

(21)申請案號：098103063

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01C7/10 (2006.01)* *H01G4/12 (2006.01)*

(30)優先權：2008/01/28 日本 2008-016637

(71)申請人：TDK 股份有限公司 (日本) TDK CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：中野睦子 NAKANO, MUTSUKO (JP)；小關恭二 KOSEKI, KYOJI (JP)；相庭尚 AIBA, HISASHI (JP)；村上幸弘 MURAKAMI, YUKIHIRO (JP)；竹屋和人 TAKEYA, KAZUTO (JP)

(74)代理人：陳長文

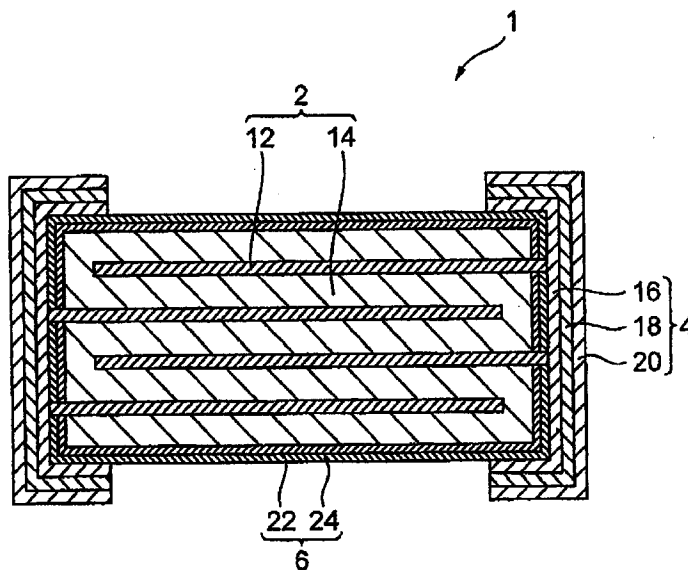
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：6 共 23 頁

(54)名稱

陶瓷元件

(57)摘要

一種陶瓷元件，其具備：陶瓷素體，其具有內部電極層與陶瓷層；外部電極，其具有於陶瓷素體之外部以與內部電極層電性連接之方式所設置的基底電極、與覆蓋基底電極外表面之電鍍層；及保護層，其至少覆蓋陶瓷素體之外表面中之由外部電極所覆蓋之部分以外的部分。保護層包含第 1 層與第 2 層，其中，第 1 層為含有絕緣性氧化物之絕緣層，第 2 層為含有與第 1 層相同種類之氧化物、並且含有與構成陶瓷層之元素中之至少 1 種為相同種類之元素的絕緣層，第 1 層及第 2 層從內側以此順序而形成。



1：變阻器

2：陶瓷素體

4：外部電極

6：保護層

12：內部電極層

14：陶瓷層

16：基底電極

18：第 1 電鍍層

20：第 2 電鍍層

22：第 1 層

24：第 2 層

(21)申請案號：098103063

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl. : H01C7/10 (2006.01) H01G4/12 (2006.01)

(30)優先權：2008/01/28 日本 2008-016637

(71)申請人：TDK 股份有限公司 (日本) TDK CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：中野睦子 NAKANO, MUTSUKO (JP)；小關恭二 KOSEKI, KYOJI (JP)；相庭尚 AIBA, HISASHI (JP)；村上幸弘 MURAKAMI, YUKIHIRO (JP)；竹屋和人 TAKEYA, KAZUTO (JP)

(74)代理人：陳長文

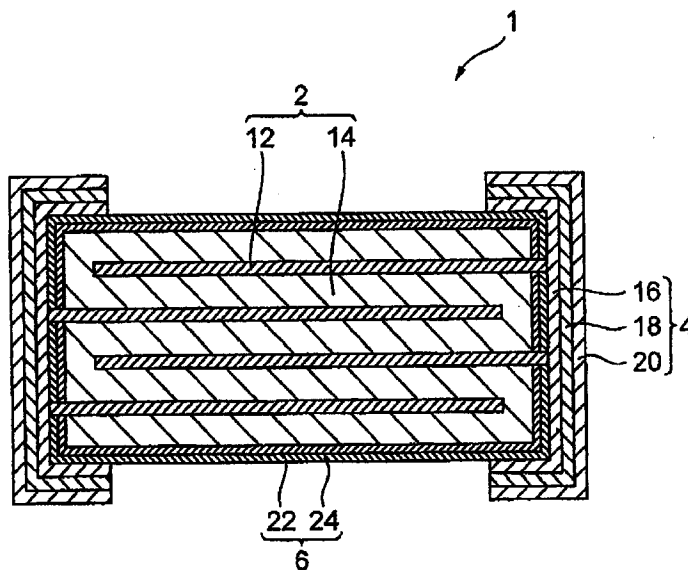
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：6 共 23 頁

(54)名稱

陶瓷元件

(57)摘要

一種陶瓷元件，其具備：陶瓷素體，其具有內部電極層與陶瓷層；外部電極，其具有於陶瓷素體之外部以與內部電極層電性連接之方式所設置的基底電極、與覆蓋基底電極外表面之電鍍層；及保護層，其至少覆蓋陶瓷素體之外表面中之由外部電極所覆蓋之部分以外的部分。保護層包含第 1 層與第 2 層，其中，第 1 層為含有絕緣性氧化物之絕緣層，第 2 層為含有與第 1 層相同種類之氧化物、並且含有與構成陶瓷層之元素中之至少 1 種為相同種類之元素的絕緣層，第 1 層及第 2 層從內側以此順序而形成。



1：變阻器

2：陶瓷素體

4：外部電極

6：保護層

12：內部電極層

14：陶瓷層

16：基底電極

18：第 1 電鍍層

20：第 2 電鍍層

22：第 1 層

24：第 2 層

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種陶瓷元件。

【先前技術】

變阻器、熱阻器及電感器等之陶瓷元件具備：具有內部電極層與陶瓷層之陶瓷素體、及在陶瓷素體之外部以與內部電極電性連接之方式所設置的外部電極。具有上述構成之陶瓷元件多數情況下係藉由將上述外部電極焊接於印刷電路基板等上而固定、連接。但是，先前之外部電極以原有之狀態在焊接之熱的作用下容易熔化，從而因焊錫過程中之分散而容易引起連接不良。因此，先前，外部電極為具有基底電極及形成於其表面上之Ni等之電鍍層的構成，從而實現了焊接耐熱性之提高。從製造成本等觀點出發，一般而言，上述電鍍層之形成係藉由電鍍而進行。

但是，當陶瓷層不具有充分的絕緣電阻性之情況下，在進行上述電鍍處理時，會產生如下現象：突出於基底電極之形成區域而形成電鍍層之「電鍍延伸」、或者於基底電極以外之部位上附著有電鍍之「電鍍附著」等。該等現象被作為問題而視作引起外部電極間短路(short)之原因。

作為防止該等電鍍處理時之「電鍍延伸」或者「電鍍附著」之方法，揭示有如下方法：在電鍍處理之前，利用玻璃層及氧化物層(或者絕緣層)來覆蓋陶瓷素體之表面(參照日本專利特開2007-242995號公報)。

【發明內容】

但是，隨著近年來的陶瓷元件之小型化，對於防止外部電極間短路之技術的要求日益提高，從而難以利用先前之方法充分滿足其要求。例如根據專利文獻1所記載之方法，對於成為外部電極間短路之產生原因之電鍍延伸及電鍍附著的防止效果並不充分。

因此，本發明之目的在於提供一種對作為外部電極間短路之產生原因的電鍍延伸及電鍍附著進行抑制的陶瓷元件。

本發明之陶瓷元件具備：陶瓷素體，其具有內部電極層與陶瓷層；外部電極，其具有在陶瓷素體之外部以與內部電極層電性連接之方式所設置的基底電極、與覆蓋基底電極外表面之電鍍層；及保護層，其至少覆蓋陶瓷素體之外表面中之由外部電極所覆蓋之部分以外的部分；保護層包含第1層與第2層，其中，第1層為含有絕緣性氧化物之絕緣層，第2層為含有與該第1層相同種類之絕緣性氧化物、並且含有與構成陶瓷層之元素中之至少1種為相同種類之元素的絕緣層；第1層及第2層從內側以此順序而形成。

上述保護層具有上述特定之構成，由此可充分防止電鍍處理時之電鍍延伸或者電鍍附著。因此，本發明之陶瓷素體成為抑制電鍍延伸或電鍍附著，從而難以產生外部電極間之短路者。另外，具有上述構成之保護層難以從陶瓷素體上剝離，故在將陶瓷元件藉由外部電極之焊接而於印刷電路基板等上固定、連接時，可防止焊料中所含之助焊劑接觸到陶瓷素體，從而防止陶瓷素體之還原所導致的陶瓷

元件之表面絕緣電阻降低。

上述保護層較好的是含有矽氧化物作為上述絕緣性氧化物。藉此，保護層對於電鍍延伸或者電鍍附著之抑制效果更加優異。進而，保護層較好的是含有 $9\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上之矽。由此，保護層之厚度充分，對於電鍍延伸或者電鍍附著之抑制效果更加優異。

較好的是，在構成上述陶瓷層之元素中含有鋅元素，上述第2層含有鋅元素。藉此，保護層對於電鍍延伸或者電鍍附著之抑制效果更加優異。

根據本發明，可提供一種對電鍍延伸或者電鍍附著進行抑制從而難以產生外部電極間短路之陶瓷元件。另外，在本發明之陶瓷元件中，因保護層難以被剝離，故在回流焊時，焊料中所含之助焊劑難以接觸到陶瓷素體。因此，可防止在助焊劑之還原作用下陶瓷素體之表面絕緣電阻降低。

【實施方式】

以下，根據需要，一面參照附圖，一面對用以實施本發明之最佳形態進行詳細的說明。但是，本發明並不限定於以下的實施形態。再者，於附圖中，對相同要素附以相同符號，省略其重複之說明。另外，附圖之尺寸比例並非係限制於圖示之比例者。

圖1係表示一實施形態之陶瓷元件之立體圖。圖2係表示沿圖1之陶瓷元件之II-II線之剖面圖。圖1及圖2所示之陶瓷元件1係由以下部分所構成者：長方體狀之陶瓷素體2；

外部電極4，其具有設置於陶瓷素體2外部之基底電極16、及覆蓋基底電極16外表面之電鍍層18、20；以及覆蓋陶瓷素體2外表面之保護層6。

陶瓷素體2具有內部電極層12及陶瓷層14。內部電極層12例如包含銀-鈮合金。陶瓷層14例如係具有半導體特性或者磁性特性者，且由氧化鋅等之金屬氧化物所構成。陶瓷素體2較好的是由該等內部電極層12及陶瓷層14每4層交替積層而成者。

外部電極4具有基底電極16及覆蓋基底電極16外表面之電鍍層。基底電極16於陶瓷素體2之外部以與內部電極層12電性連接之方式而設置。基底電極16例如為銀電極。覆蓋基底電極16外表面之電鍍層有第1電鍍層18及第2電鍍層20。第1電鍍層18及第2電鍍層20從內側以此順序而形成。例如，第1電鍍層18為鍍鎳層，第2電鍍層20為鍍錫層。

保護層6大致覆蓋整個陶瓷素體2之外表面。但是，各個內部電極層12之一方之端部貫通於保護層6並露出於保護層6之外部。保護層6包含第1層22與第2層24。

第1層22係含有絕緣性氧化物之絕緣層。構成第1層22之絕緣性氧化物例如係選自由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及 MgO 所組成群中之至少1種。第2層24含有與構成第1層22之氧化物為相同種類之氧化物，並且含有與構成陶瓷層14之元素相同種類之元素。陶瓷層14及第2層24較好的是含有鋅元素，陶瓷層14及第2層24特別好的是含有氧化鋅。

由於對電鍍延伸或者電鍍附著之抑制效果優異，故第1

層22及第2層24較好的是含有二氧化矽(SiO_2)等之矽氧化物(SiO_x)來作為絕緣性氧化物。此時，保護層6為了充分防止電鍍延伸或者電鍍附著，較好的是含有 $9\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上之矽(Si)。另一方面，矽之含量較好的是未滿 $106\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，更好的是未滿 $67\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，進而好的是未滿 $40\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。若矽之含量為 $106\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上，則保護層6過厚，從而存在如下傾向：內部電極層12會在基底電極形成時之熱膨脹之作用下，難以貫通於保護層6而與基底電極16相連接。

再者，圖1中虛線所包圍之區域30係與後述的實施例之測定方法相關者。

圖3係一實施形態之陶瓷元件(變阻器元件)剖面之STEM-EDS映射像。圖3係表示構成陶瓷層14之元素為鋅元素、構成第1層22之絕緣性氧化物為氧化矽之變阻器元件之一例。圖3(a)係TEM像，圖3(b)係表示Zn之分布之像，圖3(c)係表示Si之分布之像。如圖3(a)所示，覆蓋陶瓷層14外表面之保護層6具有由第1層22及第2層24所構成之2層構造。由圖3(b)可確認Zn含在陶瓷層14及第2層24中，由圖3(c)可確認Si成分含在第1層22及第2層24中。即，第2層24含有氧化矽及鋅元素該兩者。

作為本實施形態之2層構造之保護層的形成方法，有如下方法：例如，將構成第1層之氧化物作為靶(target)，利用滾筒旋轉式RF(高頻)濺鍍裝置進行濺鍍。對滾筒轉速、陶瓷素體之投入量、及濺鍍時間等加以適當調整，藉此可形成2層構造之保護層。例如，若提高滾筒之轉速，增加

陶瓷素體之投入量，並延長濺鍍時間，則容易形成2層構造之保護層。

本實施形態之陶瓷元件1例如可根據以下表示之過程而適當地製造。圖4係表示陶瓷元件1之較佳製造過程之流程圖。

步驟11(S11)：陶瓷層形成用漿料之調製

調製含有主成分氧化鋅(ZnO)、副成分鈷(Co)、鐳(Pr)等之混合物。在所獲得到之混合物中添加有機黏合劑、有機溶劑及有機增塑劑等並加以混合，形成漿狀。將所獲得之漿狀物質作為「陶瓷層形成用漿料」。

步驟12(S12)：胚片之形成

利用刮刀成形法等(doctor blade)公知之方法將步驟S11所獲得之陶瓷層形成用漿料塗布於聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜等之基材膜上。使所塗布之陶瓷層形成用漿料乾燥，由此在基材膜上形成厚度為30 μm 左右之膜。將所獲得到之膜從基材膜上剝離，獲得薄片狀物質(以下稱為「胚片」)。

步驟13(S13)：內部電極膏層之形成

向銀-鈀合金(Ag-Pd合金)等之金屬材料粉末中添加有機黏合劑等並加以混合，獲得膏狀物質(以下稱為「膏」)。利用網版印刷法(screen print)等將所獲得之膏印刷到由步驟S12所獲得之胚片上，之後使其乾燥。藉此，在胚片上，形成由上述膏所構成之特定之圖案(以下稱為「內部電極膏層」)。

步驟14(S14)：積層體之形成

準備複數個(此處為4個)由步驟13所獲得之形成有內部電極膏層之胚片。以使胚片與內部電極膏層交替配置之方式將該等胚片積層。進而，將未形成有內部電極膏層之胚片以覆蓋所露出之內部電極膏層之方式而積層，然後對全體進行加壓，形成積層體。

步驟15(S15)：切斷

將步驟S14所獲得之積層體切斷成所需尺寸之長方體形狀。將所獲得到之積層體之切斷物稱為「胚片晶片」。

步驟16(S16)：煅燒

對步驟S15所獲得之胚片晶片以180~400℃之溫度加熱0.5~24小時左右，進行黏合劑及溶劑之去除(脫黏)。進而，對脫黏後的胚片晶片以1000~1400℃之溫度煅燒0.5~8小時左右，藉此，由胚片晶片內之內部電極膏層而形成內部電極層12，並且由胚片晶片而形成陶瓷層14。以此方式，可獲得由內部電極層12與陶瓷層14交替積層而成之陶瓷素體2。

步驟17(S17)：保護層之形成

將步驟S16所獲得之陶瓷素體2放入到滾筒旋轉式RF(高頻)濺鍍裝置中，以SiO₂作為靶材而進行濺鍍。該濺鍍較好的是，例如使用滾筒直徑為200 mm、進深為200 mm之滾筒旋轉式RF濺鍍裝置，以20 rpm之轉速實施。藉由實行上述濺鍍，從而在陶瓷素體2之表面上形成保護層6。

步驟18(S18)：基底電極之形成

在步驟S17所獲得之形成有保護層6之陶瓷素體2之相對向的兩端面上，塗布含有銀(Ag)之膏狀金屬材料後，以550~850℃左右之溫度對該膏施行加熱之處理(燒接)。藉此，在陶瓷素體2之相對向的兩端面上形成基底電極16。經上述加熱而膨脹之內部電極層12穿過保護層6，由此，基底電極16與內部電極層12相連接。

步驟19(S19)：電鍍處理

在由步驟S18所形成之基底電極16之表面上進行電鍍，從而依序形成第1電鍍層18及第2電鍍層20。例如，第1電鍍層18較好的是鍍鎳(Ni)層，第2電鍍層20較好的是鍍錫(Sn)層。以此方式，獲得在基底電極16上形成有第1電鍍層18及第2電鍍層20之外部電極4。

根據上述步驟S11~S19，可獲得本實施形態之變阻器1。但是，亦可將S17與S18之順序顛倒。在此情況下，於S19之前必須進行除去形成於基底電極表面上之保護層之步驟。

[實施例]

以下，舉出實施例來對本發明進行更具體的說明。然而，本發明並非係限定於以下之實施例者。

根據上述步驟S11~S16，製造出1608尺寸(約1.6 mm×約0.8 mm×約0.8 mm)之變阻器素體。所製造的變阻器素體係具有由氧化鋅構成之陶瓷層之陶瓷素體。

(實施例1)

將所製造的陶瓷素體2000個放入到滾筒直徑為200

mm、進深為200 mm之滾筒旋轉式RF濺鍍裝置中，以 SiO_2 作為靶材，在滾筒轉速為20 rpm、處理時間為1.5小時之條件下實行濺鍍，由此在變阻器素體表面上形成保護層。

在形成有保護層之變阻器素體之相對向的兩端面上，塗布含有銀(Ag)之膏狀金屬材料後，以 $550\sim 850^\circ\text{C}$ 左右之溫度進行燒接，由此形成基底電極。對該基底電極之外表面實行鍍鎳處理，接著，實行鍍錫處理。以此方式，獲得於變阻器素體上形成有保護層、基底電極及電鍍層之變阻器。

(實施例2)

一次放入到滾筒旋轉式RF濺鍍裝置中之變阻器素體之數量為25000個，處理時間為5小時，除此之外，以與實施例1相同之方式獲得變阻器。

(比較例1)

於變阻器素體表面上，利用雷射切除(laser ablation)而形成以 SiO_2 為主成分之保護層。接著，以與實施例1相同之方式形成基底電極及電鍍層，獲得變阻器。

保護層之觀察

對於以上述方法所製作之變阻器，由STEM-EDS映射而確認了保護層之構造，在實施例中，形成由含有矽氧化物之第1層、及以矽氧化物為主成分並含有鋅元素之第2層所構成之2層構造。另一方面，在比較例中，形成含有矽氧化物之單層保護層。

電鍍延伸、電鍍附著

觀察由實施例1~2及比較例1所獲得的變阻器之外觀，將從基底電極之形成區域露出20 μm 而形成電鍍層之情形評價為「電鍍延伸」，將在形成有基底電極之部分以外之變阻器素體表面上具有超出20 μm 直徑之電鍍附著之情形評價為「電鍍附著」。其結果為，在實施例1~2所獲得之變阻器中，確認幾乎沒有電鍍延伸及電鍍附著，相對於此，在比較例1所獲得之變阻器中，則確認有較多的電鍍延伸及電鍍附著。

矽含量

對於實施例1~2及比較例1中所獲得之變阻器，使用X光螢光分析法(XRF, X-ray analysis)，以50 μm 之測定直徑，針對5個試樣中之每個試樣之9個部位，測定電鍍處理後之保護層中之矽的含量。於圖1中，利用以虛線所包圍之區域30來表示上述9個測定部位。如表1所示，實施例1~2之保護層中之Si含量為9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上，相對於此，比較例1之保護層中之Si含量未滿9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。此處，所謂Si含量較多，係表示形成有充分厚度之保護層。

[表1]

	Si含量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
實施例1	0~19.4
實施例2	16.5~23.4
比較例1	6.2~8.6

(絕緣電阻變化)

將實施例1~2所獲得之變阻器於印刷電路基板上進行回流焊安裝。對剛剛進行了回流焊安裝後(初期)、安裝後第1次之回流焊熱歷程後、第2次之回流焊熱歷程後、以及清洗後之變阻器元件之絕緣電阻進行測定，檢查由回流焊安裝所引起之絕緣電阻之變化。實施例1、2之結果分別顯示於圖5、6之圖表中。對複數個試樣進行測定，圖5中顯示n=9之結果，圖6中顯示n=14之結果。如圖表所示，幾乎看不到實施例1及2所獲得之變阻器元件由回流焊而引起之絕緣電阻變化，變阻器元件之表面電阻並無較大的下降。即，看不到由焊料中之助焊劑所引起之變阻器素體的還原。由此而明確瞭解，由實施例1及2所獲得之變阻器中之保護層難以剝離，從而在回流焊時可充分防止焊料中之助焊劑接觸到變阻器素體。

本發明所提供之變阻器、熱阻器及電感器等之陶瓷元件中，看不到電鍍延伸或者電鍍附著，故即使在小型化時亦難以產生短路。因此，可較好地用作印刷電路基板上所安裝之電子零件。

【圖式簡單說明】

圖1係表示一實施形態之陶瓷元件之立體圖。

圖2係表示沿圖1之陶瓷元件之II-II線的剖面圖。

圖3(a)~(c)係表示一實施形態之陶瓷元件之保護層之2層構造的STEM-EDS映射。

圖4係表示一實施形態之陶瓷元件之製造過程之流程圖。

圖5係表示實施例中所製作之陶瓷元件因回流焊而引起絕緣電阻變化之圖表。

圖6係表示實施例中所製作之陶瓷元件因回流焊而引起絕緣電阻變化之圖表。

【主要元件符號說明】

1	變阻器
2	陶瓷素體
4	外部電極
6	保護層
12	內部電極層
14	陶瓷層
16	基底電極
18	第1電鍍層
20	第2電鍍層
22	第1層
24	第2層
30	區域
S11~S19	步驟

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：**98 1 030 63**

※ 申請日：**98. 1. 23**

※IPC 分類： $H01C \frac{7}{10}$ (2006.01)
 $H01b \frac{4}{12}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

陶瓷元件

二、中文發明摘要：

一種陶瓷元件，其具備：陶瓷素體，其具有內部電極層與陶瓷層；外部電極，其具有於陶瓷素體之外部以與內部電極層電性連接之方式所設置的基底電極、與覆蓋基底電極外表面之電鍍層；及保護層，其至少覆蓋陶瓷素體之外表面中之由外部電極所覆蓋之部分以外的部分。保護層包含第1層與第2層，其中，第1層為含有絕緣性氧化物之絕緣層，第2層為含有與第1層相同種類之氧化物、並且含有與構成陶瓷層之元素中之至少1種為相同種類之元素的絕緣層，第1層及第2層從內側以此順序而形成。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種陶瓷元件，其具備：

陶瓷素體，其具有內部電極層與陶瓷層；

外部電極，其具有於該陶瓷素體之外部以與上述內部電極層電性連接之方式所設置的基底電極、與覆蓋該基底電極外表面之電鍍層；及

保護層，其至少覆蓋上述陶瓷素體之外表面中之由上述外部電極所覆蓋之部分以外的部分；

上述保護層包含第1層與第2層，其中，上述第1層為含有絕緣性氧化物之絕緣層，上述第2層為含有與該第1層相同種類之絕緣性氧化物、並且含有與構成上述陶瓷層之元素中之至少1種為相同種類之元素的絕緣層；

上述第1層及第2層從內側以此順序而形成。

2. 如請求項1之陶瓷元件，其中

上述保護層含有矽氧化物作為上述絕緣性氧化物。

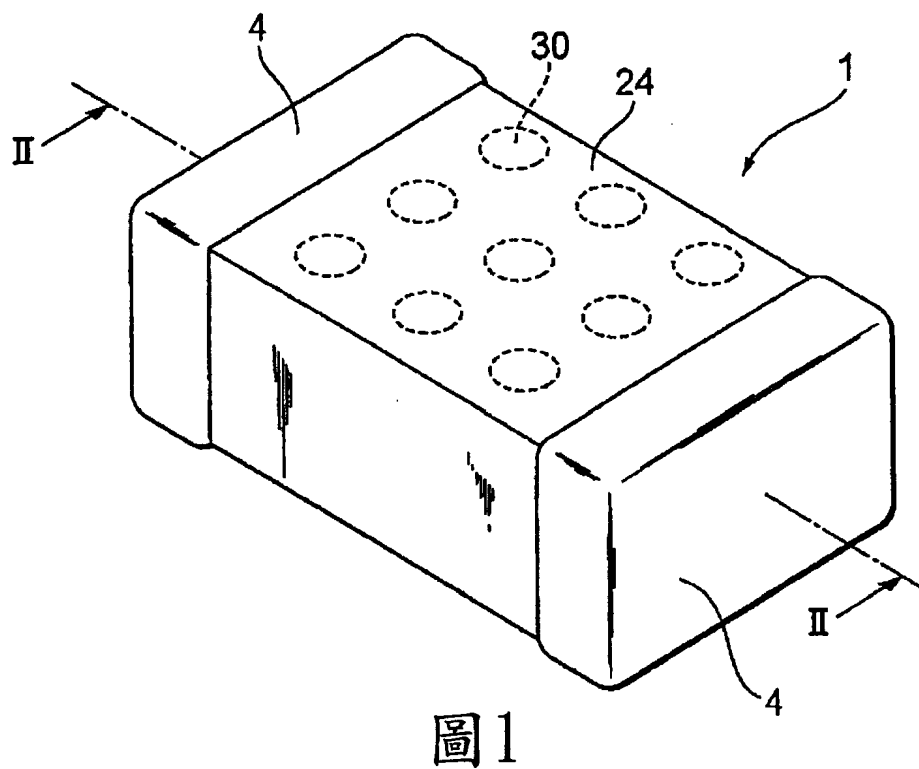
3. 如請求項2之陶瓷元件，其中

上述保護層含有 $9\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上之矽。

4. 如請求項1至3中之任一項之陶瓷元件，其中

在構成上述陶瓷層之元素中含有鋅元素，上述第2層含有鋅元素。

八、圖式：



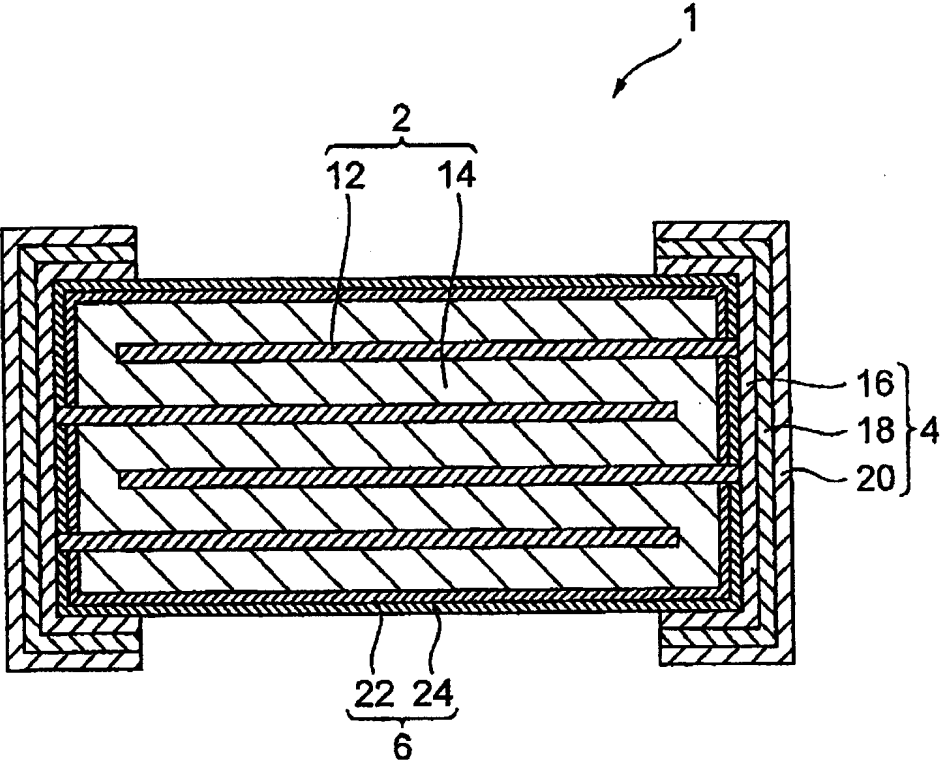


圖 2

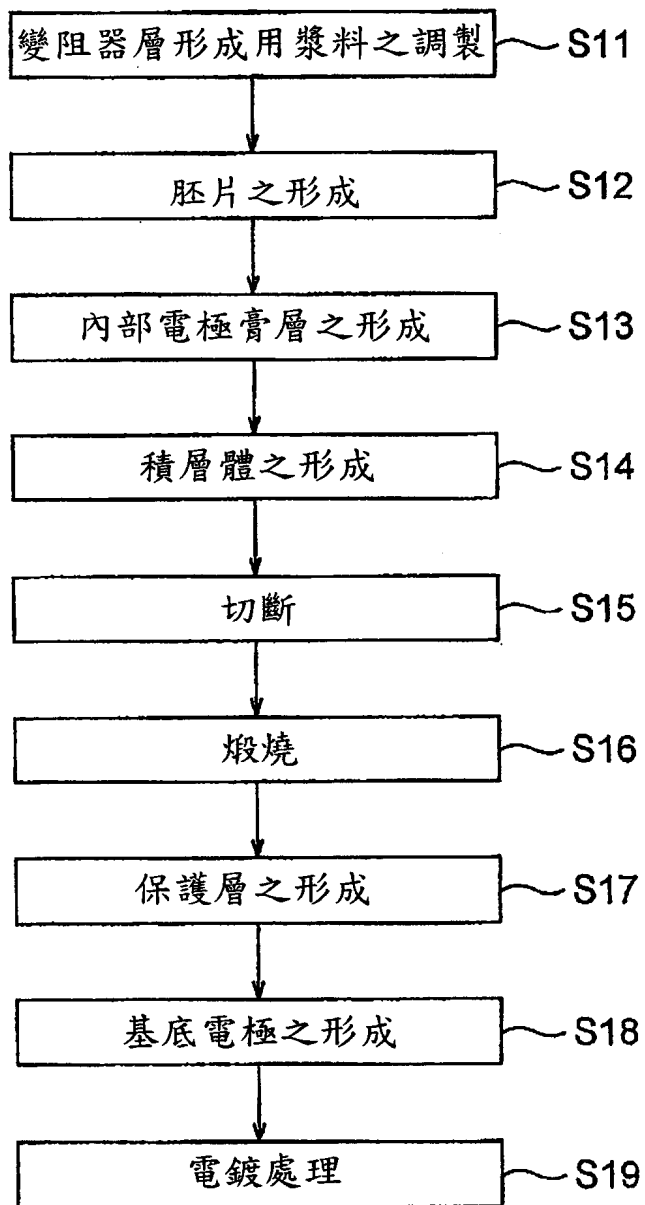


圖 4

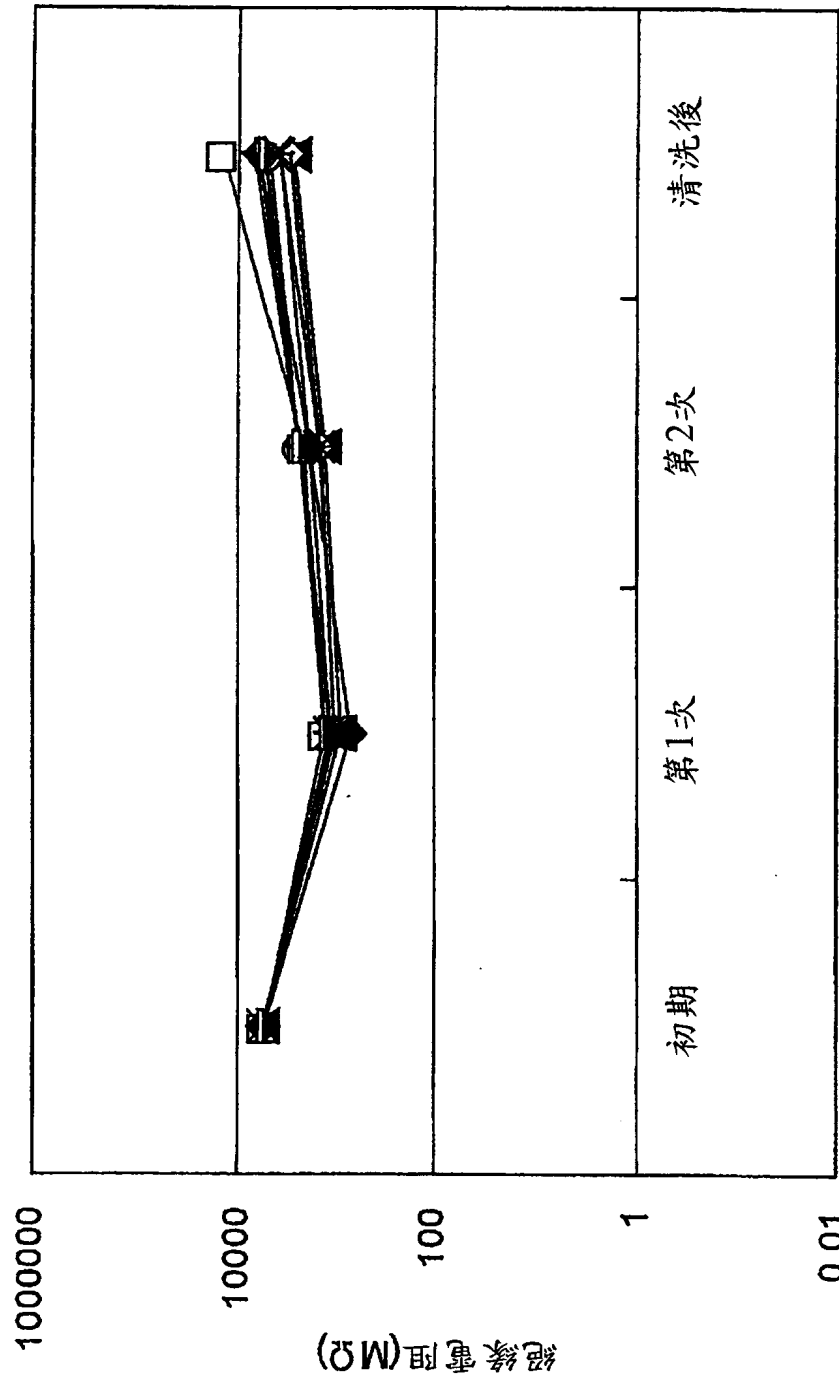


圖5

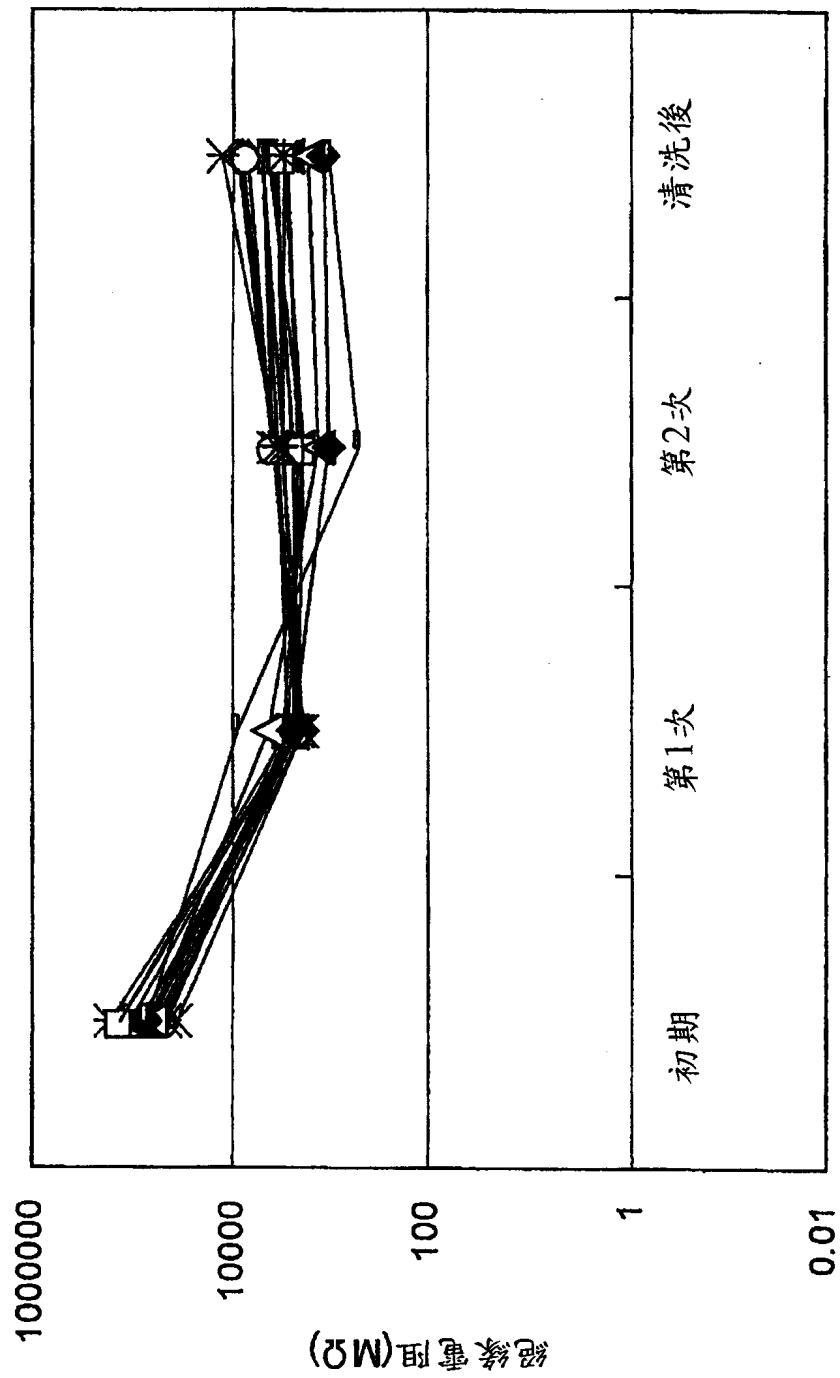


圖6

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	變阻器
2	陶瓷素體
4	外部電極
6	保護層
12	內部電極層
14	陶瓷層
16	基底電極
18	第1電鍍層
20	第2電鍍層
22	第1層
24	第2層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)