

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：P3132168

※ 申請日期：P3, 10, 22

※IPC 分類：H01G 4/12

一、發明名稱：(中文/英文)

層積陶瓷電容器/MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

TDK 股份有限公司/TDK CORPORATION

代表人：(中文/英文) 澤部肇/HAJIME SAWABE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號

國 籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 梅田裕二/YUJI UMEDA

2. 佐藤陽/AKIRA SATO

國 籍：(中文/英文)

1.2. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2003/10/24、2003-365087

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種層積陶瓷電容器，更詳細地說，是有關於一種因應小型大容量化之層積陶瓷電容器。

【先前技術】

所謂層積陶瓷電容器之電子元件的製作可例如於特定介電陶瓷組成物所形成之陶瓷生胚片(green sheet)上印刷具有所需圖案之內電極，再將此複數交互層積，並進行一體化形成生胚晶片(green chip)，其後同時對其進行燒結來製造。為了使層積陶瓷電容器之內電極層可藉由燒結與陶瓷介質進行一體化，必須選擇不會與陶瓷介質發生反應之材料。因此，早期內部電極之材料均使用白金與鈀等昂貴之貴金屬。

近年來開發出一種可使用鎳與銅等低價位之卑金屬的介電陶瓷組合物，而達到大幅降低成本之目標。

目前隨著電子電路之高密度化，對電子元件之小型化需求日益增高，層積陶瓷電容器也朝小型化、大容量化快速發展。為因應此趨勢，發展出將層積陶瓷電容器中 1 層之介電層薄膜化之方法。

然而，將介電層薄膜化卻容易造成層積陶瓷電容器發生短路等不良情形。此解決方法之一係將介電粒子細微化；但將介電粒子細微化時，會使得介電常數大幅降低。由此可知，若進行介電層之薄膜化的話，難以避免短路等

不良情形、且得到高介電常數。

為了解決上述問題，日本專利公開公報第 2001-316114 號中揭露以下方法。文獻中指出可藉由將具有鈦鈦礦構造之氧化物之粒徑設定於 $0.03\sim 0.2\mu\text{m}$ 內，來解決上述問題，上述氧化物例如為鈦酸鋇。

然而，此文獻中所揭露之發明，特別是實施例中所揭露之發明係使用細微之鈦酸鋇粉末；但若使用如此細微之鈦酸鋇粉末的話，於製作介電漿料時難以使添加之副成分原料進行分散，故必須使用易分散之副成分原料。而且，此文獻之實施例中含有較多之 Mg 副成分。由於 Mg 一般會有抑制鈦酸鋇於居里點處之介電常數高峰點的作用，因此當 Mg 添加量增多時，會使溫度特性，尤其是高溫側之溫度特性發生問題。

此外，日本專利公開公報(平成)第 9-35985 號中提出一種層積陶瓷電子元件，使沿著位於內電極間之陶瓷層之厚度方向上所存在的陶瓷粒子數 n 未滿 5(其中陶瓷粒子數 n 係指陶瓷層厚度/陶瓷粒子之平均粒徑)。根據此文獻，藉由將陶瓷層積電子元件形成上述構造，可有效防止所謂脫層(delamination)之層間剝離現象、及裂痕等結構缺陷問題。

然而，上述日本專利公開公報(平成)第 9-35985 號中所揭露之陶瓷層積電子元件，特別是實施例中所揭露之陶瓷層積電子元件，僅提及可防止脫層與裂痕等結構缺陷問題，卻未清楚說明其電氣特性。而且，實施例所揭示之陶瓷層積電子元件之陶瓷層厚度為 $5\mu\text{m}$ ，此厚度難以使層積

陶瓷電容器達到小型化與大容量化之目標。因此，此文獻於進行介電層(陶瓷層)之薄膜化(例如於 $2.0\mu\text{m}$ 以下)時，並未清楚說明最好將介電層於厚度方向上之粒子數設定於多少範圍，才能獲得具有良好特性(如電氣特性)之層積陶瓷電容器。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種層積陶瓷電容器，即使於層積陶瓷電容器進行電容器之薄膜化的情況中，也能降低短路不良率，並具有高介電常數，而且具有滿足 B 特性與 X5R 特性之良好的溫度特性、及具有良好之 DC 偏壓特性。

為了提供一種即使於電容器進行薄膜化的情況中，也能降低短路不良率，並具有高介電常數，而且具有良好之 DC 偏壓特性的層積陶瓷電容器，本發明之發明人等藉由將介電層厚度設定於 $2.0\mu\text{m}$ 以下、且將介電層 1 層之平均粒子數設定於 3 以上、6 以下，來達成本發明之目的。

亦即，本發明之層積陶瓷電容器具有內電極層與介電層，其特徵在於：上述介電層之厚度係 $2.0\mu\text{m}$ 以下，且以上述介電層厚度除以構成上述介電層之介電粒子之平均粒徑所求得之介電層 1 層之平均粒子數係 3 以上、6 以下。

本發明之層積陶瓷電容器之上述介電層較佳包括含有鈦酸鋇之主成分與副成分，其副成分相對於 100 莫耳之上述主成分，包括以 MgO 換算而得之 Mg 氧化物 0.1~3 莫耳、以 MnO 換算而得之 Mn 氧化物 0~0.5 莫耳、以 V_2O_5 換算而

得之 V 氧化物 0~0.5 莫耳、以 Y_2O_3 換算而得之 Y 氧化物 0~5 莫耳、以 SiO_2 換算而得之 Si 氧化物 2~12 莫耳、以 $(BaO+CaO)$ 換算而得之 Ba 與 Ca 之氧化物 2~12 莫耳。。

本發明之 Mn 之氧化物敘述中，「以 MnO 換算而得之 Mn 氧化物 0~0.5 莫耳」係指大於 0 莫耳、0.5 莫耳以下之意，而 V 之氧化物與 Y 之氧化物的說明亦是指相同之意。

此外，本發明之層積陶瓷電容器中，上述介電層較佳包括含有鈦酸鋇之主成分與副成分，其副成分相對於 100 莫耳之上述主成分，包括以 MgO 換算而得之 Mg 氧化物 0.1~3 莫耳、以 SiO_2 換算而得之 Si 氧化物 2~12 莫耳、以 $(BaO+CaO)$ 換算而得之 Ba 與 Ca 之氧化物 2~12 莫耳。

再者，本發明之層積陶瓷電容器中，上述副成分相對於 100 莫耳之上述主成分，上述 Mg 氧化物含量以 MgO 換算而得較佳為 0.1~3 莫耳，更佳為 0.1~0.5 莫耳，又更佳為 0.1~0.3 莫耳。藉由將 Mg 氧化物含量設定於上述範圍，可提升電容器之電容量的溫度特性，特別是提升高溫側之溫度特性。

又本發明之層積陶瓷電容器中，上述介電層較佳為以比表面積為 $3m^2/g$ 以上、 $10m^2/g$ 以下之碳酸鋇粉末為原料所製造之介電層。

本發明中，即使於層積陶瓷電容器進行薄膜化至例如於 $2.0\mu m$ 以下之情況中，藉由將介電層 1 層之平均粒子數設定於 3 以上、6 以下，以提供一種可降低短路不良率、並具有高介電常數、且具有滿足 B 特性與 X5R 特性之良好

的溫度特性、及具有良好之 DC 偏壓特性之層積陶瓷電容器。

【實施方式】

層積陶瓷電容器

如第 1 圖所示，本發明之一實施形態之層積陶瓷電容器 1 包括由介電層 2 與內電極層 3 交互層積所構成之電容器元件主體 10。於此電容器元件主體 10 兩端，形成有分別與位於元件主體 10 內部、並交互配置之各個內電極層 3 導通之一對外電極 4。電容器元件主體 10 之形狀並無特別之限制，一般為長方體。此外，其尺寸大小也無特別限制，可因應其用途來形成適當之大小，而一般約為 $(0.4\sim 5.6\text{mm}) \times (0.2\sim 5.0\text{mm}) \times (0.2\sim 1.9\text{mm})$ 。

內電極層 3 之各端係交互突出於電容器元件主體 10 之相對 2 端的表面來層積。一對的外電極 4 形成於電容器元件主體 10 之兩端，與交互配置之內電極層 3 之暴露端表面連接，構成電容器電路。

介電層 2

介電層 2 包含介電陶瓷組合物。介電陶瓷組合物較佳包括含有鈦酸鋇之主成分與副成分。

上述鈦酸鋇之化學式較佳表示為 $\text{Ba}_m\text{TiO}_{2+m}$ ，其中 m 為 $0.980 \leq m \leq 1.035$ ，Ba 與 Ti 比為 $0.980 \leq \text{Ba}/\text{Ti} \leq 1.035$ 。

上述副成分較佳包括 Mg 之氧化物、Mn 之氧化物、V 之氧化物、Y 之氧化物、Si 之氧化物、Ba 及 Ca 之氧化物。

上述 Mg 之氧化物具有抑制居里點處之介電常數高峰點、與粒子成長之效果，相對於 100 莫耳之主成分，其含量以 MgO 換算較佳為 0.1~3 莫耳，更佳為 0.1~0.5 莫耳，最佳為 0.1~0.3 莫耳。Mg 之氧化物含量過少的話，會造成異常粒子的成長；過多的話，會造成電容量之溫度特性的惡化。藉由將 Mg 之氧化物含量設定於上述範圍，可提高電容器之電容量的溫度特性，特別是可提高高溫側之溫度特性。

上述 Mn 之氧化物具有促進燒結之效果、增加 IR 之效果、及增加高溫負荷壽命的效果，其含量以 MnO 換算較佳為 0~0.5 莫耳。Mn 之氧化物含量過多的話，會使相對介電常數降低。

上述 V 之氧化物具有增加高溫負荷壽命的效果，相對於 100 莫耳之主成分，其含量以 V_2O_5 換算較佳為 0~0.5 莫耳。V 之氧化物含量過多的話，會造成 IR 顯著下降之情形。

上述 Y 之氧化物主要具有增加高溫負荷壽命的效果，相對於 100 莫耳之主成分，其含量以 Y_2O_3 換算較佳為 0~5 莫耳。Y 之氧化物含量過多的話，會造成燒結性惡化之情形。

此外，本實施形態中，Mn 之氧化物敘述中，「以 MnO 換算而得之 Mn 氧化物 0~0.5 莫耳」係指大於 0 莫耳、0.5 莫耳以下之意，而 V 氧化物與 Y 氧化物的說明亦是指相同之意。

上述 Si 之氧化物可作為助燒結劑，相對於 100 莫耳之

主成分，其含量以 SiO_2 換算較佳為 2~12 莫耳。 Si 之氧化物含量過少的話，會造成燒結性惡化之情形；過多的話，則會造成相對介電常數下降之情形。

當添加 Si 氧化物時，最好同時添加 Ba 與 Ca 之氧化物，且較佳係添加化學式表示為 $(\text{Ba,Ca})_x\text{SiO}_{2+x}$ 形態之複合氧化物。如此，藉由進一步於 SiO_2 與 BaO 、 CaO 發生反應之狀態下進行添加，可防止 SiO_2 與 BaTiO_3 發生反應、且避免 BaTiO_3 粒子表面附近的組成產生破壞。 $(\text{Ba,Ca})_x\text{SiO}_{2+x}$ 中之 x 較佳為 0.8~1.2，更佳為 0.9~1.1。 x 過小的話，亦即 SiO_2 過多的話，會與包含於主成分之鈦酸鋇發生反應，而使介電特性劣化； x 過大的話，會使熔點增高、燒結性惡化。

本說明書中，主成分與構成副成分之各氧化物組成係以化學平衡計量所得；但各氧化物之氧化狀態亦可採用非化學平衡計量之組成。不過，各副成分之上述比例係由包含於各副成分之氧化物中的金屬量，換算成上述符合化學平衡計量組成之氧化物而得。

關於介電層 2 之厚度，其 1 層約為 $2.0\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $1.5\mu\text{m}$ 以下。厚度之下限值並未作特別的限定。本實施例即使於介電層 2 厚度於 $2.0\mu\text{m}$ 以下，或 $1.5\mu\text{m}$ 以下更薄的情況中，亦能降低短路之不良率，並提高相對介電常數。

包含於介電層 2 之介電粒子之平均粒徑較佳為 $0.66\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.4\mu\text{m}$ 以下。平均粒徑之下限值並未作特別的限定。

再者，本實施形態中，以上述介電層 2 厚度除以構成上述介電層 2 之介電粒子之平均粒徑所求得之介電層 2 單層之平均粒子數為 3 以上、6 以下。

本發明之特徵即在於介電層可薄膜化至例如 $2.0\mu\text{m}$ 以下，且以上述介電層 1 層之平均粒子數為 3 以上、6 以下。如此，即使於介電層進行薄膜化之情況，亦可得到一種可降低短路不良率、並具有高介電常數、且具有滿足 B 特性與 X5R 特性之良好的溫度特性、及具有良好之 DC 偏壓特性之層積陶瓷電容器。介電層 1 層之平均粒子數過少的話，會造成短路之不良率的增加；過多的話，將造成相對介電係數降低的情形。

又介電層 2 之層積數並無特別的限制，可因應其用途等來作適當的決定。

內電極層 3

包含於內電極層 3 之導電材料沒有特別的限制，可使用低價的卑金屬。作為導電材料之卑金屬較佳為 Ni 或 Ni 合金。Ni 合金較佳為選自 Mn、Cr、Co、Cu 與 Al 中任 1 種以上之元素與 Ni 的合金，合金中 Ni 含量較佳為 95 重量%以上。Ni 或 Ni 合金中，P 等各種微量成分較佳為 0.1 重量%以下。內電極層 3 之厚度可因應其用途來作決定，一般為 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ ，較佳為 $0.2\sim 2.0\mu\text{m}$ 。

外電極 4

包含於外電極層 4 之導電材料沒有特別的限制，本發明可使用低價的 Ni、Cu 與上述之合金、或者熔點低之 In-Ga

合金。外電極層 4 之厚度可因應其用途來作決定，最好為 $10\sim 50\mu\text{m}$ 。

層積陶瓷電容器之製造方法

本發明之層積陶瓷電容器與習知之層積陶瓷電容器相同，係以一般漿料印刷法或薄帶法來製作生胚晶片，於進行燒結後，再進行外電極的印刷或轉印、燒結來製造。以下將針對其製造方法來作具體的說明。

首先準備介電層用漿料中所包含之介電陶瓷組合物粉末，將其塗料化，以製備介電層用漿料。

介電層用漿料可為將介電陶瓷組合物粉末與有機載體進行混練之有機系塗料，亦可為水系塗料。

介電陶瓷組合物粉末包括鈦酸鋇粉末之主成分、與各副成分粉末。鈦酸鋇粉末之比表面積較佳為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

由於主成分之鈦酸鋇粉末之比表面積會對燒結後之燒結粒子的平均粒徑與電氣特性造成很大的影響，故較佳將比表面積設定於上述範圍、且將平均粒徑與電氣特性設定於特定範圍中。比表面積過大的話，平均粒徑會變小，此時介電層 1 層之平均粒子數會增多，且造成相對介電常數的降低；若過小的話，平均粒徑會變大，介電層 1 層之平均粒子數會減少，並導致短路不良率增高。

介電陶瓷組合物粉末可使用上述氧化物與其混合物、複合氧化物等，另外，亦可於以燒結形成上述氧化物與複合氧化物之各種化合物中，例如碳酸鹽、草酸鹽、硝酸鹽、

氮氧化物、有機金屬化合物等中作適當的選擇，也可混合來使用。再者，介電陶瓷組合物粉末中之各化合物含量可設定為燒結後之上述介電陶瓷組合物的組成。關於塗料化前之狀態下的介電陶瓷組合物粉末粒徑，其平均粒徑一般為 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

有機載體係指於有機溶劑中溶解黏合劑所形成之物。有機載體所使用之黏合劑並無特別的限制，可使用乙基纖維素、聚乙烯醇縮丁醛等一般之各種黏合劑。此外，使用之有機溶劑也無特別的限制，可因應如印刷法與薄帶法等使用方法，由松油醇、二甘醇一丁醚、丙酮、甲苯等各種有機溶劑中作適當的選擇。

當介電層用漿料使用水系塗料時，可將水中溶解水溶性黏合劑或分散劑等所形成之水系載體與介電原料進行混練。水系載體所使用之水性黏合劑並無特別之限制，可例如使用聚乙烯醇、纖維素、水溶性丙烯酸樹脂等。

內電極用漿料可使用包括上述各種導電性金屬與合金之導電材料、或燒結後形成上述導電材料之各種氧化物、有機金屬氧化物、樹脂酸鹽等，與上述有機載體進行混練來製備。

外電極用漿料可使用與上述內電極用漿料相同方式來製備。

上述之各漿料中之有機載體含量並無特別作限制，可例如使用一般含量，例如使用約 1~5 重量%之黏度劑、約 10~50 重量%之溶劑。此外，各漿料中可因應需要由各種分

散劑、可塑劑、介電體、絕緣體等中選擇適當的添加物。而這些添加物之總含量較佳於 10 重量%以下。

當使用印刷法時，可於 PET 等基板上層積印刷上介電層用漿料與內電極用漿料，將其切割成所需形狀後，再與基板剝離開，以製成生胚晶片。

此外，當使用薄帶法時，可使用介電層用漿料形成生胚帶，再於其上印刷內電極用漿料後，進行堆疊而形成生胚晶片。

於燒結前，可對生胚晶片進行脫脂處理。脫脂處理之條件可根據介電層漿料與內部電極用漿料中之黏合劑種類與量來作適當的決定，例如脫脂處理之氧氣分壓較佳設定為 $10^{-9} \sim 10^5 \text{ Pa}$ 。這是因為氧氣分壓若未滿上述範圍的話，會降低脫脂效果；若氧氣分壓超過上述範圍的話，則會造成內電極氧化的情形。

再者，脫脂處理之其他條件包括：升溫速度較佳設定為 $5 \sim 300^\circ\text{C} / \text{小時}$ ，更佳為 $10 \sim 100^\circ\text{C} / \text{小時}$ ；駐留溫度較佳設定為 $180 \sim 400^\circ\text{C}$ ，更佳為 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ ；溫度駐留時間較佳設定為 $0.5 \sim 24 \text{ 小時}$ ，更佳為 $2 \sim 20 \text{ 小時}$ 。此外，燒結之環境氣體較佳係使用空氣或還原性氣體，還原性氣體較佳例如使用對 N_2 與 H_2 之混合氣體進行加濕之氣體。

生胚晶片燒結時之氣體可根據內電極用漿料中導電材料之種類來作適當的決定。而當導電材料使用 Ni 或 Ni 合金等卑金屬時，燒結氣體中之氧氣分壓較佳為 $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 。氧氣分壓若未滿上述範圍的話，內電極層之導電材料

容易發生異常燒結而容易斷裂之情形；若氧氣分壓超過上述範圍的話，會有內電極發生氧化的情形。

此外，燒結時之駐留溫度較佳為 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $1100\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 。若駐留溫度未滿上述範圍的話，無法得到充分的緻密度；若超過上述範圍的話，容易因內電極之異常燒結而使電極容易斷裂、或因內電極層材料發生擴散而造成容量溫度特性與短路不良率的惡化、以及容易造成介電陶瓷組合物的還原與異常粒子的成長。

其他之燒結條件包括：升溫速度較佳設定為 $50\sim 500^{\circ}\text{C}$ /小時，更佳為 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ /小時；溫度駐留時間較佳設定為 $0.5\sim 8$ 小時，更佳為 $1\sim 3$ 小時；冷卻速度較佳設定為 $50\sim 500^{\circ}\text{C}$ /小時，更佳為 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ /小時。此外，燒結之環境氣體較佳使用還原性氣體，還原性氣體較佳係使用對 N_2 與 H_2 進行加濕所製成之氣體。

當於還原性氣體中進行燒結時，最好對電容器元件本體進行回火處理。回火處理係為使介電層再氧化的處理，藉由此處理可提升電氣特性，尤其是增長高溫負荷壽命，因而提高可靠度。

回火氣體之氧氣分壓一般為 10^{-3}Pa 以上，較佳為 $10^{-2}\sim 10\text{Pa}$ 。這是因為若氧氣分壓未滿上述範圍的話，難以使介電層再氧化；若超過上述範圍的話，則會造成內電極發生氧化之緣故。

回火時的駐留溫度一般為 1100°C 以下，較佳為 $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 。若駐留溫度未滿上述範圍的話，會使得介電層氧

化不完全，因而造成 IR 降低、及電氣特性，尤其是高溫負荷壽命的縮短。另一方面，若駐留溫度超過上述範圍的話，不僅會使得內電極發生氧化，造成容量的降低之外，亦會使得內電極與介電層產生反應，導致容量溫度特性的惡化、IR 降低、及縮短高溫負荷壽命等情形。此外，回火處理亦可僅包括升溫過程與降溫過程。亦即，溫度駐留時間可為 0。而此時，駐留溫度即等於最高溫度。

其他之回火條件尚包括：溫度駐留時間較佳為 0~20 小時，更佳為 2~10 小時；冷卻速度較佳為 50~500°C/小時，更佳為 100~300°C/小時。另外，回火之氣體較佳例如使用經加濕的 N₂ 等。

上述脫脂處理、燒結與回火中，對 N₂ 與混合氣體等進行加濕可例如使用加濕器等。此時，水溫較佳為 5~75°C。

上述脫脂處理、燒結與回火可連續進行，亦可單獨進行。

上述所得之層積陶瓷燒結體本體中，可例如以滾筒研磨與噴沙等，對端面進行研磨，再進行外電極用漿料之塗佈、印刷或轉印，其後因應需要進行燒結，以形成外電極 4。當導電材料使用含有 Ni、Cu 或其合金之外電極用漿料時，其燒結條件，例如於加濕之 N₂ 與 H₂ 之混合氣體中，最好以 300~800°C 之溫度進行 10 分鐘~2 小時。而若導電材料使用含有 In-Ga 合金之外電極用漿料的話，形成外電極時不需要進行燒結。而且，必要時可於外電極 4 之表面上，以電鍍等形成被覆層。

如此所製造之本發明之層積陶瓷電容器，可以焊錫等方法裝貼於印刷線路板等上，而應用於各種電子裝置等中。

本發明藉由將介電層 1 層之平均粒子數設定於 3 以上、6 以下，即使於介電層進行薄膜化至例如於 $2.0\mu\text{m}$ 之情況下，亦可提供可降低短路之不良率、並具有高介電常數、且展現良好之溫度特性、及 DC 偏壓特性之層積陶瓷電容器。

以上已針對本發明之實施形態作說明，但本發明並不受限於上述實施形態，只要不脫離本發明之要旨範圍，均可作各種變更。

其例如上述實施形態中，本發明之電子元件係以層積陶瓷電容器為例，然而，本發明之電子元件並不僅限定層積陶瓷電容器，只要是包括以上述組成之介電陶瓷組合物所構成之介電層之元件均可。

另外，亦可使用與上述實施形態相異、構成介電陶瓷組合物之副成分，其例如亦可採用不包括 Mn 氧化物、V 氧化物與 Y 氧化物之副成分。

實施例

以下更進一步以詳細之實施例來說明本發明，但本發明並不限於這些實施例。

首先準備如表格 1 與 3 中所示之比表面積的 BaTiO_3 原料之主成分。 BaTiO_3 之比表面積係利用氮吸收法(BET 法)來測定。接著，於主成分中添加包括 MgO 、 MnO 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 $(\text{Ba,Ca})\text{SiO}_3$ 之副成分，並於球磨機中進行 16 小時

之溼式混合，之後以乾燥得到介電原料。表格 1 與 3 中各副成分之添加量係以相對於 100 莫耳之主成分的莫耳數來表示。

然後，於所得之介電原料中添加聚乙烯醇縮丁醛與乙醇系之有機溶劑，再以球磨機進行混合、漿料化，以得到介電層用漿料。

接著，以 3 個滾筒對 44.6 重量單位之 Ni 粒子、52 重量單位之松油醇、3 重量單位之乙基纖維素、與 0.4 重量單位苯駢三氮唑之進行混練，而得到漿料化之內電極用漿料。

之後，使用該漿料，以下列方法來製造層積型陶瓷電容器 1。

使用所得之介電層用漿料，以刮刀法 (Doctor Blade Method) 於 PET 薄膜上形成生胚帶。再於其上，以網版印刷法印上內電極用漿料。其後，由 PET 薄膜上剝離覆蓋的生胚帶，然後層積複數枚以使厚度約為 $300\mu\text{m}$ ，於其上再印上內電極用漿料，之後再由 PET 薄膜上剝離上述所形成之薄帶，其後層機上所需之枚數 (在此為 5 枚)，然後再層積覆蓋之生胚帶、並進行壓著，而得到生胚晶片。

然後，將生胚晶片切割成所需之大小，以下列條件進行脫脂處理、燒結與回火，以得到層積陶瓷燒結體。脫脂處理之條件包括：升溫速度為 $32.5^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、駐留溫度為 260°C 、溫度駐留時間為 8 小時、氣體係使用空氣。燒結條件包括：升溫速度為 $200^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、駐留溫度為 1230°C 、溫度駐留時間為 2 小時、冷卻速度為 $200^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 、氣體係使用

經加濕之 N_2+H_2 混合氣體。回火條件包括：升溫速度為 $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ 、駐留溫度為 1050°C 、溫度駐留時間為 2 小時、冷卻速度為 $200^\circ\text{C}/\text{小時}$ 、氣體係使用經加濕之 N_2 氣體。另外，燒結與回火時之氣體的加濕係使用水溫設定為 20°C 之加溼氣。

接著，以噴沙對所得之層積陶瓷燒結體之端面進行研磨後，進行 In-Ga 的塗佈以作為外電極，而獲得如第 1 圖所示之層積陶瓷電容器之樣本 1~10。

所得之電容器樣本之大小為 $3.2\text{mm}\times 1.6\text{mm}\times 0.6\text{mm}$ ，內電極中所夾之介電層數為 4，內電極層之平均厚度為 $1.2\mu\text{m}$ 。表格 1 與表格 3 中列出各樣本之介電層 1 層之平均厚度(層間厚度)、介電粒子之平均粒徑、介電層 1 層之平均粒子數。

介電層厚度之測定方法，首先以與內電極垂直方向切割所得之電容器樣本，對其截斷面進行研磨，並以金屬顯微鏡觀察其研磨面之複數部分，以求出燒結後之介電層之平均厚度。

介電粒子之平均粒徑之測定方法係對上述研磨表面進行化學蝕刻，其後以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行觀察，假設其為球形，以 Code 法來計算出介電粒子之形狀。

介電層 1 層之平均粒子數係由上述測量所得之介電層厚度與平均粒徑所求出。亦即，介電層厚度除以平均粒徑所求出。

接著，以下列方法對所得之各電容器樣本，進行相對

介電常數、短路不良率、DC 偏壓特性與容量溫度特性的測定。

相對介電常數(ϵ_r)

於基準溫度 20℃ 中，以數位 LCR 計(橫河電機(股份有限公司)公司所製之 YHP4284)，並使用頻率 1kHz、輸入信號水平(測量電壓)為 1Vrms/ μm 之條件，對電容器樣本進行電容量 C 的測定。然後，由所得之電容量、層積陶瓷電容器之介電層厚度、與內電極間的重疊面積來計算出相對介電常數(無單位)。其結果列於表格 2 與 4 中。

短路不良率

短路不良率係使用 80 個電容器樣本，並以測試器來進行導通檢測來測定。所得之阻抗值於 10 Ω 以下者為短路不良，然後計算出不良之個數佔全體個數之百分比(%)。其結果列於表格 2 與 4 中。

DC 偏壓特性

於一定溫度(20℃)下，對電容器樣本緩慢施加直流電壓，並求出此時之電容量變化(單位為%)。其於 2V/ μm 之結果列於表格 2 與 4 中。

電容量之溫度特性

於 -55~125℃ 之溫度範圍中對電容器樣本進行電容量之測定，並求出對 +20℃ 之電容量於 -55℃、-25℃、85℃ 與 125℃ 時之電容量變化率 ΔC (單位為%)。其結果列於表格 2 與 4 中。

表格 1

樣本 編號		BaTiO ₃ 原料 之比表面積 (m ² /g)	MgO (mol)	MnO (mol)	Y ₂ O ₃ (mol)	V ₂ O ₅ (mol)	(Ba,Ca)SiO ₃ (mol)	介電厚度 (μm)	平均粒徑 (μm)	平均粒子數
1	對照例	11.59	0.5	0.2	2	0.03	3	1.30	0.211	6.17
2	實施例	4.53	0.5	0.2	2	0.03	3	1.46	0.264	5.53
3	實施例	3.72	0.5	0.2	2	0.03	3	1.84	0.344	5.34
4	實施例	3.72	0.5	0.2	2	0.03	3	1.21	0.352	3.44
5	實施例	4.53	0.3	0.2	2	0.03	3	1.36	0.282	4.84
6	實施例	3.72	0.1	0.2	2	0.03	3	1.80	0.386	4.66
7	實施例	3.72	0.1	0.2	2	0.03	3	1.25	0.395	3.17
8	對照例	3.25	0.5	0.2	2	0.03	3	1.15	0.430	2.67

表格 2

樣本 編號		平均粒子數	相對介 電常數	短路不良率 (%)	DC 偏壓特 性(%)	電容量之溫度特性			
						-55℃ (%)	-25℃ (%)	85℃ (%)	125℃ (%)
1	對照例	6.17	1776	23	-21.36	-7.032	-2.846	-6.994	-29.138
2	實施例	5.53	2315	5	-12.13	-3.059	-1.122	-8.024	-15.309
3	實施例	5.34	2204	21	-14.13	-6.191	-4.560	-6.514	-16.154
4	實施例	3.44	2308	26	-16.77	-7.138	-4.286	-7.161	-18.310
5	實施例	4.84	2367	28	-13.96	-6.312	-3.509	-6.204	-14.642
6	實施例	4.66	2294	33	-17.02	-10.019	-6.452	2.143	-6.269
7	實施例	3.17	2588	59	-21.61	-9.241	-5.499	0.175	-8.781
8	對照例	2.67	—	100	—	—	—	—	—

表格 1 中列出樣本 1~8 之 BaTiO_3 原料之比表面積、各副成分之添加量、介電層厚度、介電粒子之平均粒徑、及

介電層 1 層之平均粒子數。表格 2 中則列出樣本 1~8 之介電層 1 層之平均粒子數與各電氣特性。

由表格 1 中可知，樣本 1~8 中之任一介電層厚度均為 $2.0\mu\text{m}$ 以下；而關於介電層 1 層之平均粒子數，實施例之樣本 2~7 係於 3 以上、6 以下之範圍中，而對照例之樣本 1 則超過 6，對照例之樣本 8 則未滿 3。

由表格 2 中可知，本發明之實施例樣本 2~7 中任一組均具有高的相對介電常數。再者，其短路不良率、DC 偏壓特性、電容量之溫度特性等均具有良好的結果。特別是電容量之溫度特性，其結果係滿足 B 特性[於 $-25\sim 85^{\circ}\text{C}$ 下容量變化率於 $\pm 10\%$ 以內(基準溫度為 20°C)]與 X5R 特性[於 $-55\sim 85^{\circ}\text{C}$ 下容量變化率為 $\pm 15\%$ 以內(基準溫度為 20°C)]。

另一方面，對照例樣本 1 之介電層 1 層之平均粒子數為 6.167，且相對介電常數低於 2000。而對照例樣本 8 之介電層 1 層之平均粒子數為 2.674，其短路不良率為 100%，無法得到能運作之電容器樣本。而關於此樣本之短路不良率以外之其他電氣特性，則無法進行測量。

由此結果得知，即使於介電層進行薄膜化至例如於 $2.0\mu\text{m}$ 以下之情況中，藉由將介電層 1 層之平均粒子數設定於 3 以上、6 以下，即可達到降低短路不良率、且提高介電常數之目標。

此外，由表格 1 與 2 中， MgO 添加量為 0.1 莫耳之樣本 6、7 與 MgO 添加量為 0.5、0.3 莫耳之樣本 2~5 相比較，其特別於 125°C 中可獲得較良好之溫度特性。由此結果可

知，相對於 100 莫耳之主成分，Mg 氧化物含量以 MgO 換算較佳為 0.1~3 莫耳，又較佳為 0.1~0.5 莫耳，更佳為 0.1~0.3 莫耳。

表格 3

本樣 編號		BaTiO ₃ 原料 之比表面積 (m ² /g)	MgO (mol)	MnO (mol)	Y ₂ O ₃ (mol)	V ₂ O ₅ (mol)	(Ba,Ca)SiO ₃ (mol)	介電層厚度 (μm)	平均粒徑 (μm)	平均粒 子數
2	實施例	4.53	0.5	0.2	2	0.03	3	1.46	0.264	5.53
9	對照例	3.72	0.1	0.2	0.5	0.03	2	3.40	0.569	5.98
10	對照例	3.90	0.1	0.2	1	0.03	1	3.40	0.619	5.49

表格 4

樣本 編號		介電層 厚度 (μm)	相對介 電常數	短路不 良率(%)	DC 偏壓 特性(%)	電容量之溫度特性	
						-25°C (%)	85°C (%)
2	實施例	1.46	2315	5	-12.13	-1.122	-8.024
9	對照例	3.40	4119	5	-35.84	-3.304	0.307
10	對照例	3.40	3582	13	-30.86	-4.131	-0.042

表格 3 中列出樣本 2、9、10 之 BaTiO_3 原料之比表面積、各副成分之添加量、介電層厚度、介電粒子之平均粒徑、及介電層 1 層之平均粒子數。表格 4 中則列出樣本 2、9、10 之介電層厚度與各電氣特性。

由表格 3 中可得知，對照例樣本 9、10 之介電層 1 層之平均粒子數雖落於本發明之範圍中，但介電層厚度為 $3.4\mu\text{m}$ ，於本發明之範圍之外。此外，對照例樣本 9 之副成分含量係於本發明之較佳範圍中。

由表格 4 中可得知，介電層厚度為 $3.4\mu\text{m}$ 之較厚的對照例樣本 9、10 之 DC 偏壓特性超過 -30%，比實施例樣本 2 之結果差。又對照例樣本 9、10 之相對介電常數比實施例樣本 2 具有較高的數值，但由於介電層本身的厚度較厚，以結果來說，層積陶瓷電容器之電容量並無增加。由此可見，介電層 1 層之平均粒子數較佳於 3 以上、6 以下，且介電層厚度較佳於 $2.0\mu\text{m}$ 以下，又更佳於 $1.5\mu\text{m}$ 以下。

【圖式簡單說明】

上述本發明之實施形態係配合圖式作詳細說明，在此：

第 1 圖係繪示根據本發明之一實施形態之層積陶瓷電容器之剖面圖。

【主要元件符號說明】

- 1：層積陶瓷電容器
- 2：介電層
- 3：內電極層
- 4：外電極
- 10：電容器元件主體

五、中文發明摘要：

本發明提供一種層積陶瓷電容器，具有內電極層與介電層，其特徵在於：上述介電層之厚度係 $2.0\mu\text{m}$ 以下，且以上述介電層厚度除以構成上述介電層之介電粒子之平均粒徑所求得之介電層 1 層之平均粒子數係 3 以上、6 以下。

六、英文發明摘要：

A multilayer ceramic capacitor having internal electrode layers and dielectric layers, wherein a thickness of said dielectric layer is $2.0\mu\text{m}$ or less, and an average particle number per one dielectric layer obtained by dividing the thickness of said dielectric layer by an average particle diameter of dielectric particles composing said dielectric layer is 3 or more and 6 or less.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1~層積陶瓷電容器；

2~介電層；

3~內電極層；

4~外電極；

10~電容器元件主體。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

十、申請專利範圍：

1.一種層積陶瓷電容器，具有內電極層與介電層，其特徵在於：上述介電層之厚度係 $2.0\mu\text{m}$ 以下，且以上述介電層厚度除以構成上述介電層之介電粒子之平均粒徑所求得之介電層 1 層之平均粒子數係 3 以上、6 以下。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之層積陶瓷電容器，其中上述介電層包括含有鈦酸鋇之主成分與副成分，其副成分相對於 100 莫耳之上述主成分，包括以 MgO 換算而得之 Mg 氧化物 0.1~3 莫耳、以 MnO 換算而得之 Mn 氧化物 0~0.5 莫耳、以 V_2O_5 換算而得之 V 氧化物 0~0.5 莫耳、以 Y_2O_3 換算而得之 Y 氧化物 0~5 莫耳、以 SiO_2 換算而得之 Si 氧化物 2~12 莫耳、以 $(\text{BaO}+\text{CaO})$ 換算而得之 Ba 與 Ca 之氧化物 2~12 莫耳。

3.如申請專利範圍第 2 項所述之層積陶瓷電容器，其中上述介電層包括以 MgO 換算而得之 Mg 氧化物 0.1~0.5 莫耳。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之層積陶瓷電容器，其中上述介電層包括以 MgO 換算而得之 Mg 氧化物 0.1~0.3 莫耳。

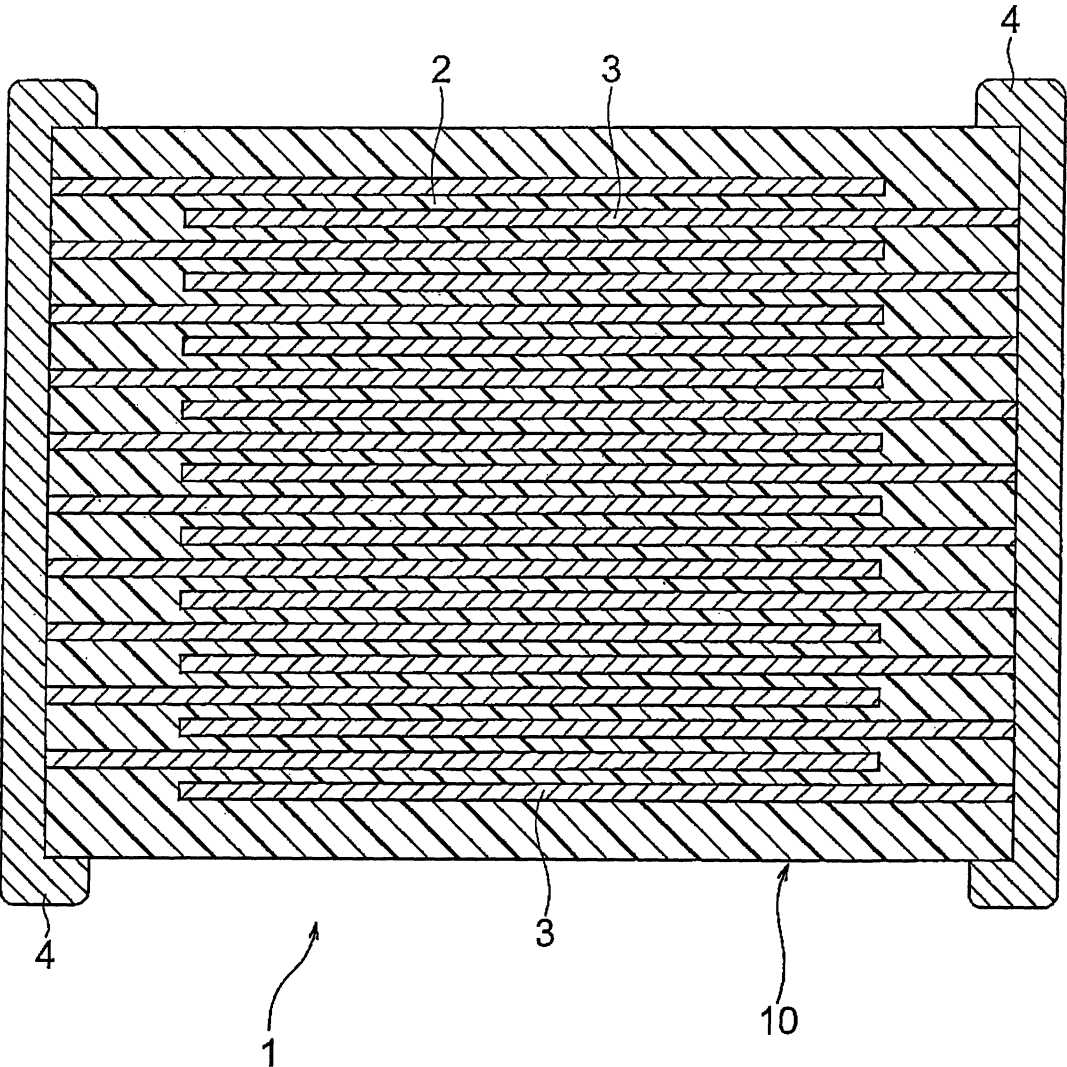
5.如申請專利範圍第 1 項所述之層積陶瓷電容器，其中上述介電層包括含有鈦酸鋇之主成分與副成分，其副成分相對於 100 莫耳之上述主成分，包括以 MgO 換算而得之 Mg 氧化物 0.1~3 莫耳、以 SiO_2 換算而得之 Si 氧化物 2~12 莫耳、以 $(\text{BaO}+\text{CaO})$ 換算而得之 Ba 與 Ca 之氧化物 2~12 莫耳。

耳。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之層積陶瓷電容器，其中上述介電層包括以 MgO 換算而得之 Mg 氧化物 0.1~0.5 莫耳。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之層積陶瓷電容器，其中上述介電層包括以 MgO 換算而得之 Mg 氧化物 0.1~0.3 莫耳。

8.如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項所述之層積陶瓷電容器，其中上述介電層係以比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下之碳酸鋇粉末為原料所製造之介電層。



第 1 圖