



(10) 授权公告号 CN 112955980 B

(45) 授权公告日 2023.01.10

(21) 申请号 201980071072.6

(22) 申请日 2019.10.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112955980 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(30) 优先权数据
2018-205568 2018.10.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/040151 2019.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/090415 JA 2020.05.07

(73) 专利权人 昭荣化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 冈村宽志 秋本裕二

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

专利代理师 沈雪

(51) Int.Cl.
H01B 1/22 (2006.01)
C04B 35/468 (2006.01)
H01G 4/30 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2010189252 A, 2010.09.02
US 2002043698 A1, 2002.04.18
WO 2018180048 A1, 2018.10.04
JP 2016145119 A, 2016.08.12
CN 102201284 A, 2011.09.28
CN 104508772 A, 2015.04.08
CN 106373779 A, 2017.02.01
JP H04305021 A, 1992.10.28
JP 2000063901 A, 2000.02.29

审查员 韩伟

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

Ni糊及层叠陶瓷电容器

(57) 摘要

本发明涉及一种Ni糊,其包含:(A)以Ni为主的导电性粉末、(B)粘合剂树脂、(C)有机溶剂、以及(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物,相对于(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,上述烧绿石型氧化物的含量为0.05~2.0质量份。根据本发明,可以提供一种可以极力抑制因Sn对Ni的固溶导致的熔点降低、并且可以提高高温负荷寿命的内部电极用的Ni糊,另外,可以提供一种即使进行电介质层的进一步薄层化及高电场强度的电压施加、也显示出优异的可靠性的层叠陶瓷电容器。

1. 一种Ni糊,其包含:

(A) 以Ni为主的导电性粉末、

(B) 粘合剂树脂、

(C) 有机溶剂、以及

(D) 含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物,

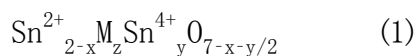
相对于(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,所述烧绿石型氧化物的含量为0.05~2.0质量份。

2. 根据权利要求1所述的Ni糊,其中,

相对于所述(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,所述烧绿石型氧化物的含量为0.1~0.6质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的Ni糊,其中,

所述烧绿石型氧化物是下述通式(1)表示的烧绿石型氧化物,



式中,M为Ta及Nb中的任一种或两种,x为0~0.6,y为0~0.5,y+z=2。

4. 一种层叠陶瓷电容器,其具备:

交替层叠有多个陶瓷电介质层、和含有Ni的多个内部电极层的陶瓷层叠体;以及

形成于所述陶瓷层叠体的外表面的外部电极,

在所述陶瓷电介质层与所述内部电极层的界面存在含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的复合氧化物,

所述内部电极层由将权利要求1~3中任一项所述的Ni糊在900~1400℃下烧成而成的烧成物形成。

5. 一种层叠陶瓷电容器,其具备:

交替层叠有多个陶瓷电介质层、和含有Ni的多个内部电极层的陶瓷层叠体;以及

形成于所述陶瓷层叠体的外表面的外部电极,

所述内部电极层由将权利要求1~3中任一项所述的Ni糊在900~1400℃下烧成而成的烧成物形成。

Ni 糊及层叠陶瓷电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造可靠性高的层叠陶瓷电容器的内部电极形成用的Ni糊、和使用该Ni糊制造的层叠陶瓷电容器。

背景技术

[0002] 近年来随着电子技术的发展,对层叠陶瓷电容器的小型化及大容量化的要求进一步提高。为了满足这些要求,进行了构成层叠陶瓷电容器的电介质层的薄层化。但如果将电介质层薄层化,则对平均每1层施加的电场强度相对变高。因此,要求施加电压时的可靠性的提高。

[0003] 这里,层叠陶瓷电容器一般如下所述地制造。首先,使电介质陶瓷原料粉末分散于树脂粘合剂中,在片化而成的陶瓷生片上以给定的图案印刷以含有导电性粉末和根据期望添加的陶瓷粉末等的无机粉末、树脂粘合剂及溶剂为主成分的内部电极用的导电性糊,进行干燥,将溶剂除去,形成内部电极干燥膜。接下来,将多片得到的具有内部电极干燥膜的陶瓷片堆积,进行压接,制成层叠体,切断成给定的形状后,在高温下进行烧成,得到陶瓷坯体。然后,在陶瓷坯体的两端面涂布外部电极用的导电性糊后,进行烧成,得到层叠陶瓷电容器,需要说明的是,对于外部电极,也有时在未烧成的层叠体涂布外部电极用糊,与陶瓷坯体同时进行烧成。而且,作为内部电极,已知以Ni为主成分的内部电极(例如专利文献1)。

[0004] 制造在内部电极中使用了Ni作为主成分的层叠陶瓷电容器时,为了防止Ni的氧化,必须在还原气氛中进行烧成,但此时,会对电介质层导入氧缺损,这存在会引起高温负荷寿命降低的问题。

[0005] 因此,专利文献2中记载了想要通过使用在Ni中固溶有Sn的内部电极,电介质层与电极层的界面的电气屏障高度变化,从而实现高温负荷寿命的发明。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2001-101926

[0009] 专利文献2:W02012/111592

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 然而,如果在Ni中固溶Sn,则Ni的熔点降低,促进烧结,因此,在烧成时,容易在电极层的各个位置引起隆起(ball up),降低电极膜的连续性。而且,电极膜的连续性的降低会导致电容器的容量降低。

[0012] 因此,本发明的目的在于,提供一种可以极力抑制因Sn对Ni的固溶导致的熔点降低、并且可以提高高温负荷寿命的内部电极用的Ni糊。另外,本发明的目的在于提供一种即使进行电介质层的进一步薄层化及高电场强度的电压施加、也显示出优异的可靠性的层叠陶瓷电容器。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 上述问题可以通过以下的本发明来解决。

[0015] 即,本发明(1)提供一种Ni糊,其包含:

[0016] (A)以Ni为主的导电性粉末、

[0017] (B)粘合剂树脂、

[0018] (C)有机溶剂、以及

[0019] (D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物,

[0020] 相对于(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,上述烧绿石型氧化物的含量为0.05~2.0质量份。

[0021] 另外,本发明(2)提供(1)所述的Ni糊,其中,

[0022] 相对于上述(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,上述烧绿石型氧化物的含量为0.1~0.6质量份。

[0023] 另外,本发明(3)提供(1)或(2)所述的Ni糊,上述烧绿石型氧化物是下述通式(1)表示的烧绿石型氧化物,

[0024]
$$\text{Sn}^{2+}_{2-x}\text{M}_z\text{Sn}^{4+}_y\text{O}_{7-x-y/2} \quad (1)$$

[0025] 式中,M为Ta及Nb中的任一种或两种,x为0~0.6,y为0~0.5,y+z=2。

[0026] 另外,本发明(4)提供一种层叠陶瓷电容器,其具备:

[0027] 交替层叠有多个陶瓷电介质层、和含有Ni的多个内部电极层的陶瓷层叠体、以及

[0028] 形成于上述陶瓷层叠体的外表面的外部电极,

[0029] 在上述陶瓷电介质层与上述内部电极层的界面存在含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的复合氧化物。

[0030] 另外,本发明(5)提供一种层叠陶瓷电容器,其具备:

[0031] 交替层叠有多个陶瓷电介质层、和含有Ni的多个内部电极层的陶瓷层叠体、以及

[0032] 形成于上述陶瓷层叠体的外表面的外部电极,

[0033] 上述内部电极层由将(1)~(3)中任一项所述的Ni糊在900~1400℃下烧成而成的烧成物形成。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,可以提供可以极力抑制因Sn对Ni的固溶导致的熔点降低、并且可以提高高温负荷寿命的内部电极用的Ni糊。另外,根据本发明,可以提供即使进行电介质层的进一步薄层化及高电场强度的电压施加、也显示出优异的可靠性的层叠陶瓷电容器。

具体实施方式

[0036] 本发明的Ni糊包含:

[0037] (A)以Ni为主的导电性粉末、

[0038] (B)粘合剂树脂、

[0039] (C)有机溶剂、以及

[0040] (D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物,

[0041] 相对于上述(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,上述烧绿石型氧化物的含量为0.05~2.0质量份。

[0042] 本发明的Ni糊可以应用于层叠陶瓷电容器的内部电极形成用途,另外,也可以应用于层叠陶瓷驱动器及其它陶瓷电子部件。

[0043] 本发明的Ni糊至少包含(A)以Ni为主的导电性粉末、(B)粘合剂树脂、(C)有机溶剂、以及(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物。

[0044] 与本发明的Ni糊相关的(A)以Ni为主的导电性粉末是在内部电极的形成用的Ni糊中用作导电性粉末、且主要含有Ni的粉末。作为(A)以Ni为主的导电性粉末,可举出仅含有金属Ni的粉末。另外,作为(A)以Ni为主的导电性粉末,只要能发挥本发明的作用效果,可列举Ni与其它化合物的复合粉末、Ni与其它化合物的混合粉末、Ni与其它金属的合金粉末等。作为Ni与其它化合物的复合粉末,可列举例如:用玻璃质薄膜包覆Ni粉末的表面的复合粉末、用氧化物包覆Ni粉末的表面的复合粉末、用有机金属化合物、表面活性剂、脂肪酸类等对Ni粉末的表面进行了表面处理而得到的复合粉末。作为Ni与其它化合物的混合粉末,可举出例如:Ni粉末、与后述的共用材料粉末等的混合粉末。另外,作为可用于合金粉末的其它金属,只要是与Ni合金化时不易引起熔点降低的金属即可,作为一例,可列举Cu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ir、Re、Ru、Os、In、Ga、Zn、Bi、Pb、Fe、V、Y等。(A)以Ni为主的导电性粉末中的Ni含量只要能发挥本发明的作用效果,就没有特别限制,优选为60质量%以上、特别优选为80质量%以上、进一步优选为100质量%。

[0045] (A)以Ni为主的导电性粉末的平均粒径没有特别限定,优选为0.05~1.0 μm 。通过使(A)以Ni为主的导电性粉末的平均粒径为上述范围内,从而容易形成致密且平滑性高、薄的内部电极层。需要说明的是,在本说明书中,只要没有特别说明,则表示数值范围的符号“~”表示包含记载于符号“~”的前后数值的范围。即,只要没有特别说明,则例如“0.05~1.0”的记载与“0.05以上且1.0以下”的含义相同。

[0046] 在本发明的Ni糊中,(A)以Ni为主的导电性粉末的含量没有特别限制,考虑到Ni糊的成品粘度、印刷性、保存稳定性等等,通常在30~95质量%的范围内适宜选择。另外,作为本发明的Ni糊中的(A)以Ni为主的导电性粉末的含量,可以在50~95质量%的范围内选择。

[0047] 与本发明的Ni糊相关的(B)粘合剂树脂只要能用于内部电极形成用的导电性糊,就没有特别限制。作为(B)粘合剂树脂,可列举通常用作内部电极形成用的导电性糊的粘合剂树脂、例如乙基纤维素等纤维素系树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、丁缩醛树脂、环氧树脂、酚醛树脂、松香等。

[0048] 本发明的Ni糊中的(B)粘合剂树脂的含量没有特别限制,相对于(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,通常为0.1~30质量份、优选为1~15质量份。

[0049] 与本发明的Ni糊相关的(C)有机溶剂只要溶解(B)粘合剂树脂,就没有特别限定,可列举例如:醇系、醚系、酯系、烃系等溶剂、它们的混合溶剂。

[0050] 与本发明的Ni糊相关的(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物是含有Sn和Ta的复合氧化物、含有Sn和Nb的复合氧化物、或者含有Sn、Ta以及Nb的复合氧化物,并且是具有烧绿石型的结构的氧化物。本发明的Ni通过包含(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物,烧成后的层叠陶瓷电容器的高温负荷寿命提高。(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物只要发挥本发明的效果,则也可以含有Sn、Ta及Nb以外的金属元素。

[0051] 在本发明的Ni糊中,相对于(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,(D)含有Ta和Nb

中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物的含量为0.05~2.0质量份、优选为0.1~0.6质量份。通过使本发明的Ni糊中的(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物的含量在上述范围内,从而可以极力抑制元素向电极层及电介质层侧的扩散,可以高效且可靠地提高高温负荷寿命。另一方面,Ni糊中的(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物的含量超过上述范围而变多时,存在高温负荷寿命提高变少的倾向,而且寿命的偏差变大。另外,Ni糊中的(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物的含量小于上述范围时,不能得到上述高温负荷寿命的提高效果。

[0052] (D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物具有以 $\text{Sn}_2(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_7$ 为基本的烧绿石结构,如以往所知,烧绿石结构可以在下述通式(1)表示的范围内保持单相。

[0053] (D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物优选为下述通式(1)表示的烧绿石型氧化物:



[0055] (式中,M为Ta及Nb中的任一种或两种,x为0~0.6,y为0~0.5,y+z=2。)在通式(1)表示的烧绿石型氧化物中,M元素可以仅为Ta,可以仅为Nb,也可以为Ta与Nb的组合。也就是说,在通式(1)表示的烧绿石型氧化物中,作为M元素的Ta与Nb的比率以摩尔比计为100:0~0:100。需要说明的是,按照上述通式(1)的记载, $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 成为 $\text{Sn}^{2+}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$,但在本说明书中,按照惯例表示为 $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 。

[0056] 作为向本发明的Ni糊中添加(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物(以下也记载为(D)成分。)的方法,可列举例如:以粉末的形式添加(D)成分的方法、将(D)成分的粉末浆料化并添加的方法、用(D)成分包覆(A)以Ni为主的导电性粉末的表面的方法等。在以粉末或浆料的形式使用(D)成分的情况下,(D)成分的平均粒径优选为(A)以Ni为主的导电性粉末的平均粒径的50%以下、特别优选为30%以下。本发明的Ni糊中的(D)成分的含量少,因此,通过使(D)成分的平均粒径在上述范围内,从而可以更均质地分散于印刷后的电极膜内。

[0057] 需要说明的是,根据本发明人等进行的实验,按照烧成后成为烧绿石型氧化物的量称量SnO和 Ta_2O_5 ,向Ni糊中添加,进行烧成时,虽然观察到高温负荷寿命的提高,但是比本发明的作用效果小。

[0058] 本发明的Ni糊通常可以含有在内部电极形成用的Ni糊中添加的共用材料粉末。任意含有的共用材料粉末是以使内部电极的烧结收缩行为接近电介质层为目的的物质,该共用材料粉末的种类没有特别限定,期望以由与陶瓷电介质的反应导致的电容器的特性变化成为最小的方式进行选择。作为共用材料粉末,优选通常在内部电极形成用的Ni糊中使用的这样的通式: ABO_3 (其中,A为Ba、Ca及Sr的至少1种,B为Ti、Zr及Hf的至少1种。)表示的陶瓷粉末,例如钛酸钡、锆酸锶、锆酸钙等钙钛矿型氧化物粉末、在它们中添加了各种添加剂而得到的陶瓷粉末。另外,作为共用材料粉末,优选与作为电介质层的主成分使用的电介质陶瓷原料粉末相同的组成、或者近似的组成的粉末。需要说明的是,可以预先使共用材料粉末附着于(A)以Ni为主的导电性粉末的表面,然后与Ni糊中的其它成分混合。

[0059] 在本发明的Ni糊含有共用材料粉末的情况下,在本发明的Ni糊中,相对于(A)以Ni为主的导电性粉末100质量份,共用材料粉末的含量以共用材料粉末合计计为30质量份以

下。Ni糊中的共用材料粉末的含量超过上述范围时,除了电极层变厚、容易产生结构缺陷以外,电极层成为不连续膜。

[0060] 共用材料粉末的平均粒径没有特别限定,由于展现出更优异的烧结抑制效果及致密性提高效果,优选为(A)以Ni为主的导电性粉末的平均粒径的30%以下。此外,从高温负荷寿命的提高效果变高的方面考虑,优选糊中的共用材料粉末的总比表面积大于(A)以Ni为主的导电性粉末的总比表面积。需要说明的是,通过选择共用材料粉末的平均粒径及含量,可以使糊中的共用材料粉末的总比表面积大于(A)以Ni为主的导电性粉末的总比表面积。然而,共用材料粉末的平均粒径过小时,随着表面积的增大,粉末本身的烧结变得过快,因此,以Ni为主的导电性粉末的烧结抑制效果变低,因而共用材料粉末的平均粒径优选为0.01 μm 以上。

[0061] 除上述以外,本发明的Ni糊还可以根据需要含有通常会在内部电极形成用的Ni糊中添加的增塑剂、分散剂、表面活性剂等添加剂。

[0062] 本发明的Ni糊通过按照通常的方法将上述(A)以Ni为主的导电性粉末、(B)粘合剂树脂、(C)有机溶剂、(D)含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的烧绿石型氧化物、及其它根据需要添加的共用材料粉末、各种添加剂均匀地混合分散而制备。

[0063] 本发明的层叠陶瓷电容器使用本发明的Ni糊按照如下所述的方法来制造。

[0064] 首先,使电介质陶瓷原料粉末分散于树脂粘合剂中,通过刮片法、模涂法等进行片成形,制作含有电介质陶瓷原料粉末的陶瓷生片。作为用于形成电介质层的电介质陶瓷原料粉末,可使用钛酸钡系、锆酸锶系、锆酸钙锶系等钙钛矿型氧化物、或用其它金属元素取代构成上述钙钛矿型氧化物的金属元素的一部分而得到的粉末等、以通常的钙钛矿型氧化物为主成分的粉末。根据需要,在这些原料粉末中配合用于调整电容器特性的各种添加剂。关于原料粉末的粒径,例如在将电介质陶瓷层的厚度设为5.0 μm 以下的情况下,平均粒径优选为0.05~0.4 μm 左右。接下来,通过丝网印刷等通常的方法在得到的陶瓷生片上涂布本发明的Ni糊,进行干燥,将溶剂除去,形成给定图案的内部电极糊干燥膜。接下来,仅堆积给定片数的形成有内部电极糊膜的陶瓷生片,进行加压层叠,制作未烧成的层叠体。接下来,将得到的层叠体切断成给定的形状后,在高温下进行烧成,将电介质层与电极层同时烧结,得到层叠陶瓷电容器坯体。然后,在坯体的两端面,烧结形成端子电极,得到本发明的层叠陶瓷电容器。需要说明的是,也可以将端子电极在上述层叠体的烧成前安装,与层叠体同时进行烧成。

[0065] 如此得到的本发明的层叠陶瓷电容器具备:

[0066] 交替层叠有多个陶瓷电介质层、和含有Ni的多个内部电极层的陶瓷层叠体、以及

[0067] 形成于上述陶瓷层叠体的外表面的外部电极,

[0068] 在上述陶瓷电介质层与上述内部电极层的界面存在含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的复合氧化物。

[0069] 与本发明的层叠陶瓷电容器相关的陶瓷电介质层如下所述地形成:作为电介质陶瓷原料粉末,使用钛酸钡系、锆酸锶系、锆酸钙锶系等钙钛矿型氧化物、或者用其它金属元素取代构成这些钙钛矿型氧化物的金属元素的一部分而成的粉末等、以通常的钙钛矿型氧化物为主成分的粉末,将这些电介质陶瓷原料粉末成形,在还原性气氛中,以900~1400 $^{\circ}\text{C}$ 、优选为1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 进行烧成而形成。

[0070] 本发明的层叠陶瓷电容器中的含有Ni的内部电极层使用本发明的Ni糊而形成,即通过丝网印刷等将本发明的Ni糊在电介质层形成用的陶瓷生片上成形,进行干燥并烧成而形成。因此,与本发明的层叠陶瓷电容器相关的含有Ni的内部电极层在陶瓷电介质层与内部电极层的界面存在“含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的复合氧化物”。而且,本发明的层叠陶瓷电容器通过在陶瓷电介质层与内部电极层的界面存在“含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的复合氧化物”,从而可以极力地抑制因Sn对Ni的固溶导致的熔点降低,并且高温负荷寿命提高,因此,即使进行电介质层的进一步薄层化及高电场强度的电压施加,也显示出优异的可靠性。

[0071] 需要说明的是,在陶瓷电介质层与内部电极层的界面存在“含有Ta和Nb中的任一者或两者、以及Sn的复合氧化物”通过将TEM(透射型电子显微镜)与EDS(能量分散型X射线光谱法)、WDS(波长分散型X射线光谱法)、或EELS(电子能量损失谱法)等元素分析方法组合来确认。

[0072] 与本发明的层叠陶瓷电容器相关的含有Ni的内部电极层通过将本发明的Ni糊在还原性气氛中以900~1400℃、优选为1100~1300℃进行烧成而形成。

[0073] 与本发明的层叠陶瓷电容器相关的外部电极只要可以用作层叠陶瓷电容器的外部电极,就没有特别限制。

[0074] 另外,本发明的层叠陶瓷电容器具备:

[0075] 交替层叠有多个陶瓷电介质层、和含有Ni的多个内部电极层的陶瓷层叠体、以及

[0076] 形成于上述陶瓷层叠体的外表面的外部电极,

[0077] 上述内部电极层由将本发明的Ni糊在900~1400℃下烧成而成的烧成物形成。

[0078] 在本发明的层叠陶瓷电容器中,内部电极层如下所述地形成:通过丝网印刷等将本发明的Ni糊在层叠层形成用的陶瓷生片上成形,进行干燥并烧成而形成。本发明的Ni糊的烧成温度为900~1400℃、优选为1100~1300℃,烧成气氛为还原性气氛。

[0079] 以下,基于具体的实验例对本发明进行说明,但本发明不限于此。

[0080] 实施例

[0081] (实施例1)

[0082] <Ni糊及层叠陶瓷电容器的制造>

[0083] 首先,为了得到组成 $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 的烧绿石型氧化物,分别称量SnO粉末和 Ta_2O_5 粉末并混合,在含有 N_2 -0.1% H_2 - H_2O 气体的还原气氛中以1000℃进行了烧成后,粉碎至平均粒径达到0.05 μm ,制造含有Sn和Ta的烧绿石型氧化物。需要说明的是,通过XRD(X射线衍射)对得到的物质为含有Sn和Ta的烧绿石型氧化物进行确认。

[0084] 接下来,相对于平均粒径0.3 μm 的球状镍粉末100质量份,以下述比率准备作为共用材料粉末的平均粒径0.05 μm 的 BaTiO_3 粉末10.0质量份、乙基纤维素(粘合剂树脂)6.0质量份、表面活性剂2.0质量份、增塑剂1.0质量份、及乙酸二氢松油酯(有机溶剂)100质量份,向其中分别以表1所示的量混合上述得到的含有Sn和Ta的烧绿石型氧化物粉末,使用三辊磨机进行混炼,从而制作了12种Ni糊。

[0085] 接下来,在陶瓷生片的作为主成分的平均粒径0.2 μm 的 BaTiO_3 粉末中添加聚乙烯基丁缩醛系粘合剂、乙醇以及调整电容器特性的添加剂,通过介质研磨进行湿式混合,制备了陶瓷浆料。

[0086] 通过模涂法对该陶瓷浆料进行片成形,准备了厚度 $5.5\mu\text{m}$ 的陶瓷生片。

[0087] 接下来,在该陶瓷生片上以 $1.5\text{mm}\times 3.0\text{mm}$ 的矩形的图案印刷Ni糊后进行干燥,从而形成了内部电极干燥膜。内部电极干燥膜的厚度为 $1.5\mu\text{m}$ 。将具有内部电极干燥膜的陶瓷生片以电介质有效层成为50层的方式进行堆积,在 90°C 下施加 $1250\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力,进行压接及成形,得到了未烧成的陶瓷层叠体。

[0088] 将该陶瓷层叠体在含有 $\text{N}_2-0.1\%\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 气体的气氛中加热至 700°C ,使粘合剂燃烧后,在 1220°C 下的氧分压成为 $1\times 10^{-8}\text{atm}$ 的含有 $\text{N}_2-0.1\%\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 气体的还原气氛中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行升温,在 1220°C 下保持2小时,进行烧结致密化,然后,在冷却阶段,在 $\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ 气体气氛中以 1000°C 进行3小时的再氧化处理,由此得到了层叠陶瓷坯体。

[0089] 接下来,在层叠陶瓷坯体的两端面涂布含有Cu粉末和BaO系玻璃料的外部电极形成用的Cu糊,在 N_2 气氛中,以 780°C 的温度进行烧结,形成外部电极,由此制作了层叠陶瓷电容器。

[0090] 对上述12种Ni糊全部进行上述操作,从而得到了表1的试样编号1~12的试样。需要说明的是,在表1中,对试样编号标记*的试样是不满足本发明的要件的比较例。

[0091] 得到的层叠陶瓷电容器的外形尺寸为宽度(W): 1.6mm 、长度(L): 3.2mm 、厚度(T): 0.7mm ,内部电极层的厚度为 $1.2\mu\text{m}$,夹隔于内部电极间的陶瓷电介质层的厚度为 $4.0\mu\text{m}$ 。另外,平均每1层电介质层的对置电极的面积为 3.25mm^2 。

[0092] <特性的评价>

[0093] 对于如上所述地制作的各层叠陶瓷电容器(表1的试样编号1~12的试样),按照以下说明的方法进行高温负荷试验,并且进行内部电极层的连续性的评价、及电介质层与内部电极层的界面附近的观察。

[0094] (1) 高温负荷试验

[0095] 分别从试样编号1~12的各试样中取样15个,在 180°C 、 60V 的条件下进行高温负荷试验,将绝缘电阻降低1位为止所需的时间设为各层叠陶瓷电容器的故障时间。然后,对该故障时间绘制威布尔图,求出MTTF(平均故障时间)。

[0096] 另外,根据威布尔图得到的形状参数m值用于评价故障时间的偏差,因此,该m值越大,故障时间的偏差越小,作为电容器是期望的。

[0097] 将MTTF及m值的评价结果一并记载于表1。

[0098] (2) 内部电极层的连续性评价

[0099] 将试样编号1~12的各个层叠陶瓷电容器在与内部电极层正交的面切断,通过SEM(扫描型电子显微镜)进行观察。观察倍率为1000倍,从观察视野中随机选择10个内部电极,计测存在电极的部分相对于整体长度的比例,作为连续性进行评价。这里,将连续性为95%以上设为○,小于95%设为×,一并记载于表1。

[0100] (3) 电介质层与内部电极层的界面附近的观察

[0101] 将试样编号1~12的各个层叠陶瓷电容器坯体在与内部电极层正交的面切断,对相当于片的中央部的区域使用利用FIB(聚焦离子束)的微量取样加工法进行加工,制作经薄片化后的分析用的试样。通过高分解能力的TEM(透射型电子显微镜)观察该试样。将观察位置设为电介质层与内部电极层的界面附近。

[0102] [表1]

试样编号	组成	添加量 ¹⁾ (质量份)	MTTF (小时)	m值	膜的连续性 (≥95%)
* 1	—	0	77.1	12.65	○
2	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.05	101.1	13.18	○
3	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.1	155.8	15.36	○
4	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.3	190.4	18.76	○
5	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.5	218.9	17.48	○
6	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.6	234.5	15.66	○
7	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.7	248.4	11.71	○
8	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	0.8	240.9	8.27	○
9	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	1.0	243.6	5.88	○
10	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	1.5	220.6	4.15	○
11	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	2.0	182.1	3.52	○
* 12	Sn ₂ Ta ₂ O ₇	3.0	168.8	2.90	×

[0104] 1) 含有Sn和Ta的烧绿石型氧化物粉末相对于球状镍粉100质量份的添加量(质量份)

[0105] 如表1所示,相对于未添加Sn₂Ta₂O₇的烧绿石型氧化物的试样(试样编号1),在添加了Sn₂Ta₂O₇的烧绿石型氧化物的全部试样(试样编号2~12)中,MTTF增加。通过将Sn₂Ta₂O₇的烧绿石型氧化物的添加量相对于球状镍粉末100质量份设为0.1质量份以上,MTTF提高了2倍以上。

[0106] 另一方面,可以确认在添加了Sn₂Ta₂O₇的烧绿石型氧化物的全部试样(试样编号2~12)中,在电介质层与内部电极层之间存在Sn和Ta的复合氧化物层。因此,MTTF的提高可以说与Sn和Ta的复合氧化物层的存在有关。

[0107] 另外,作为故障时间的偏差的指标的m值在Sn₂Ta₂O₇的烧绿石型氧化物的添加量相对于球状镍粉末100质量份为0.4质量份前后时显示出极大,而且成为0.7质量份以上时,m值小于未添加的情况。这与在电介质层中内部电极附近比电介质层的内部区域更促进粒成长的情况相一致。

[0108] 另外,内部电极的连续性在试样编号1~11中显示出98%以上,在Sn₂Ta₂O₇的烧绿石型氧化物的添加量相对于球状镍粉末100质量份为3.0质量份试样编号12中,连续性为93%,电极膜的隆起变得显著。

[0109] 由以上内容可知,为了极力抑制因元素对Ni的固溶导致的熔点降低、提高高温负荷寿命,相对于球状镍粉末100质量份,Sn₂Ta₂O₇的烧绿石型氧化物的添加量为0.05~2.0质量份的范围内即可,进而,如果为0.1~0.6质量份的范围内,则可以将MTTF提高2倍以上而不会降低m值,能够高效且可靠地提高高温负荷寿命。

[0110] (实施例2)

[0111] 将Sn₂Ta₂O₇的烧绿石型氧化物的组成设为Sn²⁺_{1.865}Ta₂O_{6.865}和Sn²⁺_{1.75}Ta_{1.75}Sn⁴⁺_{0.25}O_{6.625},除此以外,进行了与实施例1同样的实验,结果两者均得到了与实施例1同样的结果。即,可以确认,通过在Ni糊中包含含有Sn和Ta的单相的烧绿石型氧化物,从而可以发挥本发明的作用效果。