



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101410344 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 200780011292. 7

H01G 4/12(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 03. 14

H01G 4/38(2006. 01)

H05K 1/03(2006. 01)

(30) 优先权数据

093579/2006 2006. 03. 30 JP

235529/2006 2006. 08. 31 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 09. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/055781 2007. 03. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/122948 JA 2007. 11. 01

(73) 专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

专利权人 双信电机株式会社

(72) 发明人 长谷川朋之 井出良律 小田切正

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶

(56) 对比文件

JP 特开 2001-247365 A, 2001. 09. 11,

JP 特开 2000-169221 A, 2000. 06. 20,

WO 03/004436 A1, 2003. 01. 16,

EP 0740310 A1, 1996. 10. 30,

JP 特开平 11-278926 A, 1999. 10. 12,

EP 0637041 A2, 1995. 02. 01,

审查员 李慧

(51) Int. Cl.

H01L 41/187(2006. 01)

C04B 35/46(2006. 01)

H01B 3/12(2006. 01)

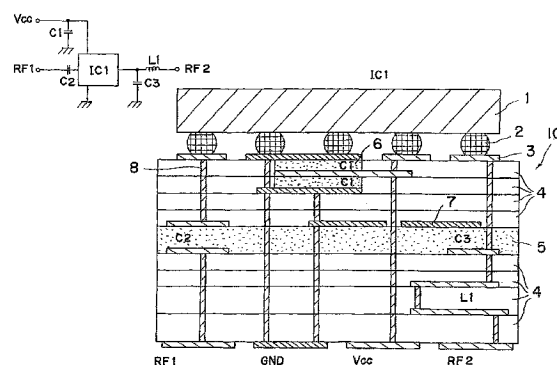
权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

介电瓷组合物和电子部件

(57) 摘要

本发明提供一种介电瓷组合物。本发明的介电瓷组合物的特征在于,具有的组成中含有 100 重量份的钛酸钡系介电体,以及作为副成分含有合计为 4 ~ 10 重量份的从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种与 Bi₂O₃。



1. 一种介电瓷组合物,其特征在于,具有的组成中含有:100重量份的钛酸钡系介电体以及副成分,所述副成分为合计为4~10重量份的CuO与Bi₂O₃,且CuO与Bi₂O₃的摩尔比在1.5:1.0~1.0:5.0的范围,

所述介电瓷组合物中不含有玻璃成分,

所述介电瓷组合物在900~1000℃下烧结。

2. 根据权利要求1所述的介电瓷组合物,其特征在于,含有0~30摩尔%的从由SrTiO₃、CaTiO₃、MgTiO₃和BaZrO₃构成的组中选出的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的介电瓷组合物,其特征在于,是添加0.1重量份~1.5重量份的从由ZnO、Nb₂O₅和MnO构成的组中选出的至少一种的组成。

4. 根据权利要求1所述的介电瓷组合物,其特征在于,25℃下的介电率是1000~4000,25℃下的介电损耗是5%以下。

5. 根据权利要求1所述的介电瓷组合物,其特征在于,添加0.02重量份~0.2重量份的MnO。

6. 根据权利要求1所述的介电瓷组合物,其特征在于,添加锂,所述锂换算成Li₂CO₃为0.05重量份以上、0.3重量份以下。

7. 一种电子部件,其特征在于,具备权利要求1~6中任一项所述的介电瓷组合物。

8. 根据权利要求7所述的电子部件,其特征在于,具备导电膜,所述导电膜具有从由Ag、Cu和Ag-Pd合金构成的组中选出的材质。

介电瓷组合物和电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及介电瓷组合物,例如钛酸钡系介电瓷组合物,该组合物适合用于制造使用低温共烧陶瓷(LTCC)材料的陶瓷多层基板或层叠型的压电元件。

背景技术

[0002] 近年,通过将安装于陶瓷基板表面的电容或电感器等受动部件内置于陶瓷多层基板,以实现电子设备的小型化和高密度化。为了制作这样的陶瓷多层基板,利用刮板法将由介电瓷组合物与有机溶剂的混合浆料制作成生片,将其干燥后,在该生片上面印刷配线导体。并且,将与前述同样的介电瓷组合物的生片进行层叠,制成层叠物,同时烧成。

[0003] 这样的陶瓷多层基板为了能高速地进行高性能的信号处理,而使用比电阻小的 Ag 或 Cu 来作为配线导体。因此,正在开发在比 Ag 的熔点 962°C 和 Cu 熔点 1084°C 低的温度下,可与它们同时烧成的各种陶瓷材料。

[0004] 可是,上述陶瓷多层基板为了抑制杂散电容或配线间的耦合电容等,通常适合使用介电率为 10 以下的材料,另一方面,在陶瓷多层基板内部形成电容时,优选构成电容的陶瓷的介电率高。

[0005] 钛酸钡系的介电瓷组合物通常介电率高,可能在陶瓷多层基板内部形成高容量的电容。但是,烧结温度高,需要 1150 ~ 1200°C 以上,所以,不能使用 Ag 或 Cu 作为同时烧成的配线导体。因此,需要可在 1000°C 以下的温度烧结的、具有实用的介电率和介电损耗的钛酸钡系的介电瓷组合物。

[0006] 另一方面,用作压电元件时,以往一直使用的 PZT 含有作为环境负荷物质的铅,因此,需要开发无铅组成的压电材料,钛酸钡系陶瓷组合物作为其备选而引人注目。

[0007] 另外,利用刮板法形成生片,用作层叠型的压电元件时,对可以抑制高价的 Pt 或 Pd 的使用的低温烧结技术的开发是很重要的,但是,公开的无铅系压电陶瓷组合物的烧成温度需要在 1000°C 以上。

[0008] 对于钛酸钡系的介电瓷组合物,已知有各种在先文献。在日本特开平 5-120915 号公报中,记载了为了可以低温烧成而添加铅。

[0009] 在日本特开昭 54-53300 号公报中,记载了添加氧化铜和氧化铋。

[0010] 在日本特开昭 61-251561 号公报中,记载了添加氧化铜。

[0011] 此外,在日本特开 2001-143955 号公报、日本特开 2000-226255 号公报、日本特开 2000-264724 号公报、日本特开 2003-335575 号公报中,公开了钛酸钡系的介电瓷组合物。

[0012] 另外,无铅系的压电陶瓷组合物,在例如日本特开平 11-228226 号公报、日本特开平 11-228228 号公报、日本特开平 10-297969 号公报、日本特开 2942535 号公报、日本特开平 11-29356 号公报、日本特开 2002-160967 号公报、日本特开 2002-265262 号公报中有所记载。

发明内容

[0013] 但是,在以往技术中,例如铅是必须的,因此,从铅的环境负荷的角度考虑而不优选。或者,即使可以低温烧结,但得到的介电瓷组合物的电气特性低,例如,介电率为 1000 以下,而且介电损耗也具有变大的倾向,并不是很实用。另外,不含铅、在 1000℃ 以下的低温可以致密地烧结的压电性陶瓷材料,到现在为止还没有提供。

[0014] 本发明的课题是提供一种在 1000℃ 以下的温度可烧结的、新型的钛酸钡系的介电陶瓷组合物。

[0015] 本发明涉及介电瓷组合物,其特征在于,具有的组成中含有:100 重量份的钛酸钡系介电体以及副成分,所述的副成分为合计 4 ~ 10 重量份的从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种与 Bi₂O₃,从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种的合计量与 Bi₂O₃ 的摩尔比在 1.5:1.0 ~ 1.0:5.0 的范围。

[0016] 另外,本发明涉及含有该介电陶瓷组合物的电子部件。

[0017] 根据本发明,可以提供在 1000℃ 以下的温度可烧结的钛酸钡系的介电陶瓷组合物。而且,该介电陶瓷组合物不需要含有铅这样的对环境产生过度负担的成分,并且,也不需要添加用于降低烧结温度的玻璃成分,是突破性的组合物。

[0018] 通过利用本发明的介电瓷组合物,可以将由银等烧结温度比较低的金属构成的导电膜,与介电瓷组合物同时烧成,这样,可以提供以往难以制造的各种电子部件。从这一点来看,本发明在工业上的优点极大。

附图说明

[0019] 图 1 是示意地表示可应用本发明的介电陶瓷组合物的电子部件的一个例子的截面图。

具体实施方式

[0020] 例如,在使用 Ag 导体的 LTCC 材料中,内置高电容的受动部件变得重要起来,可以工业制造这样的电子部件,将新的制品送入市场。

[0021] 另外,根据本发明可以提供无铅的可低温烧结的压电性陶瓷,所以,在例如需要层叠压电执行器这样的压电性陶瓷的用途中,是可以有用地应用。

[0022] 在本发明的介电瓷组合物中,介电率没有特别限制。但是,在像介质电容器这样需要高介电率的用途中,优选介电率例如为 1000 以上。

[0023] 钛酸钡系介电体是指以钛酸钡为主成分的介电体。具体地,在原料阶段,可以是钛酸钡的煅烧物,或者可以是烧结后生成钛酸钡的氧化钛和氧化钡的混合物。另外,当使钛酸钡系介电体整体为 100 摩尔%时,100 摩尔%的整体可以由钛酸钡构成。或者,在介电体的钡位置上,30 摩尔%以下可以由锶、钙、镁来取代。另外,在介电体的钛位置上,30 摩尔%以下,可以用锆取代。

[0024] 在主成分 100 摩尔%中,可以用从由 SrTiO₃、CaTiO₃、MgTiO₃ 和 BaZrO₃ 构成的组中选出的至少一种来取代 0 ~ 30 摩尔%。

[0025] 在本发明中,作为副成分,具有的组成含有合计为 4 ~ 10 重量份的从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种和 Bi₂O₃。这里,在原料混合物的阶段,副成分按如下所示添加。

[0026] (1) 将从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种和 Bi₂O₃，以独立的氧化物的形式一块添加。

[0027] (2) 添加从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种和 Bi₂O₃ 的复合氧化物。

[0028] (3) 将 (1) 的多种氧化物和 (2) 的复合氧化物这两者都添加。

[0029] (2)、(3) 的复合氧化物可以通过煅烧来生成。另外，作为复合氧化物，可以例示 CuBi₂O₄。

[0030] 通过使从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种和 Bi₂O₃ 的合计量为 4 重量份以上，可以提高在 1000℃ 以下烧成时的陶瓷的介电率，例如可以为 1000 以上。另外，介电损耗也可能降低。从提高介电率的观点考虑，更优选所述副成分的合计量为 4.5 重量份以上，进一步优选为 5.0 重量份以上。

[0031] 另外，通过使所述副成分的合计量为 10.0 重量份以下，可以提高陶瓷的介电率。从这个观点考虑，更优选所述副成分的合计量为 9.0 重量份以下。

[0032] 从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种的合计量与 Bi₂O₃ 的摩尔比（从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种的合计量 : Bi₂O₃）在 1.5:1.0 ~ 1.0:5.0 的范围内。更优选的是 1.5:1.0 ~ 1.0:2.0。这样，可以进一步提高陶瓷的介电率，进一步降低介电损耗，另外可以实现在 1000℃ 以下的低温烧成。

[0033] 本发明的介电瓷组合物优选在 900 ~ 1000℃ 下烧结。如果小于 900℃ 则难以烧结。另外，通过使烧结温度在 1000℃ 以下，可以开展前述的广泛用途，在工业上有很大优点。烧结温度更优选为 980℃ 以下。另外，使用 Ag 作为导体时，优选使烧结温度为 950℃ 以下。

[0034] 将本发明的陶瓷组合物用作电容时，可知通过高温烧成 BaTiO₃ 的组成控制来提高介电特性的手段也是可以应用的。例如，根据添加物的种类，在 1000℃ 以下的烧成，可使室温的介电率在 1000 ~ 4000 的范围，并且，可以满足 EIA 规格的 X7R 特性以及 JIS 规格的 B 特性。

[0035] 在合适的实施方式中，是从由 ZnO、Nb₂O₅ 和 MnO 构成的组中选出的至少一种以上以合计或 1 种以 0.1 重量份以上 1.5 重量份以下来添加的组成。这样，发现可以满足 EIA 规格的 X7R 特性或 JIS 规格的 B 特性。这些特性是涉及介电瓷组合物的静电电容、乃至涉及电子部件的性能的温度特性的规格，有益于作为电子部件的广泛开展。

[0036] 从改善介电瓷组合物的静电电容的温度特性的观点考虑，更优选以合计为 0.2 重量份以上添加从由 ZnO、Nb₂O₅ 和 MnO 构成的组中选出至少一种以上，更优选为 1.2 重量份以下。

[0037] 本发明的介电瓷组合物例如可以使 25℃ 的介电率为 1000 以上。该上限并无特别限定，但通常为 4000 以下。另外，可以使 25℃ 的介电损耗降低至 5% 以下。

[0038] 优选在本发明的介电瓷组合物中实际上不含有 Pb 的氧化物。但是，微量的不可避免的杂质除外。

[0039] 在合适的实施方式中，介电瓷组合物具有含有合计为 4 ~ 10 重量份的 CuO 和 Bi₂O₃ 作为所述副成分的组成。这样，发现本发明的介电瓷组合物容易表现出压电性。从该压电性的观点考虑，在所述 3 种副成分中，最优选 CuO。

[0040] 将本发明的介电瓷用于压电陶瓷用途时，压电常数并无特别限制，但优选为 10 以上。在这样的用途中，介电率不需要像介质电容用途场合那样高。

[0041] 另外，从所述压电性的观点考虑，优选使 ZnO 的量为 0.1 重量份以下。从该观点考

虑,优选实际上不含有 ZnO(在这样的情形中,允许有不可避免的杂质)。

[0042] 另外,从所述压电性的观点考虑,优选使 MgO 的量为 0.1 重量份以下。从该观点考虑,优选实际上不含有 MgO(在这样的情形中,允许有不可避免的杂质)。

[0043] 另外,在合适的实施方式中,向介电瓷组合物中添加 0.02 重量份以上、0.2 重量份以下的 MnO。这样,可以进一步提高介电瓷组合物的压电性。从该压电性的提高的观点考虑,MnO 量优选为 0.05 重量份以上。另外,从压电性的提高的观点考虑,MnO 量优选为 0.15 重量份以下,更优选为 0.1 重量份以下。

[0044] 另外,在合适的实施方式中,向介电瓷组合物添加锂,锂换算成 Li_2CO_3 为 0.05 重量份以上、0.3 重量份以下。这样,可进一步提高介电瓷组合物的压电性。从提高压电性的观点考虑, Li_2CO_3 量优选为 0.2 重量份以下,更有选为 0.15 重量份以下。

[0045] 另外,在合适的实施方式中,介电瓷组合物中的 MnO 和 Li_2CO_3 换算添加量(合计值)为 0.05 重量份以上,0.6 重量份以下。这样,可以进一步提高介电瓷组合物的压电性。从该压电性的提高的观点考虑,两者的合计量优选为 0.1 重量份以上。另外,从提高压电性的观点考虑,两者的合计添加量优选为 0.3 重量份以下,更优选为 0.2 重量份以下。

[0046] 另外,本发明的电子部件具备所述介电瓷组合物。特别优选的是,该电子部件具备可低温烧成的、由 Ag、Cu 或 Ag-Pd 合金构成的导电膜。

[0047] 优选的是,所述组合物中实际上不含有玻璃成分。

[0048] 另外,作为各金属成分的原料,可以例示各金属的氧化物、硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐。

[0049] 在本发明中,所述各金属氧化物成分的比率是原料混合物的各金属的氧化物的换算值。原料混合物的各金属的氧化物的换算值根据各金属原料的混合比率而定。在本发明中,通过精密天平称量各金属原料的混合比率,基于该称量值算出所述换算值。

[0050] 作为本发明的对象的电子部件并无特别限制,可以例示出例如层叠陶瓷电容器、多层配线基板、介电体复合模块、层叠压电执行器。

[0051] 可以将本发明的介电瓷组合物与介电率 ϵ 为 150 以下的其他的低介电率的介电瓷组合物一体化。其他的构成介电体层的低温烧成陶瓷的组合系特别优选为以下组合。

[0052] $\text{BaO-TiO}_2\text{-ZnO}$

[0053] $\text{BaO-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$

[0054] $\text{BaO-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$

[0055] $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$

[0056] 制造本发明的介电瓷组合物时,优选的是,以规定比率混合各金属成分的原料,在 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧混合粉末,粉碎煅烧体,得到陶瓷粉末。并且,优选的是,混合陶瓷粉末与聚乙烯醇等适当的粘合剂,进行造粒,成型造粒粉末。在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下烧成该成型体,得到介电瓷组合物。

[0057] 图 1 表示可以应用本发明的电子部件的一个例子。本图示的部件是内置电容的多层配线基板。在多层配线基板 10 上,通过外装电极 3、钎料凸点 2 来搭载集成电路 1。多层配线基板 10 例如由如前所述的低介电率的陶瓷 4、由本发明的介电瓷组合物构成的高介电率的陶瓷 5、6 来构成。根据合适的设计,在纵横方向上形成内层电极 7 和孔导体 8,构成多层配线。在本部件 10 中,C1、C2、C3 都形成电容,可以分别用于规定的用途。

[0058] 实施例

[0059] 实验 A

[0060] 称量 BaCO_3 和 TiO_2 , 加入纯水, 用球磨机进行湿式混合并干燥。将得到的干燥物制成粉末状, 在大气中, 在 1100°C 下煅烧 2 小时, 进行湿式粉碎以制成 $1.0\ \mu\text{m}$ 左右的平均粒径, 得到钛酸钡煅烧粉末。

[0061] 接着, 如表 1、表 2 所示的各组成, 根据需要, 称量 Bi_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 MgO 各粉末, 添加于钛酸钡粉末。用球磨机进行 15 小时的湿式混合, 并干燥, 加入适当量的聚乙烯醇, 进行造粒, 用大约 $1\ \text{吨}/\text{cm}^2$ 的压力成型该造粒物, 得到直径 12mm、厚度 1.0mm 的圆板状成型体。在大气中, 以表 1、表 2 所示的温度, 正式烧成得到的成型体, 制作成各例子的介电瓷试样。

[0062] 测定各介电瓷试样的体积密度、介电率 (ϵ)、介电损耗, 将结果示于表 1、表 2 中。测定方法如下。

[0063] 体积密度 : 阿基米德法

[0064] 介电率和介电损耗 : LCR 测量仪 (1kHz, 1V)

[0065]

表 1

试样 No.	主成分 BaTiO ₃	第 1 副成分 (重量份)				第 1 副成分 (重量份)	Bi ₂ O ₃ : MeO 摩尔比	正式烧成温度 ℃	体积密度 (g/cm ³)	介电率 ε	介电损耗 (%)
		Bi ₂ O ₃	CuO	ZnO	MgO						
A1	100	2.6	0.4			3.0	1:1	900	5.50	680	7.1
A2	100	2.6	0.4			3.0	1:1	950	5.56	869	6.8
A3	100	2.6	0.4			3.0	1:1	1000	5.60	921	6.1
A4	100	3.4	0.6			4.0	1:1	900	5.63	1032	3.6
A5	100	3.4	0.6			4.0	1:1	950	5.86	1058	3.2
A6	100	3.4	0.6			4.0	1:1	1000	5.99	1185	3.8
A7	100	5.1	0.9			6.0	1:1	850	未烧结		
A8	100	5.1	0.9			6.0	1:1	900	5.85	1121	2.9
A9	100	5.1	0.9			6.0	1:1	950	5.90	1344	3.1
A10	100	5.1	0.9			6.0	1:1	1000	5.92	1405	3.9
A11	100	5.1	0.9			6.0	1:1	1050	5.96	1931	6.2
A12	100	8.5	1.5			10.0	1:1	900	5.93	1145	3.4

[0066]

表 2

试样 No.	主成分 BaTiO ₃	第 1 副成分 (重量份)				第 1 副成分 (重量份)	Bi ₂ O ₃ : MeO 摩尔比	正式烧成温 度℃	体积密度 (g/cm ³)	介电率 ϵ	介电损耗 (%)
		Bi ₂ O ₃	CuO	ZnO	MgO						
A13	100	8.5	1.5			10.0	1:1	950	5.95	1082	2.9
A14	100	8.5	1.5			10.0	1:1	1000	5.91	1016	3.6
A15	100	10.2	1.8			12.0	1:1	900	5.88	931	7.6
A16	100	4.3		0.7		5.0	1:1	950	5.56	1135	1.9
A17	100	4.3		0.7		5.0	1:1	1000	5.73	1451	2.6
A18	100	8.5		1.5		10.0	1:1	950	5.72	1325	3.6
A19	100	8.5		1.5		10.0	1:1	1000	5.83	1214	3.2
A20	100	4.6			0.4	5.0	1:1	950	5.46	1089	2.1
A21	100	4.6			0.4	5.0	1:1	1000	5.63	1023	3.8
A22	100	9.2			0.8	10.0	1:1	950	5.59	1136	4.9
A23	100	9.2			0.8	10.0	1:1	1000	5.66	1212	4.2

[0067] 在试样 A1、A2、A3 中,第 1 副成分的合计量为 3.0 重量份,介电率低,介电损耗大。在 A4、A5、A6 中,使第 1 副成分的合计量为 4.0 重量份,介电率高,介电损耗降低。在 A7 中,

使烧结温度降低至 850℃,但未烧结。在 A8 ~ A10 中,第 1 副成分的合计量为 6.0 重量份,介电率进一步提高,介电损耗也低。在 A11 中,烧成温度为 1050℃,介电率进一步提高。但是,介电损耗有些劣化。在 A12、A13、A14 中,第 1 副成分的合计量为 10.0 重量份,介电率高,介电损耗低。

[0068] 在试样 A15,第 1 副成分的合计量为 12.0 重量份,介电率降低,介电损耗也劣化。在 A16 ~ 19 中,使用 ZnO 来代替 CuO,介电率高,介电损耗低。在 A20 ~ 23 中,使用 MgO 来代替 CuO,可提高介电率,降低介电损耗。但是,更优选 CuO、ZnO。

[0069] 实验 B

[0070] 与实验 A 同样操作,制作出表 3 所示的各组成的陶瓷,评价表 3 所示的各特性。但是,第 1 副成分的合计量和第 1 副成分中的氧化铍与其他的氧化物 MeO 的组合比率如表 3 所示进行变更。

[0071]

表 3

试样 No.	主成分 BaTiO ₃	第 1 副成分 (重量份)				第 1 副成分 (重量份)	Bi ₂ O ₃ : MeO 摩尔比	正式烧成温度 ℃	体积密度 (g/cm ³)	介电率 ε	介电损耗 (%)
		Bi ₂ O ₃	CuO	ZnO	MgO						
B1	100	4.5	1.5			6.0	1.0:2.0	920	5.30	778	10.1
B2	100	4.8	1.2			6.0	1.0:1.5	920	5.77	1036	4.9
B3	100	5.5	0.5			6.0	2.0:1.0	920	5.84	1164	4.2
B4	100	5.8	0.2			6.0	5.0:1.0	920	5.48	1032	4.4
B5	100	5.9	0.1			6.0	7.0:1.0	920	5.21	430	12.1
B6	100	6.0				6.0		980		未烧结	
B7	100	4.4		1.6		6.0	1.0:2.0	980		未烧结	
B8	100	4.8		1.2		6.0	1.0:1.5	960	5.57	1221	3.6
B9	100	5.1		0.9		6.0	2.0:1.0	960	5.81	1542	3.9
B10	100	5.5		0.5		6.0	5.0:1.0	960	5.51	1158	4.1
B11	100	5.8		0.2		6.0	7.0:1.0	980		未烧结	
B12	100	5.1			0.9	6.0	1.0:2.0	980		未烧结	
B13	100	5.3			0.7	6.0	1.0:1.5	980	5.41	1431	2.2
B14	100	5.8			0.2	6.0	2.0:1.0	980	5.77	1551	2.8
B15	100	5.9			0.1	6.0	5.0:1.0	980	5.38	1031	3.8

[0072] 在试样 B2 ~ 5、B8 ~ 10、B13 ~ 15 中,从由 CuO、ZnO 和 MgO 构成的组中选出的至少一种合计量 (MeO) 与 Bi₂O₃ 的摩尔比为 1.5:1.0 ~ 1.0:5.0 的范围,特别是各特性优异。

[0073] 实验 C

[0074] 与实验 A 同样操作, 制作出表 4、5 所示的各组成的陶瓷, 评价表 4 所示的各特性。其中, 用表 4、5 所示的其他成分取代 BaTiO_3 的一部分来作为主成分。

[0075]

表 4

试样 No.	主成分 (摩尔%)					第 1 副成分 (重量 份)		第 1 副成分合 计 (重量份)	正式烧 成温度 ℃	体积密度 (g/cm ³)	介电 率 ε	介电损耗 (%)
	BaTiO ₃	SrTiO ₃	CaTiO ₃	MgTiO ₃	BaZrO ₃	Bi ₂ O ₃	CuO					
C1	90	10				4.3	0.7	5.0	980	5.81	2263	3.1
C2	80	10				5.1	0.9	6.0	940	5.89	2152	3.3
C3	70	20				4.3	0.7	5.0	980	5.85	2981	3.3
C4	90	20				5.1	0.9	6.0	940	5.87	2889	2.9
C5	80	30				4.3	0.7	5.0	980	5.87	3851	3.4
C6	70	30				5.1	0.9	6.0	940	5.81	3621	3.9
C7	99		1			4.3	0.7	5.0	980	5.79	1522	1.3
C8	99		1			5.1	0.9	6.0	940	5.77	1515	1.4
C9	98		2			4.3	0.7	5.0	980	5.65	1321	1.5
C10	98		2			5.1	0.9	6.0	940	5.71	1301	1.3
C11	95		5			4.3	0.7	5.0	980	5.88	1288	1.3
C12	95		5			5.1	0.9	6.0	940	5.99	1311	1.2

[0076]

表 5

试样 No.	主成分 (摩尔%)					第 1 副成分 (重量 份)		第 1 副成分合计 (重量份)	正式烧成 温度℃	体积密度 (g/cm ³)	介电率 ϵ	介电损 耗 (%)
	BaTiO ₃	SrTiO ₃	CaTiO ₃	MgTiO ₃	BaZrO ₃	Bi ₂ O ₃	CuO					
C13	99			1		4.3	0.7	5.0	980	5.87	1941	2.0
C14	99			1		5.1	0.9	6.0	940	5.98	1534	1.9
C15	98			2		4.3	0.7	5.0	980	5.86	2037	1.9
C16	98			2		5.1	0.9	6.0	940	5.85	1621	1.8
C17	95			5		4.3	0.7	5.0	980	5.71	2213	2.1
C18	95			5		5.1	0.9	6.0	940	5.73	1910	2.2
C19	90				10	4.3	0.7	5.0	980	5.41	1856	3.6
C20	90				10	5.1	0.9	6.0	940	5.89	1648	4.1
C21	80				20	4.3	0.7	5.0	980	5.92	2431	4.6
C22	80				20	5.1	0.9	6.0	940	5.77	2251	3.9
C23	70				30	4.3	0.7	5.0	980	5.61	3982	4.4
C24	70				30	5.1	0.9	6.0	940	5.66	3880	3.9

[0077] 该结果,在试样 C1 ~ C24 中,根据本发明,添加规定量的第 1 副成分,从而实现低温烧成,并提高陶瓷的介电率,降低介电损耗。

[0078] 实验 D

[0079] 与实验 A 同样操作,制作出表 6 所示的各组成的陶瓷,评价表 6、7 所示的各特性。但是,第 1 副成分的合计量固定于 5.0 或 6.0 重量份,分别以表 6 所示的量添加第 2 副成分。

[0080] 陶瓷的静电电容如以下所述测定。另外,表 7 表示各指定温度范围的静电电容的最高值和最低值的差。另外,“X7R”、“B”分别表示 EIA 规格的 X7R 特性以及 JIS 规格的 B 特性的满足的有无。“○”表示满足规格,“×”表示不满足规格。

[0081]

表 6

试样 No.	主成分	第 1 副成分 (重量份)			第 1 副成分 合计	第 2 副成分 (重量份)			第 2 副成分合 计	正式烧成 温度 ℃	体积密 度 g/cm ³	介电率 ε	介电损 耗 (%)
		Bi ₂ O ₃	CuO	ZnO	重量份	ZnO	Nb ₂ O ₅	MnO					
D1	100	4.3	0.7	0.2	5.2	0.2			0.2	960	5.55	1581	1.3
D2	100	4.3	0.7	0.5	5.5	0.5			0.5	960	5.89	1989	1.1
D3	100	4.3	0.7	0.8	5.8	0.8			0.8	960	5.85	1972	1.3
D4	100	4.3	0.7	1	6.0	1			1.0	960	5.87	1921	0.9
D5	100	4.3	0.7	1.2	6.2	1.2			1.2	960	5.79	1968	1
D6	100	4.3	0.7		5.0		0.2		0.2	960	5.68	1522	2.8
D7	100	4.3	0.7	0.4	5.4	0.4		0.1	0.5	960	5.96	1301	0.7
D8	100	4.3	0.7	0.2	5.2	0.2		0.3	0.5	960	5.88	1288	0.6
D9	100	5.1	0.9	0.2	6.2	0.2			0.2	930	5.99	2521	0.7
D10	100	5.1	0.9	0.5	6.5	0.5			0.5	930	5.87	2640	0.9
D11	100	5.1	0.9	0.8	6.8	0.8			0.8	930	5.98	2621	1
D12	100	5.1	0.9	1	7.0	1			1.0	930	5.86	2699	0.8
D13	100	5.1	0.9	1.2	7.2	1.2			1.2	930	5.85	2683	0.7
D14	100	5.1	0.9		6.0		0.2		0.2	930	5.73	1836	2.9
D15	100	5.1	0.9		6.0		0.5		0.5	930	5.41	1856	2.1
D16	100	5.1	0.9	0.2	6.2	0.2		0.3	0.5	930	5.87	1698	0.5

[0082]
[0083]

表 7

试样 No.	静电电容的温度变化率 (%)					
	ΔC (-55°C/25°C)	ΔC (125°C/25°C)	X7R	ΔC (-25°C/20°C)	ΔC (85°C/20°C)	B
D1	-22.0	+0.02	×	-9.3	+6.2	○
D2	-14.3	-6.8	○	-8.5	-1.3	○
D3	-13.9	-7.9	○	-8.2	-2.8	○
D4	-13.3	-12.5	○	-8.4	-4.5	○
D5	-14.1	-14.3	○	-7.7	-5.8	○
D6	-14.7	+10.8	○	-8.9	+9.9	○
D7	-14.3	+20.6	×	-6.9	+9.5	○
D8	-14.4	+14.3	○	-7.1	+5.1	○
D9	-20.8	-2.8	×	-7.5	+0.1	○
D10	-13.2	-4.1	○	-3.9	-4.8	○
D11	-12.6	-10.9	○	-0.2	-4.4	○
D12	-9.6	-13.9	○	+0.6	-5.8	○
D13	-8.3	-14.8	○	+0.9	-8.7	○
D14	-20.9	+25.2	×	-8.6	+9.7	○
D15	-13.2	+1.8	○	-7.2	+7.9	○
D16	-13.8	+13.1	○	-8.9	+5.9	○

[0084] 在试样 D1 ~ D16 中, 都能低温烧成, 陶瓷的介电率高, 而且可以显著降低陶瓷的介电损耗。除此之外, 可知能降低陶瓷的静电电容的温度变化率, 满足 EIA 规格的 X7R 特性、JIS 规格的 B 特性。

[0085] 实验 E-A

[0086] 与实验 A 同样操作, 制作出表 8 各例所示的组成的陶瓷。但是, 压电性测定样本制作成烧结后的尺寸为长 12mm、宽 3mm、厚 1mm。对各例子的陶瓷, 测定体积密度、介电率 (ϵ)、介电损耗, 结果示于表 8 中。同时, 对可否进行极化处理进行调查。极化条件在 70°C 的硅油中施加 15 分钟的 2 ~ 2.5/kV/mm 的电场来进行。

[0087]

表 8

	主成分	副成分 (重量份)		副成分合计	Bi ₂ O ₃ : CuO 摩尔比	正式烧成温度 °C	密度 (g/cm ³)	介电率 ϵ	介电损耗 $\tan\delta$	极化处理
	BaTiO ₃	Bi ₂ O ₃	CuO	重量份					(%)	
E1	100	2.6	0.4	3.0	1:1	900	5.50	680	7.1	×
E2	100	2.6	0.4	3.0	1:1	950	5.56	869	6.8	×
E3	100	3.4	0.6	4.0	1:1	900	5.63	1032	3.6	○
E4	100	3.4	0.6	4.0	1:1	950	5.86	1058	3.2	○
E5	100	5.1	0.9	6.0	1:1	850	未烧结			
E6	100	5.1	0.9	6.0	1:1	900	5.85	1121	2.9	○
E7	100	5.1	0.9	6.0	1:1	950	5.90	1344	3.1	○
E8	100	5.1	0.9	6.0	1:1	1000	5.92	1405	3.9	○
E9	100	5.1	0.9	6.0	1:1	1050	5.96	1931	6.2	×
E10	100	8.5	1.5	10.0	1:1	950	5.95	1082	2.9	○
E11	100	10.2	1.8	12.0	1:1	900	5.88	984	7.6	×

[0088] 在试样 E5 中, 由于烧成温度低至 850℃, 因此未烧结。在试样 E9 中, 烧成温度是 1050℃, 介电率高, 不能分解处理。这样, 钛酸钡系陶瓷组合物, 是在 1000℃ 以下的低温区域

的烧结体,介电率高、可极化处理的致密的介电瓷由本发明初次提供。

[0089] 实验 E-B

[0090] 与实验 A 同样操作,制作出表 9、10、11 的各例子所示的组成的介电瓷。其中,在实验 E12 ~ 29 中,以表 9、10 所示的量添加 MnO。另外,在实验 E30 ~ 41 中,以表 11 所示的量添加 Li_2CO_3 。各特性按如下所述测定。

[0091] 密度、介电率、介电损耗:以实验 A 为准。

[0092] 电气机械耦合常数 k_{31} ,压电常数 d_{31} ,机械的质量系数 Q_m :共振-反共振法

[0093]

表 9

	主成分	副成分 (重量份)		Bi ₂ O ₃ :CuO 摩尔比	MnO 重量 份	正式烧 成温度 ℃	密度 (g/cm ³)	介电率 ε	介电损耗 tanδ (%)	电气机械耦 合系数(k ₃₁) (%)	压电常数 (d ₃₁) (10 ⁻¹² m/V)	机械质量计 数 (Q _m)
		Bi ₂ O ₃	CuO									
E6	100	5.1	0.9	1:1		900	5.85	1121	2.9	2.8	8.7	195
E7	100	5.1	0.9	1:1		950	5.90	1344	3.1	3.7	13.0	85
E8	100	5.1	0.9	1:1		1000	5.92	1405	3.9	5.2	17.8	44
E12	100	5.1	0.9	1:1	0.02	900	5.88	911	1.5	4.0	10.1	298
E13	100	5.1	0.9	1:1	0.02	920	5.86	920	3.5	3.1	17.7	232
E14	100	5.1	0.9	1:1	0.02	940	5.92	921	2.5	2.8	16.9	298
E15	100	4.3	0.7	1:1	0.02	960	5.91	937	3.5	3.4	18.3	201
E16	100	4.3	0.7	1:1	0.02	980	5.91	984	2.5	2.8	16.9	279
E17	100	4.3	0.7	1:1	0.02	1000	5.94	921	3.1	4.8	16.4	298
E18	100	5.1	0.9	1:1	0.1	900	5.89	1398	3.7	5.6	18.9	131
E19	100	5.1	0.9	1:1	0.1	920	5.87	1395	3.2	6.9	19.7	109
E20	100	5.1	0.9	1:1	0.1	940	5.88	1336	3.1	7.6	18.0	136

[0094]

表 10

	主成分	副成分 (重量份)		Bi ₂ O ₃ :CuO 摩尔比	MnO 重量 份	正式烧 成温度 ℃	密度 (g/cm ³)	介电率 ε	介电损耗 tanδ (%)	电气机械 耦合系数 (k ₃₁) (%)	压电常数 (d ₃₁) (10 ⁻¹² m/V)	机械质量 计数 (Qm)
		Bi ₂ O ₃	CuO									
E21	100	4.3	0.7	1:1	0.1	960	5.93	1304	3.9	7.8	19.1	117
E22	100	4.3	0.7	1:1	0.1	980	5.94	1273	3.6	8.1	19.6	102
E23	100	4.3	0.7	1:1	0.1	1000	5.93	1116	3.1	8.2	19.2	102
E24	100	5.1	0.9	1:1	0.15	900	5.97	1430	5.7	3.6	8.9	71
E25	100	5.1	0.9	1:1	0.2	900	5.99	1552	6.2	2.9	10.1	70
E26	100	5.1	0.9	1:1	0.15	940	5.97	1496	5.1	3.6	8.4	70
E27	100	5.1	0.9	1:1	0.2	940	5.98	1430	6.9	2.8	9.4	61
E28	100	5.1	0.9	1:1	0.15	1000	5.94	1304	5.6	4.1	9.7	40
E29	100	5.1	0.9	1:1	0.2	1000	5.93	1336	6.1	3.2	10.1	49

[0095]

表 11

	主成分	副成分(重量份)		$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{CuO}$ 摩尔比	Li_2CO_3 重量份	正式烧成温度 $^{\circ}\text{C}$	密度 (g/cm^3)	介电率 ε	介电损耗 $\tan\delta$ (%)	电气机械耦合系数(k_{31}) (%)	压电常数 (d_{31}) (10^{-12}m/V)	机械质量 计数(Q_m)
		Bi_2O_3	CuO									
E30	100	5.1	0.9	1:1	0.05	900	5.98	890	0.6	8.1	16.9	279
E31	100	5.1	0.9	1:1	0.1	900	5.98	838	0.6	12.1	24.8	216
E32	100	5.1	0.9	1:1	0.05	940	5.99	822	1.5	13.6	25.7	201
E33	100	4.3	0.7	1:1	0.1	940	5.95	835	1.6	14.4	27.7	174
E34	100	4.3	0.7	1:1	0.05	1000	5.94	869	1.8	14.0	29.7	151
E35	100	4.3	0.7	1:1	0.1	1000	5.99	834	1.5	14.6	30.0	169
E36	100	5.1	0.9	1:1	0.2	900	5.91	1203	6.6	6.2	17.2	272
E37	100	5.1	0.9	1:1	0.3	900	5.96	1029	7.8	4.7	11.6	333
E38	100	5.1	0.9	1:1	0.2	940	5.95	1136	6.5	7.3	19.0	373
E39	100	4.3	0.7	1:1	0.3	940	5.97	1148	7.6	7.1	18.9	369
E40	100	4.3	0.7	1:1	0.2	1000	5.96	1183	6.8	8.0	21.0	358
E41	100	4.3	0.7	1:1	0.3	1000	5.99	1148	7.5	7.2	19.3	302

[0096] 由表9、10、11可知,本发明的介电瓷在900~1000 $^{\circ}\text{C}$ 这样的低温区域下烧成,显示出比较高的介电率,得到致密的陶瓷。此外,作为在1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下的烧成所得到的无铅陶瓷,

得到此前没有的、高压电常数。

[0097] 从试样 E12 ~ E29 来看,使 MnO 的比率为 0.1 重量份以下,可进一步提高高压电常数。

[0098] 另外,根据试样 E30 ~ 41,通过使 Li_2CO_3 的比率为 0.05 ~ 0.10 重量份,可进一步提高高压电常数。

[0099] 说明了本发明的特定的实施方式,但本发明并不限于这些特定的实施方式,在不脱离权利要求的范围内,可以进行各种变更或改变来实施。

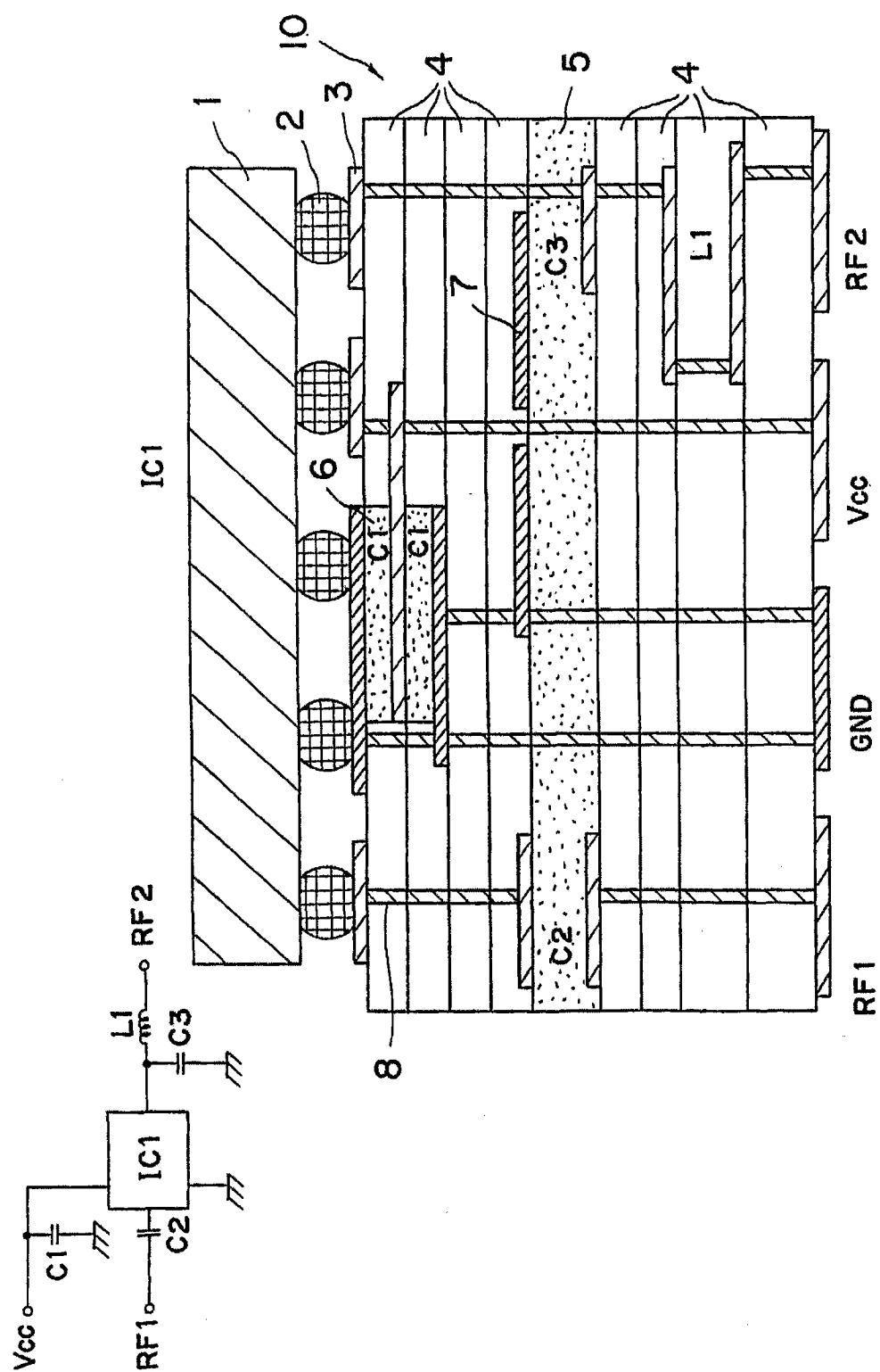


图 1