[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01G 4/12

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97103131.2

[45]授权公告日 2003 年 1 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1097833C

[22]申请日 1997.3.7 [21]申请号 97103131.2

[30]优先权

[32]1996.3.8 [33]JP [31]51801/96

[32]1996.3.8 [33]JP [31]51800/96

[73]专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

[72]发明人 和田信之 田中秀彦

浜地幸生 佐野晴信

[56]参考文献

JP 平 6－60721A 1994. 3. 4 H01B3/12

JP 平 5－62855A 1993. 3.12 H01G4/12

JP 平 7－335474A 1995.12.22 H01G4/12

审查员 刘红梅

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

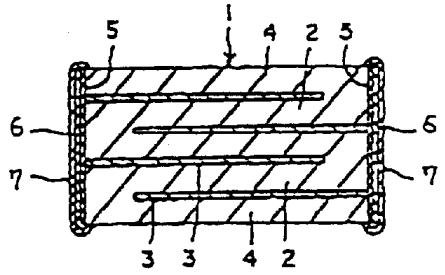
代理人 李 湘

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54]发明名称 介电陶瓷及采用该材料的独石陶瓷电子元件

[57]摘要

本发明提供一种介电陶瓷，它包含由最大粒径为 0.5 微米左右而平均粒径为 0.1－0.3 微米左右的许多微粒组成的烧结压块，多个微粒的每一个都具有均匀的组份和均匀的晶系，并且各个微粒具有相同的组份和晶系。利用这种陶瓷可以实现可靠性高而体积小的单片式电子元件。



ISSN1008-4274

1.一种介电陶瓷，其特征在于包含由最大粒径为0.5微米而平均粒径为0.1-0.3微米的许多微粒组成的烧结压块，所述多个微粒的每一个都具有均匀的组份和均匀的晶系，并且各个微粒具有相同的组份和晶系。

2.如权利要求1所述的介电陶瓷，其特征在于进一步包含组份与所述微粒不同的晶界相。

3.如权利要求2所述的介电陶瓷，其特征在于所述晶界相的厚度小于5纳米。

4.如权利要求1所述的介电陶瓷，其特征在于所述最大粒径为0.4微米而平均粒径介于0.15-0.25微米之间。

5.如权利要求4所述的介电陶瓷，其特征在于进一步包含组份与所述微粒不同的晶界相。

6.一种独石陶瓷电子元件，其特征在于包含：

陶瓷层，它包含由最大粒径为0.5微米而平均粒径为0.1-0.3微米的许多微粒组成的烧结陶瓷压块，所述多个微粒的每一个都具有均匀的组份和均匀的晶系，并且各个微粒具有相同的组份和晶系；以及

与所述陶瓷层相连的第一导体。

7.如权利要求6所述的独石陶瓷电子元件，其特征在于进一步包含与所述第一导体相连并且可以从所述元件外部访问的第二导体。

8.如权利要求7所述的独石陶瓷电子元件，其特征在于进一步包含组份与所述微粒不同的晶界相。

9.如权利要求8所述的独石陶瓷电子元件，其特征在于所述晶界相的厚度小于5纳米。

10.如权利要求6所述的独石陶瓷电子元件，其特征在于所述第一导体由非贵重金属组成。

11.如权利要求10所述的独石陶瓷电子元件，其特征在于所述陶瓷为非还原陶瓷。

12.如权利要求7所述的独石陶瓷电子元件，其特征在于所述最大粒径为0.4微米而所述平均粒径介于0.15－0.25微米。

介电陶瓷及采用该材料的独石陶瓷电子元件

本发明涉及介电陶瓷及其采用该材料的独石陶瓷电子元件，例如多层陶瓷电容和多层陶瓷衬底。

随着独石陶瓷电子元件小型化和低成本的迅猛发展趋势，较薄的陶瓷层和采用非贵重金属作为内部电极的情况变得愈发普遍。例如，在多种独石陶瓷电子元件中有一种多层陶瓷电容器，其陶瓷层薄到几乎只有 5 微米，并且采用铜和/或镍作为内部电极。

但是，如此薄的陶瓷层会在陶瓷层内部形成很高的电场并且无法用于介电常数随电场强度变化较大的电介质中。陶瓷心－壳结构作为一种解决该缺陷的电介质被提出和采用，心与壳中构成烧结压块的微粒具有不同的组份和晶体结构。这种心－壳陶瓷的介电常数显现出优良的电场强度和温度特性。在心－壳陶瓷中，在烧结过程中，通过从表面到每个微粒内部的扩散将主要成份注入进去。

如上所述，普通的心－壳电介质是通过在烧结过程中使基本成份从每个微粒的表面扩散进去制造出来的。当采用精细微粒作为原料时，构成壳的成份也会扩散入微粒的中心。因此无法形成心－壳结构。按照普通的技术，能够形成心－壳结构的烧结压块内最小微粒大小为 1 微米左右。

当采用这样的心－壳电介质作为独石陶瓷电子元件中厚度不超过 5 微米的陶瓷层时，沿着垂直于层方向的微粒数量减少，因此这样的独石陶瓷电子元件的可靠性不高。因此研制厚度较薄的独石陶瓷电子元件用陶瓷层达到了它的极限。

本发明的一个目标是提供一种介电常数显现出优良温度和电场特性的介电陶瓷，其中烧结压块包含非心－壳结构的微粒。

本发明的另一个目标是提供一种独石陶瓷电子元件，它包含每层厚度都小于 3 微米的薄陶瓷层。

按照本发明的一个方面，介电陶瓷包含由最大粒径为 0.5 微米左右而平均粒径为 0.1-0.3 微米左右的许多微粒组成的烧结压块，多个微粒的每一个都具有均匀的组份和均匀的晶系，并且各个微粒具有相同的组份和晶系，比较好的是最大

粒径为 0.4 微米，并且平均粒径为 015－0.25 微米左右。

按照本发明的第二方面，介电陶瓷进一步包含组份与所述微粒不同的晶界相。

按照本发明的第三方面，晶界相的厚度小于 5 纳米。

由于烧结压块中微粒的平均直径较小，即如上所述为 0.1-0.3 微米左右，所以即使在 5 微米以下的薄层内，也可以沿垂直于层的方向使许多微粒互相堆垛起来，从而使陶瓷层有较高的可靠性。

由于烧结压块的每个微粒都具有均匀的组份和晶系，所以在烧结过程中陶瓷结构是稳定的。而且，其较小的微粒大小抑制了陶瓷的介电特性并且带来了优良的电场强度和温度特性。

图 1 为本发明一个实施例的多层陶瓷电容器的剖面图。

下面以多层陶瓷电容器为例阐述按照本发明的介电陶瓷和采用该材料的独石陶瓷电子元件。在实施例中，采用非贵重金属作为独石陶瓷电子元件的内部电极以降低成本。因此采用了非还原性介电材料(例如钛酸钡中向化学通式 ABO_3 中的位置 A 化学计量偏移) 和加入受主元素。但是也可以采用另外类型的电极和陶瓷。

如图 1 所示，示例用的多层陶瓷电容器为长方体片型并且包含通过层叠多层介电陶瓷层 2 制成的叠层 1、夹在介电陶瓷层 2 作为金属导体的内部电极 3 和提供于叠层两端的外部导体。每个外部导体由外部电极 5、镀膜 6(例如镍、铜等)和镀膜 7(例如焊剂、锡等)组成。

多层陶瓷电容器的制造过程如下：按照给定的配比称量作为原料的主成份(例如钛酸钡)和添加剂(用来改变电容特性)并湿拌。向粉末混合物加入有机粘合剂和溶剂以得到浆料，而陶瓷生片由浆料制得。在陶瓷生片上例如利用丝网印刷、蒸发或者电镀的方法提供包含非贵重金属(例如铜)的内部电极层。

层叠数量预先确定的带有内部电极层的陶瓷生片，并且在层叠片的两侧表面上提供不带内部电极的两块生片。对这些生片加压以获得叠层 1。叠层 1 在还原气氛下以预先确定的温度烧结。

在叠层 1 的两端，形成有外部电极 5 从而与内部电极 3 连接起来。外部电极 5 的材料可以与内部电极 3 的材料相同。另外可用的材料包括金属和合金，例如银、钯、银钯合金、铜以及铜合金。这些金属和合金粉末可以含有诸如 B_2O_3-SiO_2-BaO

玻璃和 Li_2O-SiO_2-BaO 玻璃之类的玻璃料。根据使用习惯和使用环境选用合适的材料。

通常通过在烧结叠层 1 上涂覆一层原料金属膏并随后烘干形成外部电极 5。此外膏也可以涂覆在未烧结叠层 1 上并在烧结过程中烘干。

在外部电极 5 上形成铜或镍的镀膜，随后在上面形成银等镀膜从而制备出片型多层陶瓷电容器。

实例[实例：样品 Nos.1-7]

在向按照表 1 所示配方(摩尔比)的原料加入合适数量的有机溶剂之后，这些原料一边混合一边在树脂质的罐内用直径 2mm 的氧化锆研粉介质研磨。在表 1 中，样品 1-7 代表了按照本发明的实例。

每个样品中的原料如下：

在样品 No.1 中，采用由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.1 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物作为原料。

在样品 No.2 中，采用由水解反应后煅烧制备的平均粒径为 0.2 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 和 Mg 化合物作为原料。

在样品 No.3 中，采用由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.3 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)和精细的碳化锰粉末作为原料。

在样品 No.4 中，由水解反应制备得到的钛酸钡($BaTiO_3$)和钛酸钙以 9:1 的摩尔比例混合并进行煅烧以得到平均粒径为 0.2 微米的粉末混合物。采用该粉末混合物和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物作为原料。

在样品 No.5 中，采用由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.2 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)、精细的碳酸锰粉末和精细的 Li-Ba-Si 玻璃作为原料。

在样品 No.6 中，采用由固相反应制备的平均粒径为 0.25 微米的锆钛酸钡($\{Ba(Zr,Ti)O_3\}$)、精细的碳酸锰粉末和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Li-Ba-Si 化合物作为原料，其中通过将碳酸钡、二氧化钛和氧化锆按照 Ba/(Ti+Zr)的摩尔比为 1 而 Ti/Zr 的摩尔比为 7/3 的比例混合并随后在 1100℃煅烧以及再加以研磨制备出锆钛酸钡。

在样品 No.7 中，采用由固相反应制备的平均粒径为 0.3 微米的钛酸钡

($BaTiO_3$)、可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物和 B-Ba-Si 化合物作为原料，其中通过将碳酸钡和二氧化钛按照 Ba/Ti 的摩尔比为 1 的比例混合并随后煅烧以及研磨制备出钛酸钡。

可溶于有机溶剂的化合物包括相应金属的烃氧化物类和乙酰丙酮化物和金属脂肪酸盐。

通过向粉末混合物加入预先确定数量的有机粘合剂制备出浆料并在有机薄膜上借助刮片使其形成薄的陶瓷片形状从而在煅烧后厚度为 2 微米。接着，通过印刷方法在陶瓷生片上形成基本上由镍组成的导电层。将带有导电层的 6 块陶瓷生片交叠在一起从而使得导电层的引出位置交替排列并且添加两块不带内部电极的陶瓷生片以形成叠层。

叠层在氮气气氛中加热以去除粘合剂并在还原气氛中以表 1 所示烧结温度烧结以形成陶瓷烧结压块。陶瓷烧结压块两侧被涂覆上含有玻璃料的银膏并烘干以提供外部电极。按照这样的方式就制备出了包含非还原介电陶瓷层的多层陶瓷电容器。

[比较实例：样品 Nos.8-10]

在向按照表 1 所示配方(摩尔比)的原料加入合适数量的有机溶剂之后，这些原料一边混合一边在树脂质罐内用直径 2mm 的氧化锆研粉介质研磨。在表 1 中，样品 Nos.8-10 代表了比较实例。

在样品 No.8 中采用了与样品 No.1 中相同的原料。在样品 No.9 中采用了与样品 No.5 中相同的原料。虽然在样品 No.10 中采用了与样品 No.7 中相同的原料，但是 B-Ba-Si 化合物的数量是不同的。在与实例相同的条件下以表 1 所示烧结温度制备出了包含非还原介电陶瓷层的多层陶瓷电容器。

观察了实例和比较实例中最终制成的多层陶瓷电容器的微粒和晶界。每个多层陶瓷电容器被切割并加以热刻蚀，而经刻蚀的表面采用扫描电子显微镜观察以利用照片确定平均微粒尺寸。利用透射电子显微镜来观察晶界以检查是否存在晶界相并确定其厚度。表 1 示出了结果。

利用分析透射电子显微镜来确定微粒本身和晶界的组份。由此确认，每个微粒都具有均匀的组份，各个微粒都具有相同的组份，并且晶界相具有与微粒不同的组份。陶瓷微粒的透射电子显微镜检查法揭示每个微粒不再具有心一壳结构但

具有均匀的晶体结构，并且各个微粒具有相同的晶体结构。

确定了最终制成的多层陶瓷电容器的电学特性。在频率为 1kHz、电压为 1Vrms 和温度为 25℃下测量了每个电容器的静电电容和介电损耗。介电常数从静电电容中计算出来。通过施加 10V 的直流电压确定电阻率而测量了 25℃下的绝缘电阻。确定了静电电容(或者介电常数)在 85℃和 125℃下相对于标准温度 25℃的变化率。而且，以无偏压的标准静电电容为标准，通过施加 3kV/mm 的直流偏压确定了静电电容(或者介电常数)的变化率。结果示于表 2。

上述的观测和结果清楚地表明，按照本发明的每种陶瓷电介质的最大微粒尺寸为 0.5 微米而平均微粒尺寸为 0.1-0.3 微米，并且每个微粒具有均匀的组份和晶系。在每个样品 Nos.5-7 中，形成有厚度为 0.5-5.0 纳米而组份又与微粒不同的晶界相。

按照本发明的包含非还原介电陶瓷的多层陶瓷电容器在 125℃下显示出较低的介电常数变化率(小于 15%)和满足 X7R 特性的介电特性。介电常数的变化率在施加直流偏压时也令人满意地较小(小于 20%)。

相反，对于实例 No.8 所示最大微粒尺寸超过 0.5 微米的的情形来说，介电损耗增加 5%以上，介电常数随温度的变化率增加 15%以上，而介电常数在施加直流偏压后的变化率增加 20%以上。对于实例 No.9 所示平均微粒尺寸超过 0.3 微米并且最大微粒尺寸超过 0.5 微米的的情形来说，介电损耗增加 5%以上，介电常数随温度的变化率增加 15%以上，而介电常数在施加直流偏压后的变化率增加 20%以上。对于实例 No.10 所示厚度超过 5.0 纳米的晶界相，虽然介电常数随温度的变化率和介电常数在施加直流偏压后的变化率令人满意，但是介电常数却有所降低。

每个样品都经过可靠性试验，其中在 150℃下施加 18V 直流电压 1000 个小时。在按照本发明的实例中诸如绝缘电阻之类的特性并没有变坏。相反，在作为比较实例的样品 Nos.8 和 9 中，由于较大的微粒尺寸引起的绝缘电阻变坏，所以可靠性较低。

各种金属的烃氧化物类和乙酰丙酮化物和金属脂肪酸被用作可溶性化合物，它们可溶于在实例和比较实例的混合/研磨原料过程中的有机溶剂内。当采用水作溶剂时，可以根据需要采用诸如硝酸盐、乙酸盐、硼酸盐和氯化物之类的水溶

性化合物。

由于在空气中烧结会促进陶瓷微粒的生长，从而使介电常数随温度的变化率和介电常数在施加直流偏压时的变化率增加，所以比较好的是如上述实例中所示，在还原气氛中完成烧结过程。

在上面所述实例中，银被用作外部电极，并且也比较好的是采用非贵重金属以同包含非贵重金属的内部电极保持优良的电学接触。

在实例 Nos. 1-3 中，还测试了 $BaTiO_3$ 中钡与钛之摩尔比偏离各自化学计量比时的组份。没有发现在烧结特性和最终制成的烧结压块性质中存在明显的差异。

在上述实例中，采用多层陶瓷电容器作为独石陶瓷电子元件的实施例。可以发现，诸如独石陶瓷衬底之类的其它独石陶瓷电子元件也具有令人满意的特性。

实例[实例：样品 Nos. 11-16]

在向按照表 3 所示配方(摩尔比)的原料加入合适数量的有机溶剂之后，这些原料一边混合一边在树脂质的罐内用直径 2mm 的氧化锆研粉介质研磨。

每个样品中的原料如下：

样品 No. 11：由水解反应制备的平均粒径为 0.2 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)、平均微粒尺寸为 0.2 微米的锆钛酸钡{$Ba(Zr,Ti)O_3$}和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物，其中通过将水解反应制备的钛酸钡($BaTiO_3$)和锆酸钡($BaZrO_3$)以 7/3 的摩尔比混合和煅烧，而制备出锆钛酸钡。

样品 No. 12：由水解反应制备的平均粒径为 0.2 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)、由水解反应制备的平均粒径为 0.2 微米的钛酸锶($SrTiO_3$)和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物和 Mg 化合物。

样品 No. 13：由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.3 微米的钛酸锶($SrTiO_3$)、由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.2 微米的钛酸钙($CaTiO_3$)和精细的碳酸锰粉末。

样品 No. 14：由水解反应制备得到的平均微粒尺寸为 0.1 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)、平均粒径为 0.2 微米的锆钛酸钡{$Ba(Zr,Ti)O_3$}和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物和 Li-Ba-Si 化合物，其中通过将水解反应制备的钛酸钡($BaTiO_3$)和锆酸钡($BaZrO_3$)按 7/3 的摩尔比混合和煅烧而制备得锆钛酸钡。

样品 No.15：由固相反应制备的平均粒径为 0.2 微米的锆钛酸钡{Ba(ZrTi)O_3}、由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.2 微米的钛酸钙($CaTiO_3$)、k 溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mg 化合物和 Mn 化合物以及 Li-Ba-Si，其中通过将碳酸钡、二氧化钛和氧化锆按照 Ba/(Ti+Zr)的摩尔比为 1 而 Ti/Zr 的摩尔比为 7/3 的比例混合并随后煅烧以及研磨制备出锆钛酸钡。

样品 No.16：由固相反应制备的平均粒径为 0.25 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)、由水解反应制备得到的平均粒径为 0.3 微米的钛酸锶($SrTiO_3$)、由水解反应制备方法得到的平均微粒尺寸为 0.2 微米的钛酸钙($CaTiO_3$)、可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Ni 化合物、Mn 化合物和 Bi-Ba-Si 化合物，其中通过将碳酸钡和二氧化钛按 Ba/Ti 的摩尔比为 1 的比例混合，随后煅烧以及研磨制备出钛酸钡。

可溶于有机溶剂中的可溶性化合物包括相应金属的烃氧化物类和乙酰丙酮化物和金属脂肪酸盐。

通过向粉末混合物加入预先确定数量的有机粘合剂制备出浆料并在有机薄膜上借助刮片使其形成薄的陶瓷片形状从而在煅烧后厚度为 2 微米。接着，通过印刷方法在陶瓷生片上形成基本上由镍组成的导电层。将带有导电层的 6 块陶瓷生片交叠在一起从而使得导电层的引出位置交替排列并且添加两块不带内部电极的陶瓷生片以形成叠层。

叠层在氮气气氛中加热以去除粘合剂并在还原气氛中以表 1 所示烧结温度烧结以形成陶瓷烧结压块。陶瓷烧结压块两侧被涂覆上含有玻璃料的银膏并烘干以提供外部电极。按照这样的方式就制备出了包含非还原介电陶瓷层的多层陶瓷电容器。

[比较实例：样品 Nos.17-20]

在向按照表 1 所示配方(摩尔比)的原料加入合适数量的有机溶剂之后，这些原料一边混合一边在树脂质的罐内用直径 2mm 的氧化锆研粉介质研磨。在表 4 中，样品 Nos.8-10 代表了比较实例。

每个样品中的原料如下：

样品 No.17：由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.5 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)、平均微粒尺寸为 0.2 微米的锆钛酸钡{Ba(Zr,Ti)O_3}和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物，其中通过将水解反应制备的钛酸钡($BaTiO_3$)和锆酸

钡($BaZrO_3$)按 7/3 的摩尔比混合并煅烧而制备得到锆钛酸钡。

样品 No.18：由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.1 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)、平均微粒尺寸为 0.1 微米的锆钛酸钡{Ba(Zr,Ti)O_3}和可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物，其中通过将水解反应制备的钛酸钡($BaTiO_3$)和锆酸钡($BaZrO_3$)按 7/3 的摩尔比混合并煅烧而制备得到锆钛酸钡。

样品 No.19：由固相反应制备的平均粒径为 0.25 微米的钛酸钡($BaTiO_3$)、由水热结晶方法制备得到的平均粒径为 0.3 微米的钛酸锶($SrTiO_3$)、由水热结晶方法得到的平均微粒尺寸为 0.2 微米的钛酸钙($CaTiO_3$)、可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物以及 Bi-Ba-Si 化合物，其中通过将碳酸钡和二氧化钛按照 Ba/Ti 的摩尔比为 1 的比例混合并随后煅烧以及研磨制备出钛酸钡。

样品 No.20：由固相反应制备的平均粒径为 0.2 微米的锆钛酸钡{Ba(ZrTi)O_3}、由水热结晶方法制备的平均粒径为 0.2 微米的钛酸钙(CaTiO3)、可溶于在混合/研磨过程中用的有机溶剂内的 Mn 化合物以及 Li-Ba-Si 玻璃粉末，其中通过将碳酸钡、二氧化钛和氧化锆按照 Ba/(Ti+Zr)的摩尔比为 1 而 Ti/Zr 的摩尔比为 7/3 的比例混合并随后经过煅烧和研磨制备出锆钛酸钡。

在与实例相同的条件下按表 4 所示烧结温度制备出了包含非还原介电陶瓷层的多层陶瓷电容器。

观察了实例和比较实例中最终制成的多层陶瓷电容器的微粒和晶界。每个多层陶瓷电容器被切割并加以热刻蚀，经刻蚀的表面采用扫描电子显微镜观察以利用照片确定平均微粒尺寸。利用透射电子显微镜来观察晶界以检查是否存在晶界相并确定其厚度。表 3 和 4 示出了结果。

利用分析透射电子显微镜来确定微粒本身和晶界的组份。由此确认，每个微粒都具有均匀的组份，各个微粒都具有相同的组份，并且晶界相具有与微粒不同的组份。陶瓷微粒的透射电子显微镜检查法揭示每个微粒不再具有心－壳结构但具有均匀的晶体结构，并且各个微粒具有相同的晶体结构。

确定了最终制成的多层陶瓷电容器的电学特性。在频率为 1kHz、电压为 1Vrms 和温度为 25℃下测量了每个电容器的静电电容和介电损耗。介电常数从静电电容中计算出来。通过施加 10V 的直流电压确定电阻率而测量了 25℃下的绝缘电阻。确定了静电电容(或者介电常数)在 85℃和 125℃下相对于标准温度 25℃的变化

率。而且以无偏压的标准静电电容为标准，通过施加 3kV/mm 的直流偏压确定了静电电容(或者介电常数)的变化率。结果示于表 5。

上述的观测和结果清楚地表明，按照本发明的每种陶瓷电介质的最大微粒尺寸为 0.5 微米而平均微粒尺寸为 0.1-0.3 微米，并且每个微粒具有均匀的组份和晶系。在样品 Nos.14-16 中，形成有厚度为 0.5-5.0 纳米而组份又与微粒不同的晶界相。

按照本发明的包含非还原介电陶瓷的多层陶瓷电容器在 125℃下显示出较低的介电常数变化率(小于 15%)和满足 X7R 特性的介电特性。介电常数的变化率在施加直流偏压时也令人满意地较小(小于 20%)。

相反，对于实例 No.17、18 和 20 所示最大微粒尺寸超过 0.5 微米的的情形来说，施加直流偏压下介电常数的变化率增加 20%以上。在样品 Nos.17、18 中，介电损耗增加 5%以上，而介电常数随温度的变化率增加 15%以上。对于实例 No.19 所示晶界相厚度超过 5.0 纳米的情形来说，虽然介电常数随温度的变化率和介电常数在施加直流偏压后的变化率令人满意，但是介电常数却有所降低。

每个样品都经过可靠性试验，其中在 150℃下施加 18V 直流电压 1000 个小时。在按照本发明的实例中诸如绝缘电阻之类的特性并没有变坏。相反，在作为比较实例的样品 Nos.17 和 18 中，由于较大的微粒尺寸引起的绝缘电阻变坏，所以可靠性较低。

各种金属的烃氧化物类和乙酰丙酮化物和金属脂肪酸被用作可溶性化合物，它们可溶解在用于实例和比较实例的混合/研磨原料过程中的有机溶剂内。当采用水作溶剂时，可以根据需要采用诸如硝酸盐、乙酸盐、硼酸盐和氯化物之类的水溶性化合物。

由于在空气中烧结会促进陶瓷微粒的生长，从而使介电常数随温度的变化率和介电常数在施加直流偏压时的变化率增加，所以比较好的是如上述实例中所示，在还原气氛中完成烧结过程。

在上面所述实例中，银被用作外部电极，并且也比较好的是采用非贵重金属以同包含非贵重金属的内部电极保持优良的电学接触。

在样品 Nos.1-3、11 和 12 中，还测试了 $BaTiO_3$ 中钡与钛之摩尔比偏离各自化学计量比时的组份。在样品 No.13 中，还测试了 $SrTiO_3$ 中锶与钛之摩尔比偏离各

自化学计量比时的组份。没有发现在烧结特性和最终制成的烧结压块性质中存在明显的差异。

在上述实例中，采用多层陶瓷电容器作为独石陶瓷电子元件的示例。可以发现，诸如独石陶瓷衬底之类的独石陶瓷电子元件也具有令人满意的特性。

表 1

	样品编号	原料 摩尔比	烧结温度（℃）	微颗粒尺寸(μm)		晶界相厚度(nm)
				平均	最大	
实例	1	由水热结晶得到的 0.1μm$BaTiO_3$ 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.5	1100	0.15	0.3	-
	2	由水解合成的 0.2μm$BaTiO_3$ 可溶的 Mn 的化合物 可溶的 Mg 的化合物	1150	0.2	0.3	-
	3	由水热结晶得到的 0.1μm$BaTiO_3$ $MnCO_3$ 0.5	1150	0.3	0.4	-
	4	由水解合成得到的 0.2μm$BaTiO_3$— $CatiO_3$ 100 可溶的 Mn 的化合物	1150	0.3	0.5	-
	5	由水热结晶得到的 0.2μm$BaTiO_3$ $MnCO_3$ 0.5 Li-Ba-Si-玻璃 1.0	1000	0.2	0.4	0.5
	6	由固相反应得到的 0.25μm$Ba(Zr,Ti)O_3$ 100 $MnCO_3$ 0.5 可溶的 Li-Ba-Si 化合物 1.0	1050	0.25	0.5	1.0
	7	由固相反应得到的 0.3μm$BaTiO_3$ 100 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.5 可溶的 B-Ba-Si 化合物 5.0	1000	0.3	0.5	5.0
比较实例	8	由水热结晶得到的 0.1μm$BaTiO_3$ 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.5	1200	0.3	0.6	-
	9	由水热结晶得到 0.2μm$BaTiO_3$ 10 $MnCO_3$ 0.5 Li-Ba-Si 玻璃 1.0	1200	0.5	0.6	-

	10	由固相反应得到的 0.3μm$BaTiO_3$ 100 可溶的 Mn 化合物 Mn0.5 可溶的 B-Ba-Si 化合物 6.0	1000	0.3	0.5	7.0

表 2

	样品编号	介电常数	介质损耗（%）	电阻率（Ω×cm）	介电常数多化率（%，标准：25℃）		直流偏压（3KV/mm）下电常数的变化率
					85℃	125℃	
实例	1	1500	3.5	12.50	-2.4	-8.6	-15.2
	2	2000	4.0	12.65	-3.5	-9.7	-15.3
	3	2600	5.0	12.45	-7.6	-13.6	-16.7
	4	1800	4.0	12.55	-4.4	-8.8	-14.3
	5	1950	3.5	12.76	-4.4	-11.5	-14.6
	6	2000	3.5	12.55	-6.5	13.0	-14.5
	7	1400	2.2	13.00	-3.6	-7.6	-12.4
比较实例	8	2300	7.5	12.85	-2.5	28.2	-25.8
	9	3300	8.8	12.35	-4.5	42.5	-40.6
	10	550	2.5	13.10	-0.3	-5.3	-12.4

表 3

	样品编号	原料 摩尔比	烧结温度（℃）	微颗粒尺寸（μm）		晶界相厚度(nm)
				平均	最大	
实例	11	由水解合成得到的 0.1μm$BaTiO_3$ 80 由水解合成得到的 0.2μm$Ba(Zr,Ti)O_3$ 20 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.5	1150	0.2	0.3	-
	12	由水解合成的 0.2μm$BaTiO_3$ 80 由水解成成的 0.2μm$SrTiO_3$ 20 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.5 可溶的 Mg 的化合物 Mg0.5	1200	0.2	0.3	-
	13	由水热结晶得到的 0.3μm$SrTiO_3$ 50 由水热结晶得到的 0.2μm$CaTiO_3$ 50 $MnCO_3$ 0.5	1150	0.3	0.5	-
	14	由水解合成得到的 0.1μm$BaTiO_3$ 90 由水解合成得到的 0.2μm$Ba(Zr,Ti)O_3$ 12 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.7 可溶的 Li-Ba-Si 化合物 0.7	1000	0.1	0.2	0.5
	15	由固反应得到的 0.2μm$Ba(Zr,Ti)O_3$ 90 由水热结晶得到的 0.2μm$CaTiO_3$ 10 可溶的 Mg 化合物 Mg1.0 可溶的 Mn 化合物 Mn0.5 Li-Ba-Si-玻璃 1.0	1050	0.25	0.4	1.0
	16	由固相反应得到的 0.25μm$Ba(Zr,Ti)O_3$ 12 由水热结晶得到的 0.3μm$SrTiO_3$ 30	1000	0.3	0.4	5.0

		由水热结晶得到的 0.2μm$CaTiO_3$ 5 可溶的 Ni 化合物 Ni1.0 可溶的 Mn 化合物 Mn0.5 可溶的 B-Ba-Si 化合物 5.0				

表 4

	样品编号	原料 摩尔比	烧结温度（℃）	微颗粒尺寸（μm）		晶界相厚度(nm)
				平均	最大	
比较实例	17	由水热结晶得到的 0.5μm$BaTiO_3$ 90 由水解合成得到的 0.2μm$Ba(Zr,Ti)O_3$ 10 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.5 可溶 B-Ba-Si 化合物 5.0	1200	0.5	1.0	-
	18	由水热结晶得到的 0.1μm$BaTiO_3$ 80 由热结晶得到的 0.1μm $Ba(Zr,Ti)O_3$ 20 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.5	1250	0.8	1.5	-
	19	由固相反应得到的 0.25μm$BaTiO_3$ 65 由水热结晶得到的 0.25μm$SrTiO_3$ 30 由水热结晶得到的 0.2μm$CaTiO_3$ 5 可溶的 Mn 化合物 Mn0.5 可溶的 B-Ba-Si 化合物 6.0	1000	0.3	0.5	7.0
	20	由固相反应得到的 0.1μm$BaTiO_3$ 90 由水热结晶得到的 0.2μm$CaTiO_3$ 10 可溶的 Mn 的化合物 Mn0.5 Li-Ba-Si 玻璃 2.0	1200	0.5	0.8	1.0

表 5

	样品编号	介电常数	介质损耗（%）	电阻率（Ω×cm）	介电常数多化率（%，标准：25℃）		直流偏压（3KV/mm）下电常数的变化率
					85℃	125℃	
实例	11	1800	3.5	12.80	-4.4	-10.5	-14.5
	12	1600	2.0	12.74	-3.5	-10.3	-14.6
	13	700	1.4	12.55	-2.6	-4.6	-7.5
	14	2100	4.0	12.97	-8.3	-14.2	-15.0
	15	2050	3.5	12.86	-8.4	-14.5	-14.5
	16	1630	3.5	12.75	-6.5	-13.0	-13.6
	17	2800	7.4	12.96	-6.9	-80.8	-26.4
比较实例	18	2400	7.5	12.85	15.6	-40.9	-51.3
	19	550	1.5	12.85	-3.5	-12.5	-14.2
	20	1850	3.5	12.90	-7.6	-14.6	-45.5

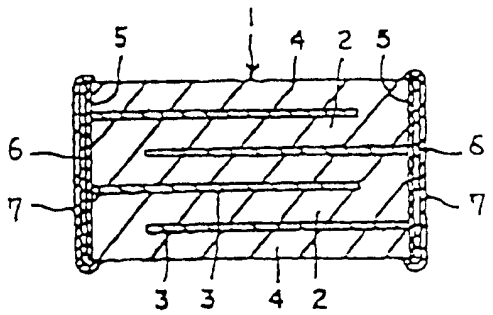


图 1