\mu\text{m}$ 之綠色薄片，在其上面印刷內部電極層用糊膏後，由PET薄膜而剝離綠色薄片。接著，層積這些綠色薄片和保護用綠色薄片（並無印刷內部電極層用糊膏者），進行壓合而得到綠色晶片。具有內部電極之薄片層積數係成為4層。



## 五、發明說明 (15)

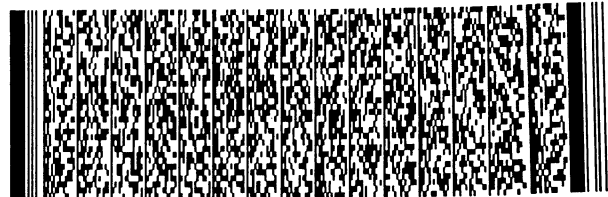
接著，將綠色晶片切斷成為既定尺寸，進行脫黏合劑處理、燒成及退火（熱處理），得到層積陶瓷燒成體。脫黏合劑處理係在升溫速度 $15^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、保持溫度 $280^{\circ}\text{C}$ 、保持時間8小時及空氣氣氛之條件下而進行。此外，燒成係在升溫速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、保持溫度 $1300^{\circ}\text{C}$ 、保持時間2小時、冷卻速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 及加濕之 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合氣體氣氛（氧分壓 $10^{-9} \sim 10^{-13} \text{MPa}$  ( $10^{-8} \sim 10^{-12} \text{atm}$ ））之條件下而進行。退火係保持溫度 $1100^{\circ}\text{C}$ 、溫度保持時間3小時、冷卻速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 及加濕之 $\text{N}_2$ 氣體氣氛（氧分壓成為 $10^{-6} \text{MPa}$  ( $10^{-5} \text{atm}$ ））之條件下而進行。此外，在燒成及退火時之氣氛氣體之加濕，使用水溫成為 $35^{\circ}\text{C}$ 之濕化器。

接著，在藉由噴砂而研磨層積陶瓷燒成體之端面後，將外部電極用糊膏轉印在端面上，在加濕之 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 氣氛中，於 $800^{\circ}\text{C}$ ，進行10分鐘之燒成，形成外部電極，得到圖1所示構造之層積陶瓷電容器之樣本。

像這樣所得到之各個樣本之尺寸係 $3.2\text{mm} \times 1.6\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ ，夾住於內部電極層之介電體層之數目係成為4，其厚度係 $15 \mu\text{m}$ ，內部電極層之厚度係 $2 \mu\text{m}$ 。就各個樣本而進行以下特性之評價。

比介電率 ( $\epsilon_r$ )、介電損耗正切 ( $\tan \delta$ )、絕緣電阻 (IR)

對於電容器之樣本，在基準溫度 $25^{\circ}\text{C}$ ，藉由數位LCR計（YHP公司製4274A），而在頻率 $1\text{kHz}$ 、輸入訊號位準（測定電壓） $1\text{V}_{\text{rms}}$ 之條件下，來測定靜電電容。接著，

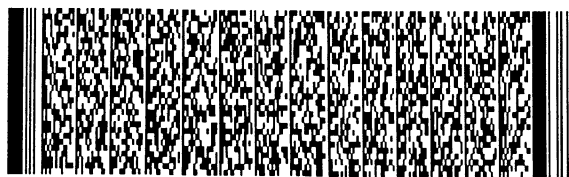


## 五、發明說明 (16)

由所得之靜電電容、電容器樣本之電極尺寸和電極間距離而算出比介電率（並無單位）。

此外，介電損耗正切（單位係%）係對於電容器之樣本，，在25℃及1kHz之條件下，藉由在比介電率之測定所使用之LCR計而進行測定。

絕緣電阻（單位係 $\Omega$ ）係使用絕緣電阻計（Advantest（阿德邦得斯特）公司製R8340A），在25℃及DC50V之條件下，進行測定。將結果顯示在表1。



## 五、發明說明 (17)

【表1】

	組成[mol%]			添加物[mol%]				電氣特性		
	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	εs	tanδ[%]	IR[Ω]
※1	49.79	49.79	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	27	3.51	不可測定
※2	50.00	50.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32	6.04	不可測定
※3	66.67	33.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	21	0.10	不可測定
4	66.62	33.31	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	17	0.08	5×10 <sup>10</sup>
5	66.52	33.26	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	17	0.07	6×10 <sup>10</sup>
6	66.42	33.21	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	19	0.05	3×10 <sup>10</sup>
7	66.27	33.13	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	19	0.05	7×10 <sup>10</sup>
8	66.17	33.08	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	20	0.05	8×10 <sup>10</sup>
9	66.13	33.06	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	19	0.05	8×10 <sup>10</sup>
※10	66.09	33.05	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00	6	1.50	3×10 <sup>13</sup>
※11	52.16	47.42	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	26	3.08	3×10 <sup>7</sup>
12	54.32	45.27	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	20	0.09	5×10 <sup>10</sup>
13	79.73	19.93	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	14	0.04	7×10 <sup>10</sup>
※14	80.12	19.54	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	8	0.05	9×10 <sup>10</sup>
15	66.42	33.21	0.28	0.10	0.00	0.00	0.00	19	0.05	3×10 <sup>10</sup>
16	66.42	33.21	0.18	0.20	0.00	0.00	0.00	18	0.05	1×10 <sup>10</sup>
※17	66.42	33.21	0.13	0.25	0.00	0.00	0.00	16	0.09	1×10 <sup>10</sup>
18	66.42	33.21	0.28	0.00	0.10	0.00	0.00	19	0.05	1×10 <sup>10</sup>
19	66.42	33.21	0.28	0.00	0.00	0.10	0.00	19	0.05	5×10 <sup>10</sup>
20	66.42	33.21	0.28	0.05	0.05	0.00	0.00	19	0.05	2×10 <sup>10</sup>
21	66.42	33.21	0.28	0.00	0.05	0.05	0.00	19	0.05	2×10 <sup>10</sup>
22	66.42	33.21	0.28	0.03	0.03	0.03	0.00	19	0.05	2×10 <sup>10</sup>
23	66.42	33.21	0.18	0.20	0.00	0.00	0.10	19	0.05	4×10 <sup>10</sup>
24	66.42	33.21	0.28	0.03	0.00	0.00	0.00	20	0.04	3×10 <sup>11</sup>
25	66.42	33.21	0.28	0.00	0.03	0.00	0.00	20	0.04	3×10 <sup>11</sup>
26	66.42	33.21	0.28	0.00	0.00	0.03	0.00	20	0.04	3×10 <sup>11</sup>
27	66.42	33.21	0.28	0.00	0.00	0.00	0.03	20	0.04	3×10 <sup>11</sup>

※顯示範圍外



## 五、發明說明 (18)

此外，在表1，在試料編號之數字附加\*者係表示脫離本發明之理想組成範圍之試料編號。即使是在其他表也相同。

評價1

正如表1所示，可以藉由比較試料編號1~14而確認：最好是包含將氧化鎂換算成為MgO之53.00~80.00mol%、最好是60.00~70.00mol%、將氧化鈦換算成為TiO<sub>2</sub>之19.60~47.00mol%、最好是29.60~39.90mol%以及將氧化錳換算成為MnO之0.05~0.85mol%、最好是0.20~

0.60mol%之介電體陶瓷組合物。也就是說，可以確認：在這些組成比之狀態下，即使是在還原氣氛中之燒成時，也不容易成為低電阻化，比介電率變高，介電損失變少。

此外，可以藉由比較試料編號15~23而確認：最好是作為介電體陶瓷組合物之副成分而含有將氧化釩、氧化鈮、氧化鎳和氧化鈦之至少其中任何一種來分別換算成為V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>來相對於整體介電體陶瓷組合物之0.00~0.20mol%。也就是說，可以確認：藉由以既定之mol%來包含這些副成分而即使是在還原氣氛中之燒成時，也不容易成為低電阻化，比介電率變高，介電損失變少。

此外，可以藉由比較試料編號24~27和試料編號15而確認：即使是在前述0.00~0.20mol%中，也特別最好是0.00~0.05mol%。

實施例2

## 五、發明說明 (19)

除了正式燒成溫度成為1250 °C 或1350 °C 以外，其餘係相同於實施例1之試料編號6，製作電容器樣本，相同於實施例1而進行絕緣電阻之試驗。此外，在實施例2，進行高溫負載試驗，也測定其不良率，同時，也觀察電容器樣本之介電體層之剖面SEM相片，還調查有無異相（Ti係豐富相）。將結果顯示在表2。

【表 2】

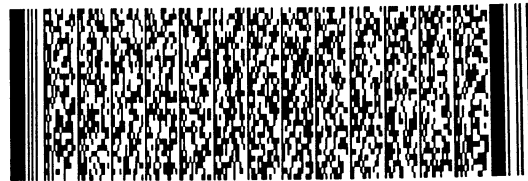
	正式燒成溫度 (°C)	異相 (Ti-rich(豐富)相)	電氣特性 IR[Ω]	高溫負載試驗不良率 [%]
24	1250	無	$2 \times 10^{10}$	0.0
6	1300	無	$3 \times 10^{10}$	0.0
※25	1350	有	不可測定	100.0

高溫負載試驗係對於藉由相同條件所製作之20個電容器樣本，在150 °C來施加DC100V之狀態下，放置100小時，測定以後之絕緣電阻（IR）。分別就20個電容器樣本而言，判斷絕緣電阻（IR）未滿 $1 \times 10^8 \Omega$ 者，成為不良品，求出其不良率。

此外，將試料編號6之介電體層之剖面SEM相片，顯示在圖2（A），將試料編號26之介電體層之剖面SEM相片，顯示在圖2（B）。有無異相係藉由是否觀察到圖2（B）所示之異相而進行判斷。

評價2

正如表2所示，可以藉由比較試料編號6、24、25而確認：正式燒成溫度係最好是1300 °C 以下，即使是1250 °C，



## 五、發明說明 (20)

也進行燒結。此外，可以由表2所示之結果而確認：在產生異相之狀態下，介電體層係進行半導體化，可靠性係降低。

實施例3

除了不進行退火處理以外，其餘係相同於實施例1之試料編號6，製作電容器樣本，相同於實施例1而進行絕緣電阻之試驗。將結果顯示在表3。

【表 3】

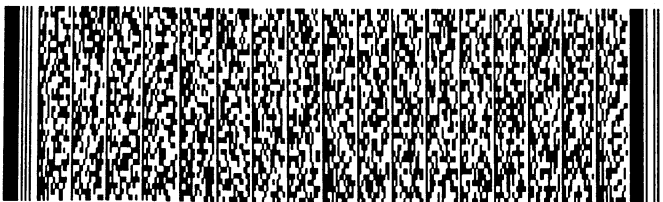
	退火(只有 N <sub>2</sub> )	電氣特性 IR[Ω]
26	無	$4 \times 10^9$
6	有	$3 \times 10^{10}$

評價3

正如表3所示，可以藉由比較試料編號26和試料編號6而確認：藉由進行退火處理而提高絕緣電阻。

## 【發明效果】

正如以上所說明的，如果藉由本發明的話，則能夠提供一種適合使用在以Ni等之卑金屬來作為內部電極之層積陶瓷電容器並且即使是在還原氣氛中之燒成時也不容易成為低電阻化而比介電率高且介電損失少之非還原性之介電體陶瓷組合物。



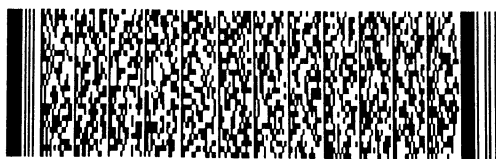
圖式簡單說明

圖1係本發明之某一實施形態之層積陶瓷電容器之剖面圖。

圖2A係本發明之實施例之介電體陶瓷組合物之SEM相片，圖2B係比較例之介電體陶瓷組合物之SEM相片。

【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。



## 四、中文發明摘要 (發明名稱：介電體陶瓷組合物、電子元件、以及其製造方法)

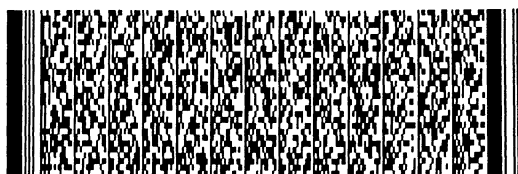
本發明之介電體陶瓷組合物係包括：含有將氧化鎂換算成為 $MgO$ 之53.00~80.00mol%、將氧化鈦換算成為 $TiO_2$ 之19.60~47.00mol%以及將氧化錳換算成為 $MnO$ 之0.05~0.85mol%之主成分的介電體陶瓷組合物。該介電體陶瓷組合物係可以包含將氧化釩、氧化鈮、氧化鑿和氧化鈦之至少其中任何一種來分別換算成為 $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 而作為副成分之0.00~0.20mol%。

伍、(一)、本案代表圖為：第\_\_\_2\_\_\_圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

## 六、英文發明摘要 (發明名稱：DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION, ELECTRONIC DEVICE AND THEIR PROCESS OF MANUFACTURING)

A dielectric ceramic composition comprising a main component including 53.00 to 80.00mol % magnesium oxide converted to  $MgO$ , 19.60 to 47.00mol % titanium oxide converted to  $TiO_2$  and 0.05 to 0.85mol % manganese oxide converted to  $MnO$ . This dielectric ceramic composition may comprises 0.00 to 0.20 mol% of at least any one of vanadium oxide, yttrium oxide, ytterbium oxide or

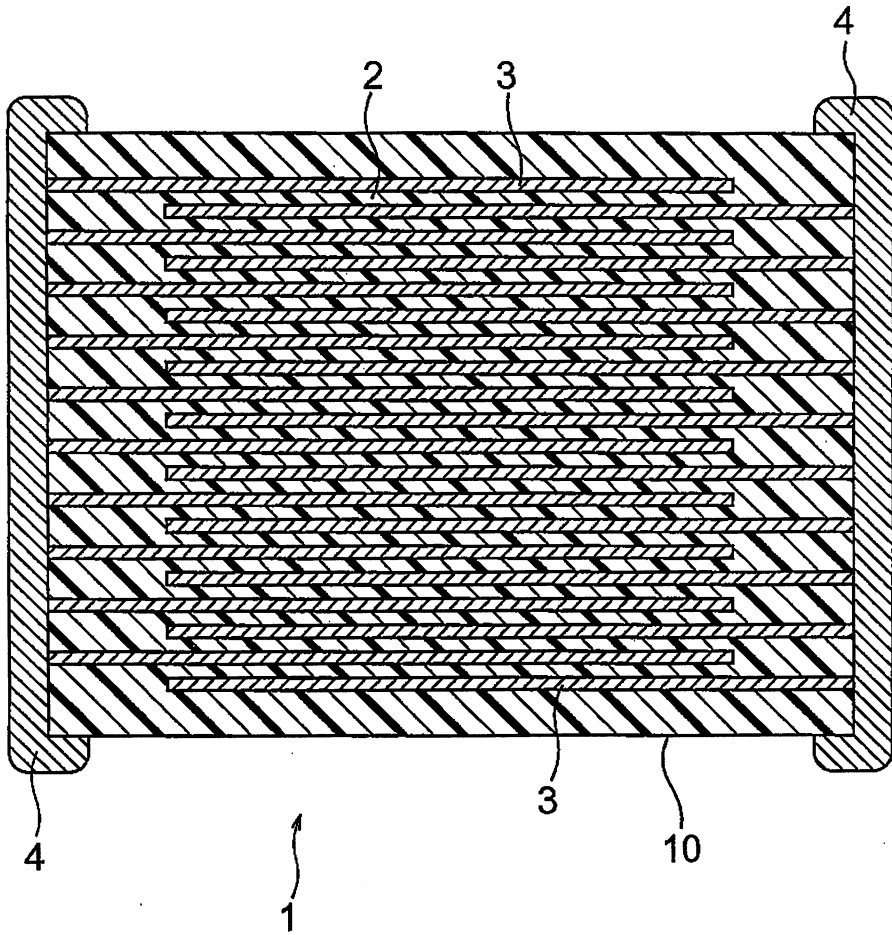


四、中文發明摘要 (發明名稱：介電體陶瓷組合物、電子元件、以及其製造方法)

六、英文發明摘要 (發明名稱：DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION, ELECTRONIC DEVICE AND THEIR PROCESS OF MANUFACTURING)

holmium oxide converted to  $V_2O_5$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  and  $Ho_2O_3$  respectively.





第 1 圖

## 四、中文發明摘要 (發明名稱：介電體陶瓷組合物、電子元件、以及其製造方法)

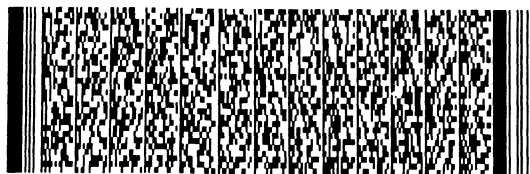
本發明之介電體陶瓷組合物係包括：含有將氧化鎂換算成為 $MgO$ 之53.00~80.00mol%、將氧化鈦換算成為 $TiO_2$ 之19.60~47.00mol%以及將氧化錳換算成為 $MnO$ 之0.05~0.85mol%之主成分的介電體陶瓷組合物。該介電體陶瓷組合物係可以包含將氧化釩、氧化鈮、氧化鑿和氧化鈦之至少其中任何一種來分別換算成為 $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 而作為副成分之0.00~0.20mol%。

伍、(一)、本案代表圖為：第\_\_\_2\_\_\_圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

## 六、英文發明摘要 (發明名稱：DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION, ELECTRONIC DEVICE AND THEIR PROCESS OF MANUFACTURING)

A dielectric ceramic composition comprising a main component including 53.00 to 80.00mol % magnesium oxide converted to  $MgO$ , 19.60 to 47.00mol % titanium oxide converted to  $TiO_2$  and 0.05 to 0.85mol % manganese oxide converted to  $MnO$ . This dielectric ceramic composition may comprises 0.00 to 0.20 mol% of at least any one of vanadium oxide, yttrium oxide, ytterbium oxide or



## 六、申請專利範圍

1. 一種介電體陶瓷組合物，包括：含有將氧化鎂換算成為 $MgO$ 之53.00~80.00mol%、將氧化鈦換算成為 $TiO_2$ 之19.60~47.00mol%以及將氧化錳換算成為 $MnO$ 之0.05~0.85mol%之主成分，以及含有將氧化釩、氧化鈮、氧化鎳和氧化鈦之至少其中任何一種來分別換算成為 $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 而相對於整體介電體陶瓷組合物之0.03~0.20mol%的副成分。

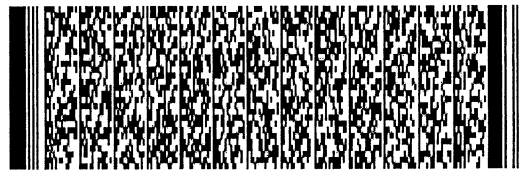
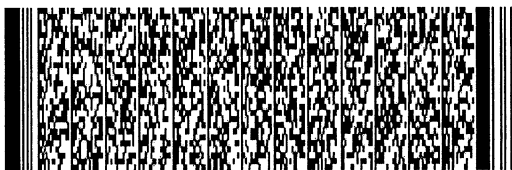
2. 如申請專利範圍第1項之介電體陶瓷組合物，其中，包括：含有將前述氧化鎂換算成為 $MgO$ 之60.00~70.00mol%、將前述氧化鈦換算成為 $TiO_2$ 之29.60~39.90mol%以及將前述氧化錳換算成為 $MnO$ 之0.20~0.60mol%之主成分。

3. 如申請專利範圍第1項之介電體陶瓷組合物，其中，含有將前述氧化釩、氧化鈮、氧化鎳和氧化鈦之至少其中任何一種來分別換算成為 $V_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 而相對於整體介電體陶瓷組合物之0.03~0.05mol%。

4. 一種製造如申請專利範圍第1項所記載之介電體陶瓷組合物之製造方法，包括：

準備前述介電體陶瓷組合物之原料之製程；以及在 $1300^\circ C$ 以下之溫度，燒成前述原料，得到前述介電體陶瓷組合物之製程。

5. 如申請專利範圍第4項之介電體陶瓷組合物之製造方法，其中，在還原氣氛中而燒成前述原料後，進行退火處理。



## 六、申請專利範圍

6. 一種電子元件，具有介電體層，其特徵在於：前述介電體層係藉由申請專利範圍第1項所記載之介電體陶瓷組合物而構成。

7. 一種電子元件，交互地層積內部電極和介電體層，其特徵在於：前述介電體層係藉由申請專利範圍第1項所記載之介電體陶瓷組合物而構成。

8. 如申請專利範圍第7項之電子元件，其中，前述內部電極係至少含有鎳。

9. 一種製造如申請專利範圍第7或8項所記載之電子元件之製造方法，其特徵在於：同時在 $1300^{\circ}\text{C}$ 以下，燒成前述內部電極和介電體層。

10. 如申請專利範圍第9項之電子元件之製造方法，其中，在還原氣氛中而燒成前述介電體陶瓷組合物之原料後，進行退火處理。

