



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101765894 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200780100036.5

(22) 申请日 2007.11.29

(30) 优先权数据

2007-195905 2007.07.27 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.01.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/073094 2007.11.29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/016775 JA 2009.02.05

(73) 专利权人 京瓷株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 山崎洋一 大铃英之 藤冈芳博

福田大辅

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

H01G 4/12 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1569738 A, 2005.01.26,

JP 2006-237237 A, 2006.09.07,

CN 1930102 A, 2007.03.14,

JP 2005-281066 A, 2005.10.13,

JP 2006-156450 A, 2006.06.15,

审查员 王雪婷

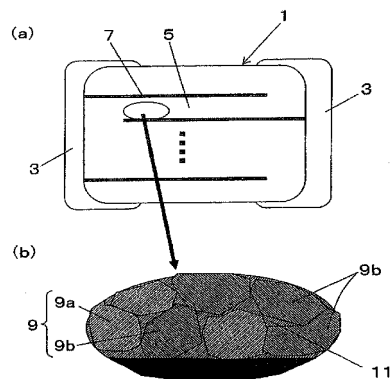
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

(54) 发明名称

叠层陶瓷电容器

(57) 摘要

本发明提供一种叠层陶瓷电容器,构成电介质瓷器的晶体由第一晶体组和第二晶体组构成,所述第一晶体组由钙浓度为 0.2 原子%以下的晶体粒子构成,所述第二晶体组由钙浓度为 0.4 原子%以上的晶体粒子构成,包含于构成第一晶体组的晶体粒子的中央部中的镁、第一稀土类元素与包含于表层部中的各浓度比大于构成第二晶体组的晶体粒子的相同浓度比,并且在研磨了电介质瓷器表面时的研磨面中,在将构成所述第一晶体组的晶体粒子的面积设为 a ,将构成所述第二晶体组的晶体粒子的面积设为 b 时, $b/(a+b)$ 为 $0.5 \sim 0.8$ 。



1. 一种叠层陶瓷电容器,是将电介质层和内部电极层交互地层叠而形成的叠层陶瓷电容器,所述电介质层由以钛酸钡作为主成分的、含有钙、镁、钒、锰、由钇或铈构成的第一稀土类元素、和由铽或镱构成的第二稀土类元素的电介质瓷器制成,其特征在于,

构成所述电介质瓷器的晶体由第一晶体组和第二晶体组构成,所述第一晶体组由以所述钛酸钡作为主成分、所述钙的浓度为 0.2 原子%以下的晶体粒子构成,所述第二晶体组由以所述钛酸钡作为主成分、所述钙的浓度为 0.4 原子%以上的晶体粒子构成,

所述第一晶体组及所述第二晶体组的各晶体粒子还含有所述镁、所述钒、所述锰、所述第一稀土类元素及所述第二稀土类元素,并且

构成所述第一晶体组的晶体粒子的表层部中所含的所述镁及所述第一稀土类元素的各浓度 (C1)、与构成所述第一晶体组的晶体粒子的中央部中所含的所述镁及所述第一稀土类元素的各浓度 (C2) 的比 (C2/C1) 分别大于构成所述第二晶体组的晶体粒子的表层部中所含的所述镁及所述第一稀土类元素的各浓度 (C3)、与构成所述第二晶体组的晶体粒子的中央部中所含的所述镁及所述第一稀土类元素的各浓度 (C4) 的比 (C4/C3),

而且在研磨所述电介质瓷器时的研磨面中,在将构成所述第一晶体组的晶体粒子所占的面积设为 a,将构成所述第二晶体组的晶体粒子所占的面积设为 b 时, $b/(a+b)$ 为 0.5 ~ 0.8。

2. 根据权利要求 1 所述的叠层陶瓷电容器,其特征在于,所述第一稀土类元素为钇,并且所述第二稀土类元素为铽。

3. 根据权利要求 1 所述的叠层陶瓷电容器,其特征在于,构成所述第一晶体组的晶体粒子的平均晶体粒径大于构成所述第二晶体组的晶体粒子的平均晶体粒径。

4. 根据权利要求 1 所述的叠层陶瓷电容器,其特征在于,所述电介质瓷器的构成所述第一晶体组的晶体粒子的平均晶体粒径大于构成所述第二晶体组的晶体粒子的平均晶体粒径,并且相对于构成所述钛酸钡的钛 100 摩尔,含有以 MgO 换算为 0.3 ~ 1.5 摩尔的所述镁、含有以 RE_2O_3 换算为 0.3 ~ 1.5 摩尔的所述第一稀土类元素 (RE)、含有以 RE_2O_3 换算为 0.1 ~ 0.3 摩尔的第二稀土类元素 (RE)、含有以 MnO 换算为 0.07 ~ 0.5 摩尔的所述锰、含有以 V_2O_5 换算为 0.1 ~ 0.4 摩尔的所述钒。

叠层陶瓷电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种叠层陶瓷电容器,特别涉及电介质层由以钙浓度不同的钛酸钡作为主成分的晶体粒子构成的、小型高容量的叠层陶瓷电容器。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着移动电话等移动机器的普及、作为个人电脑等的主要部件的半导体元件的高速化及高频化,对于搭载于此种电子机器中的叠层陶瓷电容器,为了满足作为旁通电容器的特性,小型、高容量化的要求不断提高。由此,构成叠层陶瓷电容器的电介质层实现了薄层化和层叠数的增加。

[0003] 例如,专利文献1中记载,作为构成电介质瓷器的电介质粉末,混合使用将A点位的一部分用Ca置换了的钛酸钡粉末(BCT粉末)、和不含有Ca的钛酸钡粉末(BT粉末)。通过像这样复合地使用2种电介质粉末,就可以将煅烧后的电介质层制成由都是钛酸钡为主成分的、Ca浓度为0.2原子%以下的晶体粒子、和Ca浓度为0.4原子%以上的晶体粒子的复合粒子构成的材料,另外,可以得到将电介质层的厚度薄层化到 $2\mu\text{m}$ 的叠层陶瓷电容器。

[0004] 但是,使用了专利文献1中所公开的由复合粒子构成的电介质层的叠层陶瓷电容器具有如下的问题,即,在高温负载寿命的评价中绝缘电阻随着高温放置的时间推移逐渐地降低。

[0005] 此外,在制造上述的叠层陶瓷电容器时,以约 1200°C 的温度在还原气氛中正式煅烧后不久的电容器主体(外部电极形成前)的电介质层被还原,不具有实用的绝缘电阻,相对介电常数也很低。

[0006] 由此,正式煅烧后的电容器主体通常需要在比正式煅烧的条件更低的温度下并且在更高的氧浓度的气氛中实施再氧化处理。该再氧化处理由于花费与煅烧工序相同程度的工夫和时间及经费,因此成为导致制造成本升高的原因。

[0007] 专利文献1:日本特开2006-156450号公报

发明内容

[0008] 本发明所要解决的问题在于,提供一种叠层陶瓷电容器,其可以抑制高温负载试验中的伴随着时间变化的绝缘电阻的降低,并且在正式煅烧后也具有高绝缘电阻。

[0009] 本发明的叠层陶瓷电容器是将电介质层和内部电极层交互地层叠而形成的,上述电介质层由以钛酸钡作为主成分的、含有钙、镁、钒、锰、由钇或铈构成的第一稀土类元素、由铽或镱构成的第二稀土类元素的电介质瓷器制成。构成上述电介质瓷器的晶体由第一晶体组和第二晶体组构成,上述第一晶体组由以上述钛酸钡作为主成分、上述钙的浓度为0.2原子%以下的晶体粒子构成,上述第二晶体组由以上述钛酸钡作为主成分、上述钙的浓度为0.4原子%以上的晶体粒子构成。上述第一晶体组及上述第二晶体组的各晶体粒子还含有上述镁、上述钒、上述锰、上述第一稀土类元素及上述第二稀土类元素。构成上述第一晶

体组的晶体粒子的表层部中所含的上述镁及上述第一稀土类元素的各浓度 (C1)、与构成上述第一晶体组的晶体粒子的中央部中所含的上述镁及上述第一稀土类元素的各浓度 (C2) 的比 (C2/C1) 分别大于构成上述第二晶体组的晶体粒子的表层部中所含的上述镁及上述第一稀土类元素的各浓度 (C3)、与构成上述第二晶体组的晶体粒子的中央部中所含的上述镁及上述第一稀土类元素的各浓度 (C4) 的比 (C4/C3)。在研磨了上述电介质瓷器时的研磨面中, 在将构成上述第一晶体组的晶体粒子所占的面积设为 a , 将构成上述第二晶体组的晶体粒子所占的面积设为 b 时, $b/(a+b)$ 为 $0.5 \sim 0.8$ 。

[0010] 根据本发明, 使构成叠层陶瓷电容器的电介质层中含有钒, 使以钛酸钡作为主成分、钙浓度 (以下称作 Ca 浓度) 为 0.2 原子%以下的晶体粒子 (以下称作第一晶体组的晶体粒子); 与以钛酸钡作为主成分、Ca 浓度为 0.4 原子%以下的晶体粒子 (以下称作第二晶体组的晶体粒子) 以规定的比例共存。此外, 使构成第一晶体组的晶体粒子的表层部及中央部中所含的镁、第一稀土类元素的各浓度比大于构成第二晶体组的晶体粒子的相同浓度比。即, 使 (C2/C1) 分别大于 (C4/C3), 其中, (C2/C1) 是构成第一晶体组的晶体粒子的中央部中所含的镁及第一稀土类元素的各浓度 (C2) 与构成第一晶体组的晶体粒子的表层部中所含的镁及第一稀土类元素的各浓度 (C1) 的比, (C4/C3) 是构成第二晶体组的晶体粒子的中央部中所含的镁及第一稀土类元素的各浓度 (C4) 与构成第二晶体组的晶体粒子的表层部中所含的镁及第一稀土类元素的各浓度 (C3) 的比。此外, 使上述 $b/(a+b)$ 满足 $0.5 \sim 0.8$ 。这样, 就可以得到如下的叠层陶瓷电容器, 即, 使由第一晶体组的晶体粒子和第二晶体组的晶体粒子构成的电介质层的绝缘电阻在正式煅烧后也为高绝缘性, 并且高温负载试验中的伴随着时间变化的绝缘电阻的降低小。

附图说明

[0011] 图 1(a) 是表示本发明的叠层陶瓷电容器的一例的概略剖面图, (b) 是电介质层的放大图, 是表示晶体粒子及晶界相的示意图。

[0012] 图 2(a) 是针对构成本发明的叠层陶瓷电容器的电介质层的第一晶体组的晶体粒子表示 Mg 及 Y 的浓度分布的一例的曲线图, (b) 是针对构成本发明的叠层陶瓷电容器的电介质层的第二晶体组的晶体粒子表示 Mg 及 Y 的浓度分布的一例的曲线图。

[0013] 图 3(a) ~ (c-2) 是表示本发明的叠层陶瓷电容器的制法的工序图。

具体实施方式

[0014] 对于本发明的叠层陶瓷电容器, 以图 1 的概略剖面图为基础进行详细说明。图 (1a) 是表示本发明的叠层陶瓷电容器的一例的概略剖面图, 图 (1b) 是电介质层的放大图, 是表示晶体粒子及晶界相的示意图。

[0015] 本发明的叠层陶瓷电容器如图 (1a) 所示, 在电容器主体 1 的两个端部形成外部电极 3。该外部电极 3 例如是将 Cu 或 Cu 与 Ni 的合金膏剂烘焙而形成的。

[0016] 电容器主体 1 是将由电介质瓷器构成的多个电介质层 5、多个内部电极层 7 交互地层叠而构成的。而且, 虽然在图 1(a) 中, 将电介质层 5 和内部电极层 7 的层叠状态简单地表示, 然而本发明的叠层陶瓷电容器是电介质层 5 和内部电极层 7 达到数百层的叠层体。

[0017] 对于内部电极层 7, 从即使高层叠化也可以抑制制造成本的方面出发, 例如优选为

镍 (Ni) 或铜 (Cu) 等贱金属。特别是从实现与电介质层 5 的同时煅烧的方面出发,更优选为镍 (Ni)。

[0018] 电介质层 5 如图 1(b) 所示,由晶体粒子 9、晶界相 11 构成。所谓晶界相 11,是镁、稀土类元素、锰及钒等添加成分、或由玻璃等烧结助剂引起的非晶体、或其他的晶体相,是利用与作为主成分的钛酸钡的液相烧结形成的。电介质层 5 的厚度优选为 $3\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以下。这样,就能够将叠层陶瓷电容器小型高容量化。而且,如果电介质层 5 的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上,则可以减小静电容量的波动,另外可以使容量温度特性稳定化。

[0019] 晶体粒子 9 中含有由以钛酸钡作为主成分、Ca 浓度为 0.2 原子%以下的晶体粒子 9a 构成的第一晶体组,和 Ca 浓度为 0.4 原子%以上的晶体粒子 9b 第二晶体组。

[0020] 其中,对于第二晶体组的 Ca 浓度为 0.4 原子%以上的晶体粒子 9b,特别优选具有 0.5 ~ 2.5 原子%的 Ca 浓度。如果 Ca 浓度为该范围,则可以使 Ca 向钛酸钡中的固溶充分,另外,可以使未固溶而残存于晶界等中的 Ca 化合物减少,因此相对介电常数的 AC 电场依赖性变大,可以实现高介电常数化。而且,第一晶体组的晶体粒子 9a 包含 Ca 浓度为零的。

[0021] 对于晶体粒子 9 中的 Ca 浓度,首先,研磨构成叠层陶瓷电容器的电介质层 5 的截面。作为研磨条件,例如在利用研磨机粗研磨后,对试样的中央部进行离子铣削,直至开设出孔。然后,对存在于进行了离子铣削的研磨面上的约 30 个晶体粒子 9,使用附设有元素分析机器的透射型电子显微镜进行元素分析。此时电子射线的光斑尺寸设为 5nm,所分析的部位是在从晶体粒子 9 的晶界附近朝向中心画出的直线上距离晶界大致等间隔地设 4 ~ 5 点,将这些分析后的值的平均值设为 Ca 浓度。该情况下,将由晶体粒子 9 的各测定点检测出的 Ba、Ti、Ca、V、Mg、稀土类元素及 Mn 的总量设为 100%,求出此时的 Ca 的浓度。

[0022] 所选择的晶体粒子 9 采用如下的晶体粒子 9,即,根据其轮廓利用图像处理求出各粒子的面积,算出置换为具有相同面积的圆时的直径,所求出的晶体粒子的直径处于利用后述的方法求出的平均晶体粒径的 $\pm 30\%$ 的范围中。

[0023] 而且,晶体粒子 9 的中心为该晶体粒子 9 的内切圆的中心,另外,所谓晶体粒子的晶界附近是该晶体粒子 9 的从晶界到 5nm 内侧的区域。此外,晶体粒子 9 的内切圆是由透射电子显微镜照出的图像输入计算机中,在该画面上对晶体粒子 9 描绘内切圆,确定晶体粒子 9 的中心。上述内切圆是由晶体粒子 9 包围的最大的内切圆。

[0024] 构成电介质层 5 的电介质瓷器及晶体粒子 9 以钛酸钡作为主成分,除了镁、锰、钒以外,还包含由钪或铪构成的第一稀土类元素、由铽或镱构成的第二稀土类元素。它们的含量处于如下的范围十分重要,即,在将钛酸钡设为 100 摩尔时,镁以 MgO 换算为 0.2 ~ 1.8 摩尔,第一稀土类元素 (RE) 以 RE_2O_3 换算为 0.2 ~ 1.5 摩尔,第二稀土类元素 (RE) 以 RE_2O_3 换算为 0.1 ~ 0.7 摩尔,锰以 MnO 换算为 0.07 ~ 0.5 摩尔,钒以 V_2O_5 换算为 0.05 ~ 0.5 摩尔。特别优选的是,在将钛酸钡设为 100 摩尔时,镁以 MgO 换算为 0.3 ~ 1.5 摩尔,第一稀土类元素 (RE) 以 RE_2O_3 换算为 0.3 ~ 1.5 摩尔,第二稀土类元素 (RE) 以 RE_2O_3 换算为 0.1 ~ 0.3 摩尔,锰以 MnO 换算为 0.07 ~ 0.5 摩尔,钒以 V_2O_5 换算为 0.1 ~ 0.4 摩尔。这样,就可以使电介质层 5 的还原煅烧后及再还原煅烧后的绝缘电阻为 $1 \times 10^8 \Omega$ 以上,并且可以使高温负载试验 100 小时后的绝缘电阻为 $1 \times 10^7 \Omega$ 以上。而且,将稀土类元素设为 RE 是基于周期表中的稀土类元素的英文表述 (RareEarth)。

[0025] 另一方面,在相对于电介质瓷器中所含的钛酸钡 100 摩尔的钒的含量以 V_2O_5 换算

少于 0.05 摩尔或多于 0.5 摩尔时,另外,在相对于该电介质瓷器中所含的钛酸钡 100 摩尔的镁的含量少于 0.3 摩尔或多于 1.5 摩尔时,另外,在相对于该电介质瓷器中所含的钛酸钡 100 摩尔的合计了第一稀土类元素及第二稀土类元素的稀土类元素 (RE) 的含量以 RE_2O_3 换算少于 0.5 摩尔或多于 1.9 摩尔时,还原煅烧后及再还原煅烧后的绝缘电阻就会低于 $1 \times 10^8 \Omega$ 。

[0026] 这里,使构成第一晶体组的晶体粒子 9a 的表层部及中央部中所含的镁、第一稀土类元素的各浓度比大于构成第二晶体组的晶体粒子 9b 的相同浓度比十分重要。以下将举出具体例来加以说明。图 2(a) 是针对构成本发明的叠层陶瓷电容器的电介质层的构成第一晶体组的晶体粒子 9a 表示镁及钇的浓度分布的曲线图,图 2(b) 是针对构成本发明的叠层陶瓷电容器的电介质层的构成第二晶体组的晶体粒子 9b 表示镁及钇的浓度分布的曲线图。该例子是对后述的实施例的试样 No. 5 进行评价的例子。

[0027] 镁及第一稀土类元素的浓度比的测定是使用附设有元素分析器 (EDS) 的透射电子显微镜测定的。该情况下,所分析的试样是对叠层陶瓷电容器进行研磨,在其研磨了的电介质层 5 的研磨面中,分别提取利用上述的 Ca 浓度的测定判定出的第一晶体组的晶体粒子 9a 及第二晶体组的晶体粒子 9b。作为研磨条件,例如在利用研磨机进行了粗研磨后,进行离子铣削,对试样的中央部进行加工,直至开设出孔。

[0028] 所提取的各晶体粒子 9a、9b 采用如下的晶体粒子,即,分别根据其轮廓利用图像处理求出各粒子的面积,算出置换为具有相同面积的圆时的直径,处于利用后述的测定方法求出的各晶体粒子 9a、9b 的平均晶体粒径的 $\pm 30\%$ 的范围中。将处于该范围中的第一晶体组的晶体粒子 9a 及第二晶体组的晶体粒子 9b 分别提取 10 个。

[0029] 进行元素分析时的电子射线的光斑尺寸设为 $1 \sim 3\text{nm}$ 。另外,所分析的部位设为晶体粒子的表层部及中央部。晶体粒子的表层部设为从该晶体粒子的晶界起 3nm 以内的区域,晶体粒子的中央部设为从该晶体粒子的内切圆的中心以采用该内切圆的半径的 $1/3$ 的长度的圆包围的范围。该情况下,晶体粒子的内切圆是将由透射电子显微镜照出的图像在计算机的画面上描绘内切圆,根据该画面上的图像确定晶体粒子的中心部。上述内切圆是由晶体粒子包围的最大的内切圆。

[0030] 此外,求出晶体粒子 9a 的表层部的镁及第一稀土类元素的浓度 (CM1、CR1),并且求出晶体粒子 9a 的中央部的镁及第一稀土类元素的浓度 (CM2、CR2)。另外,求出晶体粒子 9b 的表层部的镁及第一稀土类元素的浓度 (CM3、CR3),并且求出晶体粒子 9b 的中央部的镁及第一稀土类元素的浓度 (CM4、CR4)。根据如此测定的各晶体粒子的镁及稀土类元素的浓度,分别求出各晶体粒子 9a、9b 的表层部与中央部的镁及第一稀土类元素的浓度比 (CM2/CM1、CR2/CR1、CM4/CM3、CR4/CR3)。而且,具体来说,对各晶体粒子 10 个进行该操作,求出其平均值。

[0031] 图 2(a)、(b) 的曲线图中,晶界 (距离 0nm) 是晶体粒子 9 的表层部的一部分,从曲线图中的表层部 ($0 \sim 3\text{nm}$) 沿深度方向前进的端部的测定点是存在于晶体粒子 9 的中央部的测定点之一。

[0032] 从图 2(a)、(b) 中清楚地看到,本发明中,构成第一晶体组的晶体粒子 9a 与构成第二晶体组的晶体粒子 9b 相比,从晶体粒子的表层部到中央部镁及钇 (第一稀土类元素) 的浓度变化很平缓。然而,第二晶体组的晶体粒子 9b 从晶体粒子的表层部到中央部的镁及钇

的浓度变化大。

[0033] 根据该结果,第一晶体组的晶体粒子 9a 与第二晶体组的晶体粒子 9b 相比,镁及钇扩散至晶体粒子 9 的内部而固溶。由此,第一晶体组的晶体粒子 9a 的以钛酸钡作为主成分、至少固溶有镁及稀土类元素而形成的芯壳结构发生变化,成为立方晶性高的状态。然而,第二晶体组的晶体粒子 9b 如上所述从晶体粒子 9 的表层部到中央部的镁及钇的浓度变化大,晶体粒子 9 的内部的镁及钇的浓度低,因此保持了芯壳结构的状态。

[0034] 而且,这里所说的芯壳结构是指,由作为晶体粒子的中央部的芯部和作为其外壳部的壳部形成的结构,在以钛酸钡作为主成分、至少固溶了镁及稀土类元素的晶体粒子中,芯部的晶体结构为正方晶系,形成从壳部的表面朝向芯部的镁或稀土类元素的浓度梯度大于芯部的相同方向的镁或稀土类元素的浓度梯度的状态,称作晶体结构为立方晶系。

[0035] 即,本发明中重要的是,使电介质层 5 中含有钒,构成第一晶体组的晶体粒子 9a 的中央部中所含的镁及第一稀土类元素的各自的浓度与构成第一晶体组的晶体粒子 9a 的表层部的镁及第一稀土类元素的各自的浓度的比(上述浓度比 $CM2/CM1$ 、 $CR2/CR1$)大于构成第二晶体组的晶体粒子 9b 的中央部中所含的镁及第一稀土类元素的各自的浓度与构成第二晶体组的晶体粒子 9b 的表层部的镁及第一稀土类元素的各自的浓度的比(上述浓度比 $CM4/CM3$ 、 $CR4/CR3$)。通过像这样具有高绝缘性的第一晶体组的晶体粒子 9a 和第二晶体组的晶体粒子 9b 共存,就可以使电介质层 5 的绝缘电阻在正式煅烧后绝缘电阻也很高,并且可以减小高温负载试验的伴随着时间变化的绝缘电阻的降低。而且,本发明中, C1 对应于 $CM1$ 、 $CR1$, C2 对应于 $CM2$ 、 $CR2$, C3 对应于 $CM3$ 、 $CR3$,此外 C4 对应于 $CM4$ 、 $CR4$ 。

[0036] 由于作为第一稀土类元素的钪及钇的离子半径为 $0.901\text{\AA}$ 以下,因此难以固溶于以钛酸钡作为主成分的晶体粒子中,由此朝向晶体粒子内的浓度梯度变大,而在本发明中,通过含有钒,就可以在第二晶体组的晶体粒子 9b 与第一晶体组的晶体粒子 9a 之间是大量的镁及第一稀土类元素固溶于第一晶体组的晶体粒子 9a 中。像这样就能够将第一晶体组的晶体粒子 9a 变为立方晶性高的晶体粒子,可以提高电介质瓷器的绝缘性。

[0037] 另外,如上所述,本发明的叠层陶瓷电容器中,电介质瓷器中所含的稀土类元素含有作为第一稀土类元素的钇、钪中的 1 种;作为第二稀土类元素的铽、镝中的 1 种。

[0038] 即,本发明中,通过除了钪及钇中的某种第一稀土类元素以外,还使电介质瓷器中含有铽及镝中的 1 种稀土类元素,就可以提高电介质瓷器的绝缘性。其理由是因为,由于铽及镝的离子半径为 $0.912\text{\AA}$ 以上,因此容易固溶于以钛酸钡作为主成分的晶体粒子中。由此,铽及镝中的 1 种稀土类元素可以利用少量的添加在晶体粒子中以比较低的浓度大致平均地固溶。由此,与只使用 1 种稀土类元素的晶体粒子相比,具有不降低相对介电常数地进一步提高粒子内的绝缘性的效果,特别是能够抑制高温负载试验后的绝缘电阻的降低。该情况下,作为稀土类元素优选为钇与铽的组合,这样就可以进一步减小高温负载试验 100 小时后的绝缘电阻。由此,最好作为第一稀土类元素的钇为 $0.3 \sim 1.5$ 摩尔,作为第二稀土类元素的铽为 $0.1 \sim 0.3$ 摩尔。

[0039] 另外,如果构成电介质层 5 的晶体粒子是第一晶体组的晶体粒子 9a 与第二晶体组的晶体粒子 9b 共存的结构,则如上所述,能够在还原煅烧后获得高绝缘性,然而即使将所得的叠层陶瓷电容器再次进行还原处理,也会成为难以被还原的材料,可以维持高的绝缘电阻。

[0040] 与之不同,在构成第一晶体组的晶体粒子 9a 的中央部中所含的镁及第一稀土类元素的各自的浓度相对于构成第一晶体组的晶体粒子 9a 的表层部的镁及第一稀土类元素的各自的浓度的比 ($C2/C1$) 与构成第二晶体组的晶体粒子 9b 的中央部中所含的镁及第一稀土类元素的各自的浓度相对于构成第二晶体组的晶体粒子 9b 的表层部的镁及第一稀土类元素的各自的浓度的比 ($C4/C3$) 同等或浓度比较小的情况下,第一晶体组的晶体粒子 9a 由于镁及稀土类元素的固溶少,因此芯壳结构得到维持,所以正方晶性仍然很高。由此,构成叠层陶瓷电容器的电介质层 5 成为正式煅烧后的绝缘电阻低的材料。

[0041] 另外,构成电介质层 5 的第一晶体组的晶体粒子 9a 及第二晶体组的晶体粒子 9b 的平均晶体粒径优选为 $0.45\mu\text{m}$ 以下。这样即使将电介质层 5 薄层化,也可以确保高绝缘性,并且能够实现高容量化。而且,晶体粒子 9 的粒径优选为 $0.15\mu\text{m}$ 以上。这样就会具有电介质层 5 的相对介电常数提高、并且可以减小相对介电常数的温度依赖性的优点。

[0042] 此外,本发明中,第一晶体组的晶体粒子 9a 的平均晶体粒径优选大于第二晶体组的晶体粒子 9b 的平均晶体粒径。这样,就可以进一步减小高温负载试验后的叠层陶瓷电容器的绝缘电阻的降低。特别是,第一晶体组的晶体粒子 9a 的平均晶体粒径更优选比第二晶体组的晶体粒子 9b 的平均晶体粒径大 $0.02\mu\text{m}$ 以上。如果在电介质瓷器中,使立方晶性高、绝缘电阻高的第一晶体组的晶体粒子 9a 大于第二晶体组的晶体粒子 9b 地共存,就可以进一步提高电介质瓷器的绝缘电阻。

[0043] 而且,对于构成电介质瓷器的第一晶体组的晶体粒子 9a 及构成第二晶体组的晶体粒子 9b 的各自的平均晶体粒径,可以根据求出上述 Ca 浓度后的构成第一晶体组的晶体粒子 9a 及构成第二晶体组的晶体粒子 9b 的面积的数据算出。该情况下,是针对将电介质层的截面利用离子铣削研磨至在试样的大致中央部开设出孔、成为可以观察的状态的研磨面,将由透射电子显微镜照出的图像输入计算机,对存在于其画面上的晶体粒子的轮廓进行图像处理,求出各粒子的面积,算出置换为具有相同面积的圆时的直径,作为所算出的晶体粒子约 50 个的平均值求出。

[0044] 另外,对于由构成第一晶体组的晶体粒子 9a 及构成第二晶体组的晶体粒子 9b 形成的晶体粒子 9 的总的平均晶体粒径,是针对将电介质层的截面进行了截面研磨的研磨面,将由透射电子显微镜照出的图像输入计算机中,在其画面上画出对角线,对存在于该对角线上的晶体粒子的轮廓进行图像处理,求出各粒子的面积,算出置换为具有相同面积的圆时的直径,作为所算出的晶体粒子约 50 个的平均值求出。

[0045] 另外,本发明中,在将对电介质层 5 的截面研磨后的研磨面中所看到的第一晶体组的晶体粒子 9a 所占的面积设为 a,将第二晶体组的晶体粒子 9b 所占的面积设为 b 时, $b/(a+b)$ 为 $0.5 \sim 0.8$ 。这样,在还原气氛中刚刚正式煅烧后,就可以将叠层陶瓷电容器的绝缘电阻提高为 $9 \times 10^6 \Omega$ 以上,另外,在进行了再氧化处理后,即使再次进行还原处理,叠层陶瓷电容器的绝缘电阻也会具有 $9 \times 10^6 \Omega$ 以上。

[0046] 与之不同,在 $b/(a+b)$ 小于 0.5 或大于 0.8 的情况下,在还原气氛中刚刚正式煅烧后、以及在再氧化处理后再次进行了还原处理时的绝缘电阻都有可能在 $9 \times 10^6 \Omega$ 以下。

[0047] 该情况下,第一晶体组的晶体粒子 9a 及第二晶体组的晶体粒子 9b 的各自的面积比例可以根据求出上述 Ca 浓度后的面积的数据算出。将 Ca 浓度为 0.2 原子%以下的晶体粒子设为第一晶体组的晶体粒子 9a,将 Ca 浓度为 0.4 原子%以上的晶体粒子设为第二晶体

组的晶体粒子 9b。

[0048] 以上,对构成本发明的叠层陶瓷电容器的电介质层 5 中所含的钒、镁、稀土类元素及锰等成分和晶体粒子 9 的晶体结构进行了说明,然而在本发明中,只要是可以维持所需的介电特性的范围,则除了钒、镁、稀土类元素及锰等成分以外,也可以作为用于提高烧结性的助剂含有玻璃成分。

[0049] 下面,对本发明的叠层陶瓷电容器的制法进行详细说明。图 3 是表示本发明的叠层陶瓷电容器的制法的工序图,(a) 是在基材上形成陶瓷生片的工序,(b) 是在陶瓷生片上形成内部电极图案及陶瓷图案的工序,(c-1:侧边 side margin 方向)、(c-2:端边 end margin 方向) 是将形成了内部电极图案及陶瓷图案的陶瓷生片层叠的工序。

[0050] 首先,将以下所示的原料粉末与聚乙烯醇缩丁醛树脂等有机树脂、或甲苯及醇等溶剂一起使用球磨机等混合而制备陶瓷料浆。然后,如图 3(a) 所示,将该陶瓷料浆使用刮刀法或模涂法等片成形法,在基材 22 上形成陶瓷生片 21。对于陶瓷生片 21 的厚度,从用于实现电介质层的高容量化的薄层化、维持高绝缘性的方面出发,优选为 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 。

[0051] 这里,将 A 点位的一部分被用 Ca 置换了的钛酸钡粉末(以下称作 BCT 粉末。)、和不含有 Ca 的钛酸钡粉末(以下称作 BT 粉末。)以 BCT 粉末 30 ~ 70 摩尔%、BT 粉末 70 ~ 30 摩尔%的范围混合使用。这些电介质粉末分别是以 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 及 BaTiO_3 表示的原料粉末。这里,上述 BCT 粉末的 A 点位中的 Ca 置换量为 $X = 0.01 \sim 0.2$,特别优选 $X = 0.03 \sim 0.1$ 。

[0052] 另外,BCT 粉末的作为其构成成分的 A 点位(钡、钙)与 B 点位(钛)的原子比 A/B 优选为 1.003 以上,BT 粉末的 A/B 优选为 1.002 以下。如果 BT 粉末的 A/B 为 1.002 以下,则具有可以提高 Mg 或稀土类元素等添加剂的固溶的优点。

[0053] 这些 BT 粉末及 BCT 粉末是将含有 Ba 成分、Ca 成分及 Ti 成分的化合物按照达到规定的组成的方式混合而合成的。这些电介质粉末可以利用选自固相法、液相法(包括借助草酸盐生成的方法)、水热合成法等中的合成法来获得。其中,从所得的电介质粉末的粒度分布窄、结晶性高的理由考虑,优选利用水热合成法得到的电介质粉末。

[0054] 对于作为电介质粉末的 BT 粉末及 BCT 粉末的平均粒径,从使电介质层 5 的薄层化容易,并且提高电介质粉末的相对介电常数的方面出发,优选为 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 。

[0055] 作为添加到上述电介质粉末中的添加剂,可以选择镁、第一稀土类元素、第二稀土类元素、锰及钒的各自的氧化物。这些添加剂分别相对于作为 BCT 粉末和 BT 粉末的混合物的电介质粉末 100 摩尔以如下的比例添加,即,镁以 MgO 换算添加 $0.2 \sim 1.8$ 摩尔,第一稀土类元素(RE)以 RE_2O_3 换算添加 $0.2 \sim 1.5$ 摩尔,第二稀土类元素(RE)以 RE_2O_3 换算添加 $0.1 \sim 0.7$ 摩尔,锰以 MnO 换算添加 $0.07 \sim 0.5$ 摩尔,钒以 V_2O_5 换算添加 $0.05 \sim 0.5$ 摩尔。特别是,这些添加剂相对于作为 BCT 粉末和 BT 粉末的混合物的电介质粉末 100 摩尔分别优选以如下的比例添加,即,镁以 MgO 换算添加 $0.3 \sim 1.5$ 摩尔,第一稀土类元素(RE)以 RE_2O_3 换算添加 $0.3 \sim 1.5$ 摩尔,第二稀土类元素(RE)以 RE_2O_3 换算添加 $0.1 \sim 0.3$ 摩尔,锰以 MnO 换算添加 $0.07 \sim 0.5$ 摩尔,钒以 V_2O_5 换算添加 $0.1 \sim 0.4$ 摩尔。

[0056] 这里,作为稀土类元素的氧化物,在 BT 粉末或 BCT 粉末或它们的混合粉末的表面,利用溶液法加热而覆盖了离子半径为 0.901Å 以下的钪或钇中的某种第一稀土类元素的氧化物后,混合上述钪或钇中的某种第二稀土类粉末而使用。通过在 BT 粉末的表面覆盖钪或

钇中的某种第一稀土类元素的氧化物,就可以限制其后添加的容易固溶的第二稀土类粉末向钛酸钡粉末中的固溶。

[0057] 而且,本发明中,只要是可以维持所需的介电特性的范围,则除了钒、镁、第一稀土类元素、第二稀土类元素及锰等成分以外,也可以作为用于提高烧结性的助剂含有玻璃成分,因此相对于上述电介质粉末,作为烧结助剂,也可以添加例如由 Li_2O 、 SiO_2 、 BaO 及 CaO 构成的玻璃粉末。从提高瓷器的烧结性的方面出发,烧结助剂的添加量相对于作为 BCT 粉末和 BT 粉末的混合物的电介质粉末 100 质量份优选为 0.5 ~ 2 质量份。其组成优选为, $\text{Li}_2\text{O} = 1 \sim 15$ 摩尔%, $\text{SiO}_2 = 40 \sim 60$ 摩尔%, $\text{BaO} = 15 \sim 35$ 摩尔%,以及 $\text{CaO} = 5 \sim 25$ 摩尔%。

[0058] 然后,如图 3(b) 所示,在所得的陶瓷生片 21 的主面上印刷形成矩形的内部电极图案 23。成为内部电极图案 23 的导体膏剂是以 Ni、Cu 或它们的合金粉末作为主成分金属,向其中混合作为共用材料的陶瓷粉末,添加有机粘合剂、溶剂及分散剂而制备的。作为金属粉末,从能够实现与上述电介质粉末的同时煅烧、成本低的方面出发,优选为 Ni。作为陶瓷粉末可以优选使用 BT 粉末或 BCT 粉末、或它们的混合粉末。

[0059] 另外,对于内部电极图案 23 的厚度,从叠层陶瓷电容器的小型化及减小由内部电极图案 23 导致的阶梯的理由出发,优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0060] 而且,根据本发明,为了消除陶瓷生片 21 上的由内部电极图案 23 导致的阶梯,优选在内部电极图案 23 的周围以与内部电极图案 23 实质上相同的厚度形成陶瓷生片 25。对于构成陶瓷生片 25 的陶瓷成分,从使得同时煅烧中的煅烧收缩相同的方面出发,优选使用电介质粉末。

[0061] 然后,如图 3(c-1)、(c-2) 所示,将形成了内部电极图案 23 的陶瓷生片 21 重叠所需片数,在其上下重叠多片未形成内部电极图案 23 的陶瓷生片 21,使得上下层达到相同的片数,形成临时叠层体。临时叠层体中的内部电极图案 23 在长度方向上逐个错开半个图案。利用此种层叠施工方法,可以在切割后的叠层体的端面上交互地露出内部电极图案 23。

[0062] 本发明中,除了如上所述,在陶瓷生片 21 的主面预先形成内部电极图案 23 而层叠的施工方法以外,也可以如下所示地形成临时叠层体。即,在使陶瓷生片 21 暂时地与下层侧的基材密合后,印刷内部电极图案 23,使之干燥后,向该印刷干燥了的内部电极图案 23 上,重叠未印刷内部电极图案 23 的陶瓷生片 21,使之临时密合,形成临时叠层体。利用逐次进行此种陶瓷生片 21 的密合和内部电极图案 23 的印刷的施工方法,也可以形成临时叠层体。

[0063] 然后,对临时叠层体在比上述临时层叠时的温度压力更高的温度、压力的条件下进行冲压,形成陶瓷生片 21 和内部电极图案 23 被牢固地密合了的叠层体 29。

[0064] 然后,切割叠层体 29,形成内部电极图案 23 的相面对的端部沿层叠方向交互地露出的电容器主体成形体。另一方面,在内部电极图案 23 的宽度最大的部分,在侧边部侧以不露出的状态形成该内部电极图案 23。

[0065] 然后,将该电容器主体成形体在规定的气氛下、温度条件下煅烧而形成电容器主体 1。根据情况,也可以进行该电容器主体 1 的棱线部分的倒角,并且为了使从电容器主体 1 的相面对的端面露出的内部电极层露出而实施滚磨。本发明的制法中,优选脱脂在不超过 500°C 的温度范围中,升温速度为 $5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{h}$,煅烧温度的最高温度为 $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 的

范围,从脱脂到最高温度的升温速度为 $200 \sim 500^{\circ}\text{C}/\text{h}$,最高温度下的保持时间为 $0.5 \sim 4$ 小时,从最高温度到 1000°C 的降温速度为 $200 \sim 500^{\circ}\text{C}/\text{h}$,气氛为氢-氮,煅烧后的热处理(再氧化处理)最高温度为 $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$,气氛为氮气。

[0066] 然后,在该电容器主体 1 的相面对的端部涂布外部电极膏剂而进行烘焙,形成外部电极 3。在该外部电极 3 的表面,为了提高安装性而形成镀膜,得到本发明的叠层陶瓷电容器。

[0067] 下面,举出实施例对本发明进行更详细的说明,然而本发明并不受以下的实施例限定。

[0068] 实施例

[0069] < 叠层陶瓷电容器的制作 >

[0070] 首先,作为原料粉末,准备 BT 粉末、BCT 粉末 ($\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$)、 MgO 、 Y_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Tb_2O_3 、 MnCO_3 及 V_2O_5 ,将这些各种粉末以表 1 所示的比例混合。这些原料粉末使用了纯度为 99.9% 的材料。而且,就 BT 粉末及 BCT 粉末的平均粒径而言,对试样 No. 1 ~ 28 及 30 ~ 40 都设为 100nm。对于试样 No. 29, BCT 粉末使用了平均粒径为 $0.24 \mu\text{m}$ 的材料, BT 粉末使用了平均粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 的材料。表 1 所示的 MgO 、 Y_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 MnCO_3 及 V_2O_5 的添加量为相对于 BT 粉末及 BCT 粉末的总量 100 摩尔的量。而且, BT 粉末的 Ba/Ti 比设为 1.001, BCT 粉末的 Ba/Ti 比设为 1.003。

[0071] 稀土类元素向 BT 粉末及 BCT 粉末上的覆盖是通过在将含有第一稀土类元素的水溶液利用液相法混合后加热而进行的。第二稀土类元素使用了平均粒径为 $0.05 \mu\text{m}$ 的氧化物粉末。将第一稀土类元素的氧化物及第二稀土类元素的氧化物的添加量表示于表 1 中。

[0072] 烧结助剂使用了 $\text{SiO}_2 = 55$ 、 $\text{BaO} = 20$ 、 $\text{CaO} = 15$ 、 $\text{Li}_2\text{O} = 10$ (摩尔%) 组成的玻璃粉末。玻璃粉末的添加量相对于 BT 粉末及 BCT 粉末 100 质量份设为 1 质量份。

[0073] 然后,将这些原料粉末使用直径 5mm 的氧化锆球,作为溶剂添加甲苯和醇的混合溶剂而进行湿式混合。

[0074] 然后,向进行了湿式混合的粉末中添加聚乙烯醇缩丁醛树脂及甲苯和醇的混合溶剂,同样地使用直径 5mm 的氧化锆球进行湿式混合,制备了陶瓷料浆。使用该陶瓷料浆,利用刮刀法制作了厚 $3 \mu\text{m}$ 的陶瓷生片。

[0075] 然后,在该陶瓷生片的上面形成多个以 Ni 作为主成分的矩形的内部电极图案。内部电极图案中所用的导体膏剂使用了如下的材料,即, Ni 粉末使用了平均粒径为 $0.3 \mu\text{m}$ 的材料,相对于 Ni 粉末 100 质量份添加 30 质量份的作为共用材料用于生片中的 BT 粉末。

[0076] 然后,将印刷了内部电极图案的陶瓷生片层叠 360 片,在其上下分别层叠 20 片未印刷内部电极图案的陶瓷生片,使用压力机以温度 60°C 、压力 10^7Pa 、时间 10 分钟的条件一并层叠,切割为规定的尺寸而得到叠层成形体。

[0077] 然后,将该叠层成形体切割为规定的形状而形成电容器主体成形体,将其以 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速度在大气中以 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 进行脱粘合剂处理,从 500°C 起的升温速度为 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速度,在氢气-氮气中,以 1170°C 煅烧(以下称作还原煅烧。)而制作了电容器主体。该情况下,对于试样 No. 28 设为 1140°C 。

[0078] 另外,接在上述还原煅烧之后,将煅烧炉以 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速度冷却到 1000°C ,在氮气气氛中以 1000°C 进行 4 小时再氧化处理,以 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速度冷却,制作了电容器

主体。该电容器主体的大小为 $0.95 \times 0.48 \times 0.48 \text{ mm}^3$, 电解质层的厚度为 $2 \mu\text{m}$ 。内部电极层的有效面积为 0.3 mm^2 。

[0079] 然后, 在对煅烧了的电容器主体进行滚磨后, 在该电容器主体的两个端部涂布含有 Cu 粉末和玻璃的外部电极膏剂, 在 850°C 进行烘焙, 形成外部电极。其后, 使用电解滚光机, 对该外部电极的表面依次进行镀 Ni 及镀 Sn, 制作了叠层陶瓷电容器。

[0080] 然后, 对由进行再氧化处理而得的电容器主体形成的叠层陶瓷电容器, 再次在氢气-氮气中以 1150°C 进行 2 小时的热处理 (以下称作再还原处理。)。而且, 除了未添加锰以外与试样 No. 4 相同地制作而得的试样由于发生了还原, 因此并非可以评价的试样。

[0081] < 评价 >

[0082] 然后, 对这些叠层陶瓷电容器进行了以下的评价。静电电容是在频率为 1.0 kHz 、测定电压为 1 V_{rms} 的测定条件下进行的。对在煅烧后的电容器主体上形成了外部电极的试样、在再氧化处理后形成了外部电极的试样、以及进行了再还原处理的试样评价了绝缘电阻。高温负载试验是测定温度 140°C 、电压 30 V 、100 小时放置后的绝缘电阻而评价的。这些评价都将试样数设为 30 个。

[0083] 对于由构成第一晶体组的晶体粒子及构成第二晶体组的晶体粒子形成的晶体粒子的总的平均晶体粒径, 是针对将电介质层的截面利用离子铣削研磨至在试样的大致中央部开设出孔、达到可以观察的状态的研磨面, 将由透射电子显微镜照出的图像输入计算机中, 在其画面上画出对角线, 对存在于该对角线上的晶体粒子的轮廓进行图像处理, 求出各粒子的面积, 算出置换为具有相同面积的圆时的直径, 求出所算出的晶体粒子约 50 个的平均值。

[0084] 另外, 对于晶体粒子中的 Ca 浓度, 是对存在于将叠层陶瓷电容器的层叠方向的截面研磨后的电介质层的表面的约 30 个晶体粒子, 使用附设有元素分析机器的透射型电子显微镜进行元素分析。此时电子射线的光斑尺寸设为 5 nm , 所分析的部位设为从晶体粒子的晶界附近朝向中心的 5 个点。所选择的晶体粒子采用如下的晶体粒子, 即, 根据其轮廓利用图像处理求出各粒子的面积, 算出置换为具有相同面积的圆时的直径, 像这样求出直径的晶体粒子的直径处于平均晶体粒径的 $\pm 30\%$ 的范围中。将 Ca 浓度为 0.2 原子% 以下的晶体粒子设为第一晶体组, 将 Ca 浓度为 0.4 原子% 以上的晶体粒子设为第二晶体组。而且, 研磨条件采用与用于求出平均晶体粒径的试样相同的方法。

[0085] 另外, 构成第一晶体组的晶体粒子及构成第二晶体组的晶体粒子的各自的平均晶体粒径是根据求出上述 Ca 浓度时的构成第一晶体组的晶体粒子及构成第二晶体组的晶体粒子的面积的数据算出的。该情况下, 是针对将电介质层的截面离子铣削后的研磨面, 将由透射电子显微镜照出的图像输入计算机, 对存在于其画面上的晶体粒子的轮廓进行图像处理, 求出各粒子的面积, 算出置换为具有相同面积的圆时的直径, 求出所算出的晶体粒子约 50 个的平均值。

[0086] 在该分析之后, 根据对上述约 50 个求出了各晶体粒子的平均晶体粒径的面积的数据, 算出构成电介质层的构成第一晶体组的晶体粒子及构成第二晶体组的晶体粒子的面积比例 $b/(a+b)$ [其中, 将构成第一晶体组的晶体粒子 1a 的面积设为 a , 将构成第二晶体组的晶体粒子 1b 的面积设为 b]。该情况下, 将 Ca 浓度高于 0.4 原子% 的 (小数点 2 位四舍五入) 设为第二晶体组的晶体粒子。如表 1 ~ 4 所示, 在混合了 BT 粉末和 BCT 粉末的试样

中,在煅烧后,虽然相对于 BT 粉末及 BCT 粉末的混合比例,在煅烧中因 Ca 的扩散, Ca 浓度为 0.4 原子%以上的晶体粒子的比例增加,然而 Ca 浓度为 0.2 原子%以下的晶体粒子与 Ca 浓度为 0.4 原子%以上的晶体粒子混杂的粉末。

[0087] 镁及稀土类元素的浓度比的测定是使用附设有元素分析器 (EDS) 的透射电子显微镜测定的。该情况下,所分析的试样是对叠层陶瓷电容器进行研磨,在其研磨了的电介质层的表面,分别提取由上述的 Ca 浓度的测定判定出的第一晶体组的晶体粒子及第二晶体组的晶体粒子。对于其大小,采用如下的晶体粒子,各自提取 10 个,即,根据该各晶体粒子的轮廓利用图像处理求出各粒子的面积,算出置换为具有相同的面积时的直径,如此求出了直径的各晶体粒子的直径处于平均晶体粒径的 $\pm 30\%$ 的范围中。而且,此时的研磨条件也采用了与用于求出平均晶体粒径的试样相同的方法。

[0088] 在该分析中,进行元素分析时的电子射线的光斑尺寸设为 $1 \sim 3\text{nm}$ 。另外,所分析的部位设为晶体粒子的表层部及中央部。晶体粒子的表层部设为从晶体粒子的晶界起 3nm 以内的区域,设为从该晶体粒子的内切圆的中心以采用该内切圆的半径的 $1/3$ 的长度的圆包围的范围。该情况下,晶体粒子的内切圆是将由透射电子显微镜照出的图像在计算机的画面上描绘内切圆,根据该画面上的图像确定晶体粒子的中心部。上述内切圆是由晶体粒子包围的最大的内切圆。

[0089] 各晶体粒子的镁及稀土类元素的浓度是在处于透射电子显微镜照片中所照出的晶体粒子的内切圆内的中央部、晶体粒子的表层部测定的。该情况下,镁及稀土类元素的浓度比是利用上述的方法求出的。

[0090] 根据如此测定的各晶体粒子的镁及稀土类元素的浓度,分别求出各晶体粒子的表层部及中央部的镁及稀土类元素的浓度比,求出如此求出的各晶体粒子 10 个的平均值。

[0091] 另外,所得的作为烧结体的试样的组成分析是利用 ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析或原子吸光分析进行的。该情况下,将所得的电介质瓷器混合到硼酸及碳酸钠中而使之熔融,将所得的材料溶解于盐酸中,首先,利用原子吸光分析进行电介质瓷器中所含的元素的定性分析,然后,对于特定的元素以将标准液稀释了的溶液作为标准试样,施行 ICP 发光分光分析而定量。另外,将各元素的价数设为周期表中所示的价数而求出氧量。

[0092] 将调合组成表示于表 1 中,将对烧结体中的各元素的组成进行了氧化物换算的结果表示于表 2 中,将特性的结果表示于表 3、4 中。而且,表 2 所示的 MgO 、 Y_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Tb_2O_3 、 MnO 及 V_2O_5 的含量是相对于构成电介质瓷器中所含的钛酸钡的钛 100 摩尔的含量。表 4 中,例如在试样 No. 1 的再氧化后的绝缘电阻中,所谓“ $2.0\text{E}+10$ ”是指 2.0×10^{10} 。

[0093] [表 1]

试样No.	BCT粉末	BT粉末	MgO	第一稀土类元素		第二稀土类元素		MnCO ₃	V ₂ O ₅
	摩尔%	摩尔%	摩尔	元素	摩尔	元素	摩尔	摩尔	摩尔
* 1	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.00
2	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.05
3	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.10
4	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
5	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
6	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.30
7	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.40
8	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.50
* 9	0	100	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
* 10	100	0	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
11	50	50	0.5	Y	0.50	Tb	0.20	0.2	0.15
12	50	50	0.3	Y	0.30	Tb	0.20	0.2	0.15
13	50	50	0.3	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
14	50	50	1.0	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
15	50	50	1.5	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
16	50	50	0.7	Y	1.00	Tb	0.20	0.2	0.15
17	50	50	0.7	Y	1.50	Tb	0.20	0.2	0.15
18	50	50	0.7	Y	0.30	Tb	0.20	0.2	0.15
19	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.07	0.15
20	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.1	0.15
21	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.3	0.15
22	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.4	0.15
* 23	50	50	0.7	Y	0.70	无	-	0.4	0.15
* 24	50	50	0.7	无	-	Tb	0.20	0.4	0.15
25	50	50	0.7	Y	0.70	Dy	0.20	0.2	0.15
26	50	50	0.7	Ho	0.70	Dy	0.20	0.2	0.15
27	50	50	0.7	Ho	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
28	50	50	0.7	Y	0.30	Tb	0.70	0.2	0.20
29	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
* 30	20	80	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
31	30	70	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
32	60	40	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
* 33	70	30	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
34	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.10	0.2	0.20
35	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.30	0.2	0.20
36	50	50	0.2	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
37	50	50	1.8	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
38	50	50	0.7	Y	0.20	Tb	0.10	0.2	0.15
39	50	50	0.7	Y	1.50	Tb	0.40	0.2	0.15
40	50	50	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.5	0.15

[0095] * 标记表示本发明的范围外的试样。

[0096] [表 2]

[0097] [表 2]

试样No.	b/(a+b) **	MgO	第一稀土类元素		第二稀土类元素		MnO	V ₂ O ₅
	—	摩尔	元素	摩尔	元素	摩尔	摩尔	摩尔
* 1	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.00
2	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.05
3	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.10
4	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
5	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
6	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.30
7	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.40
8	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.50
* 9	0	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
* 10	1	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
11	0.7	0.5	Y	0.50	Tb	0.20	0.2	0.15
12	0.7	0.3	Y	0.30	Tb	0.20	0.2	0.15
13	0.7	0.3	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
14	0.7	1.0	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
15	0.7	1.5	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
16	0.7	0.7	Y	1.00	Tb	0.20	0.2	0.15
17	0.7	0.7	Y	1.50	Tb	0.20	0.2	0.15
18	0.7	0.7	Y	0.30	Tb	0.20	0.2	0.15
19	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.07	0.15
20	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.1	0.15
21	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.3	0.15
22	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.4	0.15
* 23	0.7	0.7	Y	0.70	无	—	0.4	0.15
* 24	0.7	0.7	无	—	Tb	0.20	0.4	0.15
25	0.7	0.7	Y	0.70	Dy	0.20	0.2	0.15
26	0.7	0.7	Ho	0.70	Dy	0.20	0.2	0.15
27	0.7	0.7	Ho	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
28	0.7	0.7	Y	0.30	Tb	0.70	0.2	0.20
29	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
* 30	0.4	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
31	0.5	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
32	0.8	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
* 33	0.9	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.20
34	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.10	0.2	0.20
35	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.30	0.2	0.20
36	0.7	0.2	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
37	0.7	1.8	Y	0.70	Tb	0.20	0.2	0.15
38	0.7	0.7	Y	0.20	Tb	0.10	0.2	0.15
39	0.7	0.7	Y	1.50	Tb	0.40	0.2	0.15
40	0.7	0.7	Y	0.70	Tb	0.20	0.5	0.15

[0099] ** 将构成第一晶体组的晶体粒子的面积设为 a、将构成第二晶体组的晶体粒子的面积设为 b 时的面积比

[0100] [表 3]

试样 No.	第一晶体组的晶体粒子			第二晶体组的晶体粒子		
	添加物在晶体粒子的中央部与表层部的浓度的比		平均晶体粒径	添加物在晶体粒子的中央部与表层部的浓度的比		平均晶体粒径
	Mg	Y		Mg	Y	
	—	—	μm	—	—	μm
* 1	0.80	0.37	0.12	0.09	0.37	0.14
2	0.85	0.39	0.17	0.10	0.38	0.15
3	0.86	0.40	0.21	0.10	0.37	0.15
4	0.87	0.41	0.23	0.11	0.38	0.15
5	0.88	0.43	0.25	0.11	0.39	0.15
6	0.89	0.43	0.30	0.11	0.39	0.15
7	0.91	0.44	0.35	0.11	0.39	0.15
8	0.92	0.45	0.41	0.12	0.40	0.16
* 9	0.93	0.51	0.47	—	—	—
* 10	—	—	—	0.11	0.40	0.15
11	0.87	0.41	0.26	0.11	0.38	0.15
12	0.83	0.39	0.35	0.11	0.38	0.19
13	0.84	0.42	0.33	0.10	0.38	0.17
14	0.92	0.40	0.27	0.13	0.38	0.16
15	0.92	0.40	0.26	0.13	0.38	0.16
16	0.92	0.40	0.27	0.13	0.38	0.16
17	0.92	0.40	0.26	0.13	0.38	0.16
18	0.88	0.40	0.34	0.11	0.39	0.18
19	0.88	0.43	0.35	0.11	0.39	0.18
20	0.88	0.43	0.30	0.11	0.39	0.17
21	0.93	0.44	0.25	0.11	0.38	0.15
22	0.93	0.45	0.26	0.11	0.39	0.15
* 23	0.85	0.38	0.15	0.10	0.38	0.17
* 24	0.85	—	—	0.10	—	—
25	0.87	0.41	0.23	0.11	0.38	0.15
26	0.86	(Ho) 0.40	0.25	0.11	(Ho) 0.39	0.16
27	0.88	(Ho) 0.40	0.25	0.10	(Ho) 0.38	0.15
28	0.87	0.41	0.24	0.11	0.35	0.17
29	0.90	0.50	0.22	0.20	0.40	0.25
* 30	0.88	0.43	0.25	0.11	0.39	0.15
31	0.88	0.43	0.25	0.11	0.39	0.15
32	0.88	0.43	0.25	0.11	0.39	0.15
* 33	0.88	0.43	0.25	0.11	0.39	0.15
34	0.88	0.43	0.25	0.11	0.39	0.15
35	0.88	0.43	0.25	0.11	0.39	0.15
36	0.87	0.41	0.23	0.11	0.38	0.15
37	0.87	0.41	0.23	0.11	0.38	0.15
38	0.87	0.41	0.23	0.11	0.38	0.15
39	0.87	0.41	0.23	0.11	0.38	0.15
40	0.87	0.41	0.23	0.11	0.38	0.15

[0101]

[0102] * 标记表示本发明的范围外的试样。

[0103] [表 4]

[0104] [表 4]

试样No.	还原煅烧后		再氧化后			再还原煅烧后	
	IR (绝缘电阻) 施加电压 25V 温度: 25℃	静电电容	IR (绝缘电阻) 施加电压 25V 温度: 25℃	静电电容	高温负载试验 100 小时后的绝缘电阻	IR (绝缘电阻) 施加电压 25V 温度: 25℃	静电电容
	Ω	μF	Ω	μF	Ω	Ω	μF
* 1	无法测定	0.410	2.0E+10	0.422	2.0E+05	无法测定	0.410
2	1.0E+10	0.470	1.0E+10	0.474	2.0E+06	1.0E+10	0.470
3	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.473	2.0E+07	1.0E+09	0.470
4	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.471	4.0E+07	1.0E+09	0.470
5	1.0E+09	0.471	1.0E+09	0.473	4.0E+07	1.0E+09	0.471
6	1.0E+09	0.472	1.0E+09	0.475	4.0E+07	1.0E+09	0.472
7	1.0E+08	0.472	1.0E+08	0.472	4.0E+07	1.0E+08	0.471
8	1.0E+07	0.470	1.0E+07	0.473	8.0E+05	1.0E+07	0.470
* 9	无法测定	0.470	1.0E+09	0.480	2.0E+05	无法测定	0.470
* 10	无法测定	0.470	1.0E+09	0.480	2.0E+05	无法测定	0.470
11	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.472	5.0E+07	1.0E+09	0.470
12	1.0E+09	0.475	1.0E+09	0.477	2.0E+07	1.0E+09	0.475
13	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.475	2.0E+07	1.0E+09	0.470
14	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.472	2.0E+07	1.0E+09	0.470
15	1.0E+09	0.450	1.0E+09	0.451	2.0E+07	1.0E+09	0.450
16	1.0E+09	0.460	1.0E+09	0.461	2.0E+07	1.0E+09	0.460
17	1.0E+09	0.455	1.0E+09	0.456	2.0E+08	1.0E+09	0.455
18	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.471	2.0E+07	1.0E+09	0.470
19	7.0E+08	0.465	7.0E+08	0.465	2.0E+07	7.0E+08	0.465
20	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.473	2.0E+07	1.0E+09	0.470
21	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.472	2.0E+07	1.0E+09	0.470
22	1.0E+09	0.450	1.0E+09	0.451	2.0E+07	1.0E+09	0.450
* 23	1.0E+09	0.485	1.0E+09	0.488	3.0E+05	1.0E+09	0.485
* 24	无法测定	0.475	1.0E+09	0.487	4.0E+05	无法测定	0.476
25	1.0E+09	0.470	1.0E+09	0.472	1.0E+07	1.0E+09	0.470
26	1.0E+09	0.460	1.0E+09	0.463	1.0E+07	1.0E+09	0.460
27	1.0E+09	0.450	1.0E+09	0.450	1.0E+07	1.0E+09	0.450
28	1.0E+09	0.471	1.0E+09	0.473	8.0E+05	1.0E+09	0.471
29	1.0E+09	0.471	1.0E+09	0.474	7.0E+05	1.0E+09	0.471
* 30	1.0E+06	0.460	1.0E+08	0.460	4.0E+05	1.0E+06	0.460
31	1.0E+08	0.471	1.0E+09	0.473	2.0E+07	1.0E+07	0.470
32	1.0E+09	0.471	1.0E+09	0.473	4.0E+07	1.0E+08	0.471
* 33	8.0E+06	0.40	1.0E+09	0.400	4.0E+05	8.0E+06	0.40
34	1.0E+09	0.471	1.0E+09	0.473	3.8E+07	1.0E+09	0.471
35	1.0E+09	0.471	1.0E+09	0.473	2.0E+07	1.0E+09	0.471
36	9.0E+06	0.470	1.0E+09	0.471	1.0E+07	9.0E+06	0.470
37	9.0E+06	0.470	1.0E+09	0.471	1.0E+07	9.0E+06	0.470
38	9.0E+06	0.470	1.0E+09	0.471	1.0E+07	9.0E+06	0.470
39	9.0E+06	0.470	1.0E+09	0.471	1.0E+07	9.0E+06	0.470
40	1.0E+09	0.440	1.0E+09	0.440	4.0E+07	1.0E+09	0.440

[0105]

[0106] * 标记表示本发明的范围外的试样。

[0107] 从表1~4的结果中可以清楚地看到,属于本发明的范围内的试样No. 2~8、11~22、25~29、31、32及34~40中,即使在还原煅烧后绝缘电阻也达到 $9 \times 10^6 \Omega$ 以上,另外,高温负载试验100小时后的绝缘电阻也达到 $7 \times 10^5 \Omega$ 以上,显示出高绝缘性。

[0108] 另外,电介质瓷器的组成除了稀土类元素的成分以外相同的试样 No. 4、26 及 27 当中,将 2 种稀土类元素设为钇及铽的试样 No. 4 的高温负载试验后的绝缘电阻高,绝缘电阻的降低小。

[0109] 另外,构成第一晶体组的晶体粒子的平均晶体粒径大于构成上述第二晶体组的晶体粒子的平均晶体粒径的试样 No. 2 ~ 8、11 ~ 22、25 ~ 28、31、32、34 ~ 40 中,高温负载试验 100 小时后的绝缘电阻也都为 8×10^5 以上。

[0110] 此外,在构成第一晶体组的晶体粒子的平均晶体粒径大于构成上述第二晶体组的晶体粒子的平均晶体粒径的试样中,在将钛酸钡设为 100 摩尔时,使电介质层含有的镁以 MgO 换算为 0.3 ~ 1.5 摩尔、含有的第一稀土类元素以 RE_2O_3 换算为 0.3 ~ 1.5 摩尔、含有的第二稀土类元素以 RE_2O_3 换算为 0.1 ~ 0.3 摩尔、含有的锰以 MnO 换算为 0.07 ~ 0.5 摩尔、含有的钒以 V_2O_5 换算为 0.1 ~ 0.4 摩尔的试样 No. 3 ~ 7、11 ~ 22、25 ~ 27、31、32 及 34 ~ 40 中,还原煅烧后及再还原煅烧后的绝缘电阻为 $1 \times 10^8 \Omega$ 以上,并且高温负载试验 100 小时后的绝缘电阻为 $1 \times 10^7 \Omega$ 以上。

[0111] 另外,本发明的试样中,即使将所得的叠层陶瓷电容器再次在还原气氛中进行热处理,任意试验的绝缘电阻也都为 $9 \times 10^6 \Omega$ 以上。

[0112] 与之不同,电介质层并非由第一晶体组的晶体粒子及第二晶体组的晶体粒子构成的试样(试样 No. 9、10)及未添加 V_2O_5 的试样 No. 1、以及只含有 1 种 Tb_2O_3 的试样 No. 23 中,无法测定还原煅烧后的绝缘电阻。另外,在 $b/(a+b)$ 比低于 0.5 的情况下,或在 $b/(a+b)$ 比高于 0.8 的情况下,还原煅烧后及再还原处理后的绝缘电阻都低于 $9 \times 10^6 \Omega$ 。

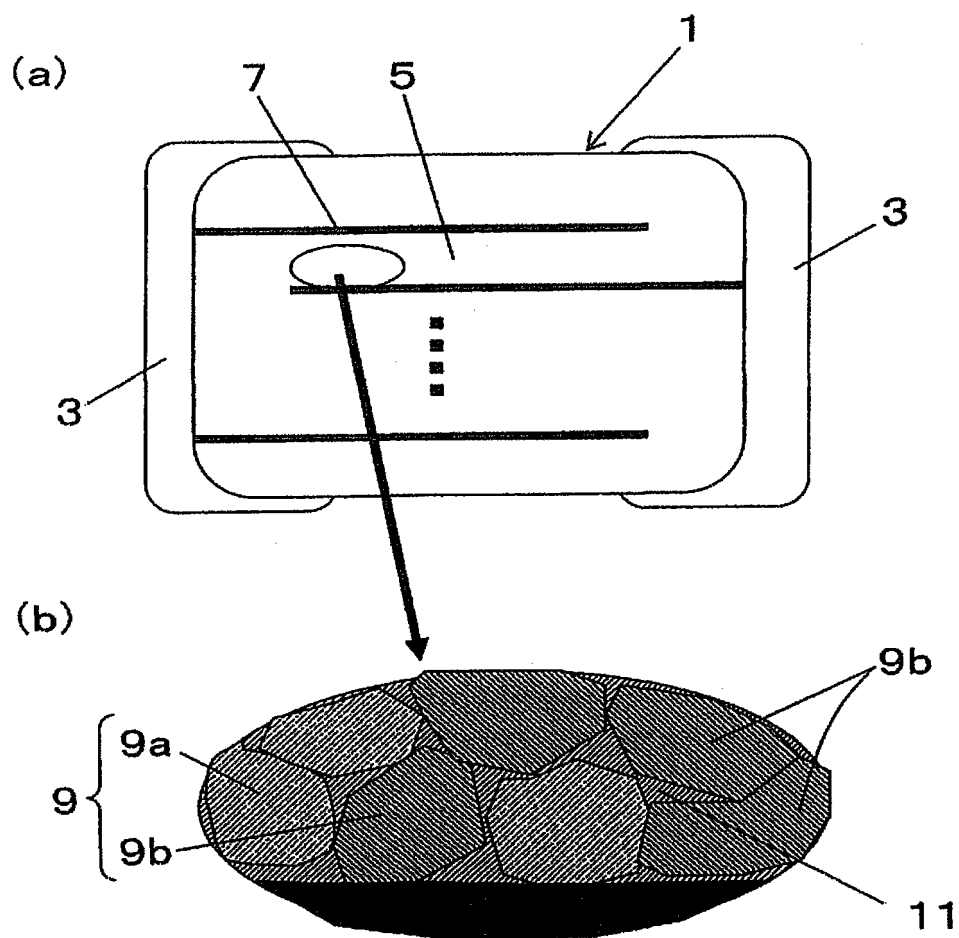


图 1

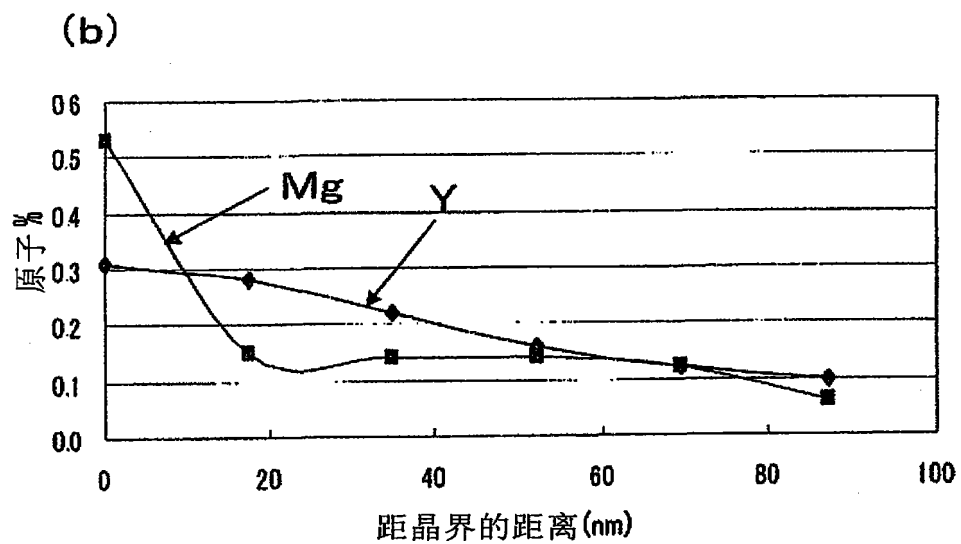
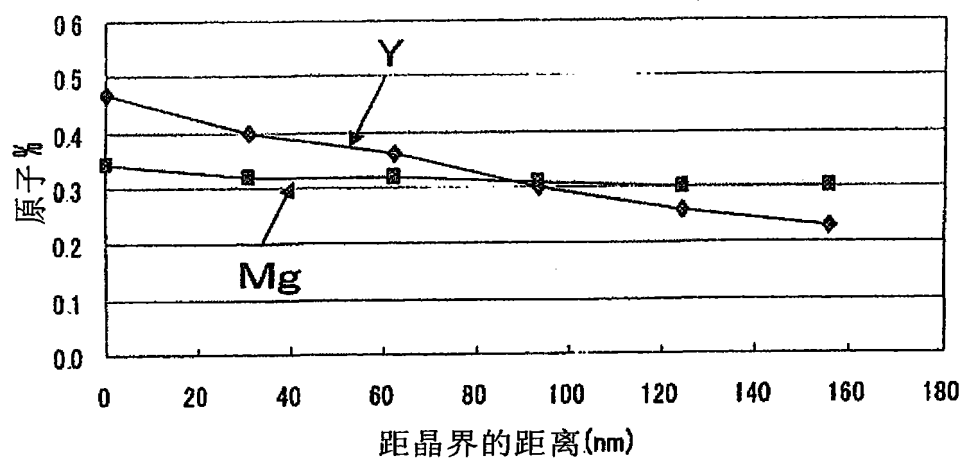


图 2

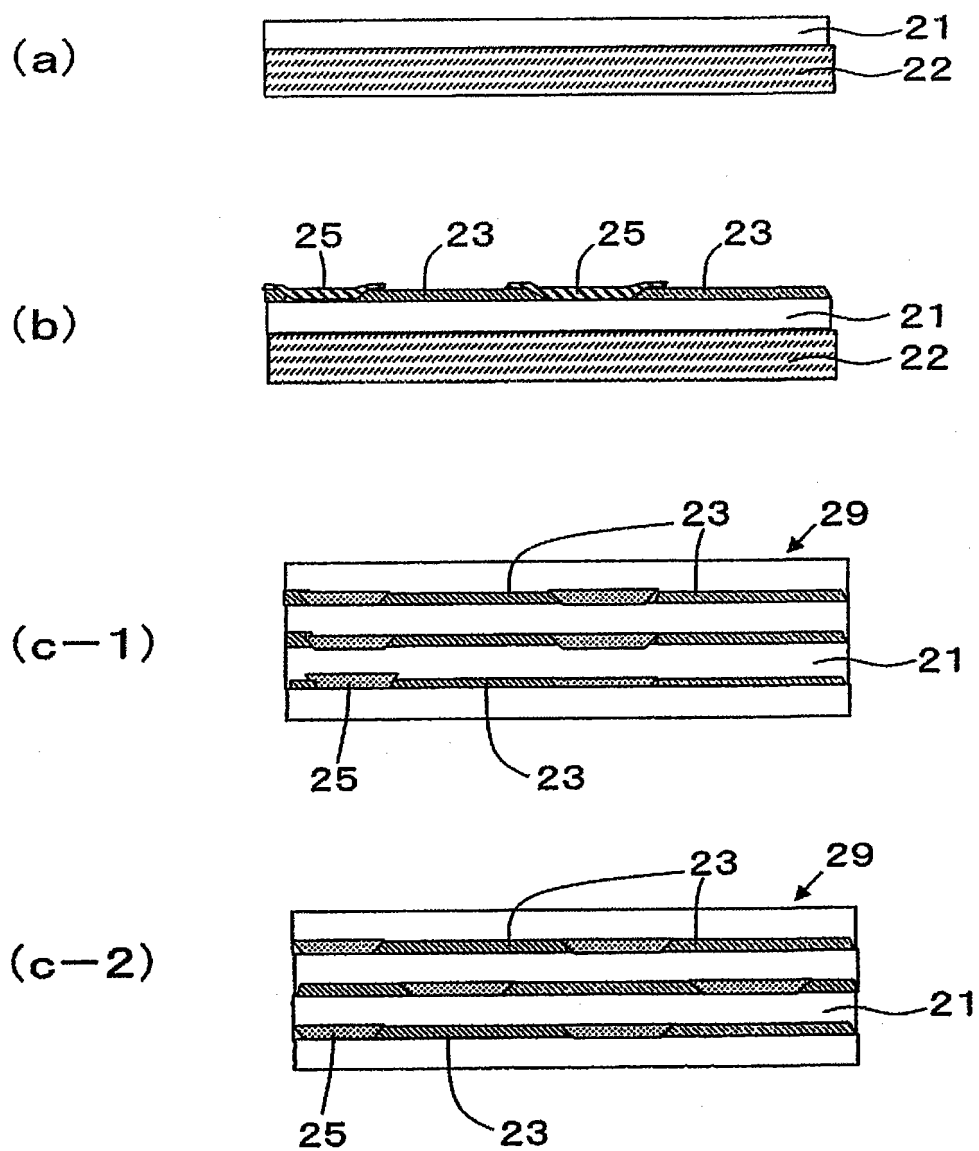


图 3