



(10) 申请公布号 CN 117916833 A

(43) 申请公布日 2024.04.19

(21) 申请号 202280059867.7

(22) 申请日 2022.09.27

(30) 优先权数据

2021-161109 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/035978 2022.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054378 JA 2023.04.06

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 矶田信弥 桥本英之 大岛优汰

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 赵琳琳

(51) Int.Cl.

H01G 4/30 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图4页

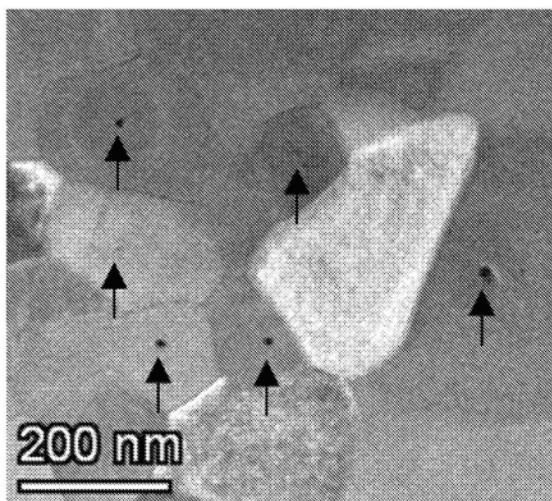
(54) 发明名称

层叠陶瓷电容器

(57) 摘要

本发明提供一种介电常数高、能够小型化以及大电容化并且介电常数的温度特性平坦且可靠性优异的层叠陶瓷电容器。该层叠陶瓷电容器具备：层叠体，具有在厚度方向上相对的第1主面以及第2主面、在宽度方向上相对的第1侧面以及第2侧面、和在长度方向上相对的第1端面以及第2端面，并包含在所述厚度方向上层叠的多个电介质层以及多个内部电极层；以及一对外部电极，分别设置在所述第1端面以及第2端面，并与所述多个内部电极层连接。所述电介质层包含电介质粒子。所述层叠体被划分为：层状的第1侧面部，沿着所述第1侧面延伸，不包含内部电极层；层状的第2侧面部，沿着所述第2侧面延伸，不包含内部电极层；第1外层部，被所述第1侧面部和所述第2侧面部夹着，并且被最靠近所述第1主面的内部电极层和所述第1主面夹着；第2外层部，被所述第1侧面部和所述第2侧面部夹着，并且被最靠近所述第2主面的内部电极层和所述第2主面夹着；以及

内层部，被所述第1侧面部和所述第2侧面部夹着，并且被所述第1外层部和所述第2外层部夹着。在横穿所述层叠体的长度方向中央的截面中，所述内层部的厚度方向中央处的电介质层包含具有空穴的粒子作为电介质粒子。



1. 一种层叠陶瓷电容器, 具备: 层叠体, 具有在厚度方向上相对的第1主面以及第2主面、在宽度方向上相对的第1侧面以及第2侧面、和在长度方向上相对的第1端面以及第2端面, 并包含在所述厚度方向上层叠的多个电介质层以及多个内部电极层; 以及一对外部电极, 分别设置在所述第1端面以及第2端面, 并与所述多个内部电极层连接, 其中,

所述电介质层包含电介质粒子,

所述层叠体被划分为:

层状的第1侧部, 沿着所述第1侧面延伸, 不包含内部电极层;

层状的第2侧部, 沿着所述第2侧面延伸, 不包含内部电极层;

第1外层部, 被所述第1侧部和所述第2侧部夹着, 并且被最靠近所述第1主面的内部电极层和所述第1主面夹着;

第2外层部, 被所述第1侧部和所述第2侧部夹着, 并且被最靠近所述第2主面的内部电极层和所述第2主面夹着; 以及

内层部, 被所述第1侧部和所述第2侧部夹着, 并且被所述第1外层部和所述第2外层部夹着,

在横穿所述层叠体的长度方向中央的截面中, 所述内层部的厚度方向中央处的电介质层包含具有空穴的粒子作为电介质粒子。

2. 根据权利要求1所述的层叠陶瓷电容器, 其中,

在将所述层叠体的宽度设为 W 时, 所述内层部被划分为:

第1内层侧部区域, 与所述内层部和所述第1侧部的界面相距的距离为 $W/10$ 以下或 $40\mu\text{m}$ 以下;

第2内层侧部区域, 与所述内层部和所述第2侧部的界面相距的距离为 $W/10$ 以下或 $40\mu\text{m}$ 以下; 以及

内层中间区域, 被所述第1内层侧部和所述第2内层侧部夹着,

在所述截面中, 所述内层中间区域的厚度方向中央处的电介质层包含具有空穴的粒子作为电介质粒子。

3. 根据权利要求2所述的层叠陶瓷电容器, 其中,

在所述截面中, 所述内层中间区域的厚度方向中央处的电介质粒子之中的具有空穴的粒子的个数比例 C_n/C_N 为15%以上。

4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的层叠陶瓷电容器, 其中,

在所述截面中, 所述第1内层侧部区域以及所述第2内层侧部区域中的至少一者的厚度方向中央处的电介质层包含具有空穴的粒子作为电介质粒子。

5. 根据权利要求4所述的层叠陶瓷电容器, 其中,

在所述截面中, 所述第1内层侧部区域以及所述第2内层侧部区域中的至少一者的厚度方向中央处的电介质粒子之中的具有空穴的粒子的个数比例 W_n/W_N 大于所述内层中间区域的厚度方向中央处的电介质粒子之中的具有空穴的粒子的个数比例 C_n/C_N 。

6. 根据权利要求4或5所述的层叠陶瓷电容器, 其中,

在所述截面中, 所述第1内层侧部区域以及第2内层侧部区域中的至少一者的厚度方向中央处的电介质粒子之中的具有空穴的粒子的个数比例 W_n/W_N 为25%以上。

7. 根据权利要求1~6中的任一项所述的层叠陶瓷电容器, 其中,

所述空穴的平均孔径为10nm以上且30nm以下。

8. 根据权利要求1~7中的任一项所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述电介质粒子的平均粒径为130nm以上且300nm以下。

9. 根据权利要求1~8中的任一项所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述电介质层的厚度为0.40 μm 以上且0.50 μm 以下。

10. 根据权利要求1~9中的任一项所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述电介质层的厚度为0.40 μm 以上且0.45 μm 以下。

11. 根据权利要求1~10中的任一项所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述内部电极层的厚度为0.30 μm 以上且0.40 μm 以下。

12. 根据权利要求1~11中的任一项所述的层叠陶瓷电容器,其中,所述内部电极层的厚度为0.30 μm 以上且0.35 μm 以下。

层叠陶瓷电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及层叠陶瓷电容器。

背景技术

[0002] 伴随着以便携式电话为代表的电子设备的小型化、CPU的高速化,对层叠陶瓷电容器(MLCC)的需求变得越来越高。层叠陶瓷电容器具有交替地层叠了电介质层和内部电极层的构造,起因于被薄层化的高介电常数电介质层,虽然是小型,但却具有大的静电电容。虽然已知使用了各种材料的层叠陶瓷电容器,但是对电介质层使用了钛酸钡(BaTiO_3)系化合物并且对内部电极层使用了镍(Ni)等贱金属的层叠陶瓷电容器因为廉价且表现出高特性,所以被广泛利用。

[0003] 例如,在专利文献1中,关于一种介电陶瓷组成物,记载了应用于层叠陶瓷电容器的电介质层、作为内部电极层含有的导电材料而优选Ni或Ni合金(专利文献1的权利要求1、[0017]以及[0039]),其中,该介电陶瓷组成物包含由可通过组成式 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_m(\text{Ti}_{1-z}\text{Zr}_z)\text{O}_3$ 来表示的钙钛矿型化合物构成的主成分、由稀土类元素R的氧化物构成的第1副成分、由Mg的氧化物构成的第2副成分、由从Mn、Cr、Co以及Fe中选择的至少一种元素M的氧化物构成的第3副成分、以及作为烧结助剂的第4副成分。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2017-178686号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 为了实现层叠陶瓷电容器的小型化以及大电容化,重要的是提高电介质层的介电常数,并且推进其薄层化。然而,若对构成电介质层的主成分组成进行调整来提高介电常数,则存在温度变化变大的倾向。若介电常数的温度变化大,则层叠陶瓷电容器的电容温度特性变差。此外,若推进电介质层的薄层化,则存在如下问题,即,内部电极层间的绝缘电阻寿命变短,导致可靠性劣化。尽管以往的技术具有一定的效果,但是在得到如下的层叠陶瓷电容器的方面存在局限性,即,介电常数高,并且其温度特性平坦,进而可靠性优异。

[0009] 本发明是为了解决这样的以往的问题点而完成的,其课题在于,提供一种介电常数高、能够小型化以及大电容化并且介电常数的温度特性平坦且可靠性优异的层叠陶瓷电容器。

[0010] 用于解决课题的技术方案

[0011] 本发明包含以下的方式。另外,在本说明书中,“~”这样的表述包含其两端的数值。即,“X~Y”与“X以上且Y以下”是同义的。

[0012] 根据本发明的一个方式,可提供一种如下的层叠陶瓷电容器,其具备:层叠体,具有在厚度方向上相对的第1主面以及第2主面、在宽度方向上相对的第1侧面以及第2侧面、

和在长度方向上相对的第1端面以及第2端面,并包含在所述厚度方向上层叠的多个电介质层以及多个内部电极层;以及一对外部电极,分别设置在所述第1端面以及第2端面,并与所述多个内部电极层连接,其中,

[0013] 所述电介质层包含电介质粒子,

[0014] 所述层叠体被划分为:

[0015] 层状的第1侧部,沿着所述第1侧面延伸,不包含内部电极层;

[0016] 层状的第2侧部,沿着所述第2侧面延伸,不包含内部电极层;

[0017] 第1外层部,被所述第1侧部和所述第2侧部夹着,并且被最靠近所述第1主面的内部电极层和所述第1主面夹着;

[0018] 第2外层部,被所述第1侧部和所述第2侧部夹着,并且被最靠近所述第2主面的内部电极层和所述第2主面夹着;以及

[0019] 内层部,被所述第1侧部和所述第2侧部夹着,并且被所述第1外层部和所述第2外层部夹着,

[0020] 在横穿所述层叠体的长度方向中央的截面中,所述内层部的厚度方向中央处的电介质层包含具有空穴的粒子作为电介质粒子。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明,能够提供一种介电常数高、能够小型化以及大电容化并且介电常数的温度特性平坦且可靠性优异的层叠陶瓷电容器。

附图说明

[0023] 图1是示出层叠陶瓷电容器的外形的立体图。

[0024] 图2是示意性地示出层叠陶瓷电容器的内部构造的剖视图。

[0025] 图3是示意性地示出层叠陶瓷电容器的内部构造的剖视图。

[0026] 图4是示出具有空穴的粒子的TEM-HAADF像。

具体实施方式

[0027] 对本发明的具体的实施方式(以下,称为“本实施方式”)进行说明。另外,本发明并不限于以下的实施方式,能够在不变更本发明的主旨的范围内进行各种变更。

[0028] (1) 层叠陶瓷电容器

[0029] 本实施方式的层叠陶瓷电容器具有在厚度方向上相对的第1主面以及第2主面、在宽度方向上相对的第1侧面以及第2侧面、和在长度方向上相对的第1端面以及第2端面。该层叠陶瓷电容器具备:层叠体,包含在厚度方向上层叠的多个电介质层以及多个内部电极层;以及一对外部电极,分别设置在第1端面以及第2端面,并与多个内部电极层连接。电介质层包含电介质粒子。此外,层叠体被划分为:层状的第1侧部,沿着第1侧面延伸,不包含内部电极层;层状的第2侧部,沿着第2侧面延伸,不包含内部电极层;第1外层部,被第1侧部和第2侧部夹着,并且被最靠近第1主面的内部电极层和第1主面夹着;第2外层部,被第1侧部和第2侧部夹着,并且被最靠近第2主面的内部电极层和第2主面夹着;以及内层部,被第1侧部和第2侧部夹着,并且被第1外层部和第2外层部夹着。进而,在横穿层叠体的长度方向中央的截面中,内层部的厚度方向中央处的电介质层包含具有空穴的粒子作为电介质粒子。

[0030] 使用图1~图3对层叠陶瓷电容器的一个方式进行说明。图1是示出层叠陶瓷电容器的外形的立体图。图2是图1所示的层叠陶瓷电容器的沿着II-II线切断的截面,图3是图1所示的层叠陶瓷电容器的沿着III-III线切断的剖视图。

[0031] 层叠陶瓷电容器(100)具备:层叠体(6),包含层叠的多个电介质层(2)以及多个内部电极层(4);和一对外部电极(8a、8b),设置在该层叠体(6)的两端面(14a、14b)。层叠陶瓷电容器(100)以及层叠体(6)具有大致长方体的形状。所谓大致长方体,并非仅包含长方体,还包含角部以及/或者棱线部被弄圆的长方体。在此,所谓角部,是层叠体(6)的3个面相交的部分,此外,棱线部是层叠体的两个面相交的部分。优选地,层叠陶瓷电容器(100)以及层叠体(6)具有角部以及/或者棱线部被弄圆的长方体的形状。

[0032] 层叠陶瓷电容器(100)以及层叠体(6)具有在厚度方向T上相对的第1主面(10a)以及第2主面(10b)、在宽度方向W上相对的第1侧面(12a)以及第2侧面(12b)、和在长度方向L上相对的第1端面(14a)以及第2端面(14b)。在此,所谓厚度方向T,是指层叠了电介质层(2)和内部电极层(4)的方向。长度方向L是指与厚度方向T正交并且端面(14a、14b)对置的方向。宽度方向W是与厚度方向T以及长度方向L正交的方向。将包含厚度方向T以及宽度方向W的面定义为WT面,将包含宽度方向W以及长度方向L的面定义为LW面,将包含长度方向L以及厚度方向T的面定义为LT面。

[0033] 外部电极(8a、8b)具备设置在第1端面(14a)的第1外部电极(8a)和设置在第2端面(14b)的第2外部电极(8b)。不仅是第1端面(14a),第1外部电极(8a)也可以绕到第1主面(10a)、第2主面(10b)、第1侧面(12a)以及第2侧面(12b)的一部分。此外,不仅是第2端面(14b),第2外部电极(8b)也可以绕到第1主面(10a)、第2主面(10b)、第1侧面(12a)以及第2侧面(12b)的一部分。然而,第1外部电极(8a)和第2外部电极(8b)不接触而电分离。

[0034] 内部电极层(4)具备多个第1内部电极层(4a)和多个第2内部电极层(4b)。第1内部电极层(4a)以及第2内部电极层(4b)各自由相互对置的大致矩形形状的对置电极部和延伸到端面(14a、14b)并与外部电极(8a、8b)连接的引出电极部构成。即,多个第1内部电极层(4a)经由引出电极部延伸到第1端面(14a),因此与第1外部电极(8a)电连接。此外,多个第2内部电极层(4b)经由引出电极部延伸到第2端面(14b),因此与第2外部电极(8b)电连接。第1内部电极层(4a)和第2内部电极层(4b)交替地层叠,使得在厚度方向T上夹持电介质层(2)对置。夹着电介质层(2)对置的第1内部电极层(4a)和第2内部电极层(4b)未电连接。因此,若经由外部电极(8a、8b)以及引出电极部施加电压,则第1内部电极层(4a)的对置电极部与第2内部电极层(4b)的对置电极部之间蓄积电荷。由蓄积的电荷产生静电电容,由此体现出作为电容元件(电容器)的功能。

[0035] 层叠体(6)由内层部(16)、第1外层部(18a)、第2外层部(18b)、第1侧部(20a)、以及第2侧部(20b)构成。第1侧部(20a)是沿着第1侧面(12a)延伸且不包含内部电极层(4a、4b)的层状的区域。此外,第2侧部(20b)是沿着第2侧面(12b)延伸且不包含内部电极层(4a、4b)的层状的区域。即,第1侧部(20a)是被第1侧面(12a)侧的内部电极层(4a、4b)端部和第1侧面(12a)夹着的区域,此外,第2侧部是被第2侧面(12b)侧的内部电极层(4a、4b)端部和第2侧面(12b)夹着的区域。

[0036] 第1外层部(18a)是被第1侧部(20a)和第2侧部(20b)夹着并且被多个内部电极层(4a、4b)之中最靠近第1主面(10a)的内部电极层和第1主面(10a)夹着的区域。第2外层部

(18b) 是被第1侧部 (20a) 和第2侧部 (20b) 夹着并且被多个内部电极层 (4a、4b) 之中最靠近第2主面 (10b) 的内部电极层和第2主面 (10b) 夹着的区域。内层部 (16) 是被第1外层部 (18a) 和第2外层部 (18b) 夹着的区域, 即, 是配置在最靠近第1主面 (10a) 的内部电极层与最靠近第2主面 (10b) 的内部电极层之间的区域。该内层部承担作为电容元件的功能。总而言之, 承担电容元件的功能的内层部 (16) 在层叠 (厚度) 方向上被第1外层部 (18a) 和第2外层部 (18b) 夹持, 它们整体在宽度方向上被第1侧部 (20a) 和第2侧部 (20b) 夹持。

[0037] 层叠陶瓷电容器 (100)、层叠体 (6) 的尺寸没有特别限定。例如, 长度方向L尺寸为0.2mm以上且3.2mm以下, 宽度方向W尺寸为0.1mm以上且2.5mm以下, 层叠方向T尺寸为0.1mm以上且2.5mm以下。另外, 虽然在图1~图3中示出为长度方向L尺寸大于宽度方向W尺寸, 但是本实施方式的层叠陶瓷电容器并不限定于具有这样的尺寸的层叠陶瓷电容器。长度方向L尺寸也可以小于宽度方向W尺寸。

[0038] <内层部-电介质层>

[0039] 电介质层与内部电极层一同构成层叠陶瓷电容器的内层部。该电介质层包含电介质粒子 (电介质颗粒)。电介质粒子由钙钛矿型氧化物构成, 成为电介质层的主成分。电介质层包含许多的电介质粒子经由晶粒边界以及三相点键合的烧结多晶体 (陶瓷)。电介质层能够说是以钙钛矿型氧化物为主成分的介电陶瓷。另外, 所谓主成分, 是电介质层中的含有比例最大的成分。作为电介质层中的主成分的电介质粒子 (钙钛矿型氧化物) 的含有比例可以是50质量%以上, 也可以是60质量%以上, 还可以是70质量%以上, 还可以是80质量%以上, 还可以是90质量%以上。

[0040] 钙钛矿型氧化物具有可通过通式: ABO_3 来表示的组成, 在室温下具有立方晶、正方晶、斜方晶、以及菱方晶等立方晶类似的晶体构造。此外, A位元素的原子 (以下, 记为“A位原子”) 以及B位元素的原子 (以下, 记为“B位原子”) 分别离子化并占据钙钛矿构造的A位以及B位。作为A位元素, 可例示钡 (Ba)、钙 (Ca)、以及锶 (Sr) 等离子尺寸比较大的元素, 此外, 作为B位元素, 可例示钛 (Ti)、锆 (Zr)、以及铪 (Hf) 等离子尺寸比较小的元素。关于A位元素以及B位元素的组合, 只要维持钙钛矿型构造, 就没有特别限定。A位元素以及B位元素各自可以仅包含一种元素, 或者也可以组合多个元素而包含。进而, 只要可维持钙钛矿型构造, 则A位元素和B位元素的摩尔比也可以从1:1偏离。

[0041] 作为钙钛矿型氧化物的具体例子, 可例示钛酸钡 ($BaTiO_3$) 系化合物、钛酸钙 ($CaTiO_3$) 系化合物、钛酸锶 ($SrTiO_3$) 系化合物、以及它们的混晶体、固溶体。优选地, A位元素包含钡 (Ba), 并且B位元素包含钛 (Ti)。即, 优选地, 钙钛矿型氧化物是钛酸钡 ($BaTiO_3$) 系化合物。 $BaTiO_3$ 在室温下具有大的自发极化。因此, 是示出高的介电常数的强电介质。通过将 $BaTiO_3$ 系化合物作为主成分, 从而能够谋求电容器的更进一步的大电容化。另外, $BaTiO_3$ 系化合物不仅包含 $BaTiO_3$, 还包含将 $BaTiO_3$ 的Ba的一部分置换为Sr以及/或者Ca等其它A位元素的化合物, 或者将Ti的一部分置换为Zr以及/或者Hf等其它B位元素的化合物。不过, A位元素中的Ba的比例按摩尔比优选为70%以上, 更优选为80%以上, 进一步优选为90%以上。此外, B位元素中的Ti的比例按摩尔比优选为70%以上, 更优选为80%以上, 进一步优选为90%以上。也可以是, A位元素不包含Ba以及不可避免的杂质元素以外的成分, 此外, B位元素不包含Ti以及不可避免的杂质元素以外的成分。在此, 所谓不可避免的杂质, 是在制造工序时不可避免地混入的成分。

[0042] 电介质层也可以包含副成分。作为副成分,没有限定,可列举稀土类元素(RE)、镁(Mg)、锰(Mn)、铁(Fe)、铬(Cr)、钴(Co)、镍(Ni)、硅(Si)、铝(Al)、钒(V)、以及它们的化合物等。稀土类元素(RE)是在周期表中构成包含原子序数21的钪(Sc)、原子序数39的钇(Y)、以及原子序数57的镧(La)~原子序数71的镥(Lu)的组的元素的总称。稀土类元素(RE)优选为从包含镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镥(Lu)、以及钇(Y)的组选择的一种以上。作为副成分,可以单独包含上述的成分,或者也可以组合多个成分而包含。

[0043] 在电介质层包含副成分的情况下,副成分的存在形态没有限定。副成分只要包含于电介质粒子、晶粒边界、以及三相点中的任意者即可。在包含于电介质粒子的情况下,也可以以固溶的状态包含。在该情况下,可以占据钙钛矿型氧化物(ABO_3)的A位,也可以占据B位,或者还可以同时占据两个位。此外,电介质粒子中的副成分的分布可以均匀,或者也可以不均匀。

[0044] 电介质粒子也可以包含核壳粒子。所谓核壳粒子,是指具有如下的构造(核壳构造)的粒子,即,在粒子的表层(壳部)以高浓度固溶有副成分的至少一部分,在粒子的中央部(核部)以低浓度固溶有副成分或者未固溶副成分。通过使电介质粒子具有核壳构造,从而能够使介电常数的温度特性平坦化,并且谋求可靠性的提高。即,核壳粒子在核部和壳部中副成分浓度不同,因此两者的介电常数温度特性不同。因此,能够使粒子整体中的介电常数温度特性平坦化。此外,通过使作为施主、受主发挥功能的稀土类元素等副成分固溶于壳部,从而能够抑制造成绝缘劣化的氧空穴的移动,显著地提高层叠陶瓷电容器的可靠性。

[0045] 另外,关于是否具有核壳构造,能够通过如下方式来判断,即,对于各副成分,将粒子中心部(核部)中的副成分浓度和以与粒子和晶粒边界相的界面相距10nm程度的距离进入到粒子内部的部位(壳部)中的副成分浓度进行比较。在壳部中的副成分浓度与核部中的浓度相比为150%以上的情况下,能够将该粒子判断为核壳粒子。

[0046] 电介质粒子也可以包含均匀固溶粒子。所谓均匀固溶粒子,是在粒子内部均匀地固溶有副成分的粒子或者未固溶副成分的粒子。均匀固溶粒子也称为非核壳粒子。为了使其均匀地固溶,最好是与晶粒生长一起使副成分导入到粒子内而使其固溶,此外,为此,最好是使粒子生长为一定的大小。通过使用像这样使副成分均匀地固溶的粒子,从而能够更进一步提高介电常数。如果是核壳粒子,则具有能够使介电常数的温度特性平坦化且能够谋求可靠性的提高的优点,但是在提高介电常数自身的方面具有局限性。相对于此,通过使用均匀固溶粒子,从而能够显著地提高介电常数。

[0047] 在本实施方式的层叠陶瓷电容器中,在横穿层叠体的长度方向中央部的截面中,内层部的厚度方向中央处的电介质层包含具有空穴的粒子(带空穴的粒子)作为电介质粒子(电介质颗粒)。即,在对层叠陶瓷电容器进行加工而使横穿层叠体的长度方向中央且包含宽度方向以及厚度方向的面(WT面)露出时,该WT面上的给定位置处的电介质层中的电介质粒子的一部分或全部为带空穴的粒子。在带空穴的粒子中,空穴存在于粒子内部。

[0048] 通过设置带空穴的粒子,从而能够使电介质层的各特性提高,例如,能够使介电常数、介电常数的温度特性、以及可靠性提高。即,不具有空穴的电介质粒子有时其结晶性变低。若粒子的结晶性低,则在制造层叠陶瓷电容器时的烧成工序中,副成分元素有可能过度地扩散到粒子内部而使各特性劣化。例如,在以核壳粒子的形成为目的的情况下,有时副成

分元素会穿过壳部而扩散至核部,从而破坏核壳构造。此外,在以均匀固溶系粒子的形成为目的的情况下,有时副成分元素过度地固溶在粒子内,从而变得难以得到所希望的特性。相对于此,带空穴的粒子的空穴周边部的结晶性高,因此可抑制副成分元素的过度的扩散。例如,在电介质粒子为核壳粒子的情况下,即使在烧成工序中使晶粒生长,副成分的扩散以及固溶也不会进行到必要以上。因为能够在不破坏核壳构造的情况下进行晶粒生长,所以能够谋求高的介电常数和平坦的温度特性以及优异的可靠性的兼顾。

[0049] 带空穴的粒子中的空穴的数量没有特别限定。粒子可以在其内部包含一个空穴,或者也可以包含多个空穴。此外,粒子内的空穴的分布也没有特别限定。典型地,在粒子的中央附近存在空穴。

[0050] 能够像以下那样调查带空穴的粒子的有无及其比例。首先,通过研磨、磨削、以及/或者切断等方法对层叠陶瓷电容器进行加工,使其截面露出。该截面是横穿层叠陶瓷电容器的长度(L)方向中央部且包含宽度(W)方向以及厚度(T)方向的面,即,WT面。接着,用透射电子显微镜(TEM)对得到的截面进行观察而求出高角散射环状暗场(HAADF)像,并基于该像来调查带空穴的粒子的有无及其比例。空穴在粒子中作为黑点出现,因此能够容易地找到。对WT面中的厚度(T)方向上的大致中央部进行观察。在厚度方向中央部存在电介质层的情况下,只要对该电介质层进行观察即可。另一方面,在厚度方向中央部存在内部电极层的情况下,只要对该内部电极层相邻的电介质层进行观察即可。对100个以上的电介质粒子进行观察。例如以 $1000\text{nm} \times 1000\text{nm}$ 的视场进行观察,对存在于该视场内的电介质粒子数出带空穴孔的粒子的个数。如果在该视场内不存在100个以上的电介质粒子的情况下,只要将相邻的多个视场包含在内进行调查即可。例如,只要将多个视场相连而在合计 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 的视场区域中进行观察即可。然后,只要数出电介质粒子的个数(N)以及带空穴孔的粒子的个数(n)并据此求出带空穴的粒子的个数比例(n/N)即可。

[0051] 优选地,在内层部的宽度方向中央附近存在带空穴的粒子。即,在横穿层叠体的长度方向中央部的截面中,内层中间区域的厚度方向中央处的电介质层最好包含带空穴的粒子作为所述电介质粒子。所谓内层中间区域,是内层部的位于宽度方向中间的区域。具体地,在将层叠体划分为第1内层侧部区域、第2内层侧部区域以及内层中间区域时,被第1内层侧部区域和第2内层侧部区域夹着的区域为内层中间区域。此外,第1内层侧部区域是从内层部和第1侧部的界面起占据端部距离以下的部分的、内层部内的区域。在此,所谓端部距离,是在将层叠体的宽度设为W时 $W/10$ 以及 $40\mu\text{m}$ 中的任一个更小的距离。第1内层侧部区域也能够说是被内层部与第1侧部的界面和与该界面相隔端部距离的面夹着的、内层部内的区域。此外,第2内层侧部区域是从内层部和第2侧部的界面起占据端部距离以下的部分的、内层部内的区域。第2内层部侧部区域也能够说是被内层部与第2侧部的界面和与该界面相隔端部距离的面夹着的、内层部内的区域。

[0052] 优选地,在内层部的宽度方向中央附近,带空穴的粒子多。具体地,在横穿层叠体的长度方向中央部的截面中,内层中间区域的厚度方向中央处的电介质粒子之中的带空穴的粒子的个数比例(C_n/C_N)最好是15%以上。通过提高内层中间区域中的带空穴的粒子的比例,从而能够谋求电介质层的介电常数、介电常数的温度特性、以及可靠性的更进一步的改善。个数比例(C_n/C_N)可以是20%以上,也可以是25%以上,还可以是30%以上,还可以是35%以上,还可以是40%以上。个数比例(C_n/C_N)的上限没有特别限定。也可以是100%以

下、80%以下或60%以下。

[0053] 优选地,在内层部的宽度方向端部附近存在带空穴的粒子。即,在横穿层叠体的长度方向中央部的截面中,第1内层侧部区域以及第2内层侧部区域中的至少一者的厚度方向中央处的电介质层最好包含带空穴的粒子作为电介质粒子。由此,能够谋求可靠性的更进一步的提高。在层叠陶瓷电容器动作时,电场集中在内部电极层的端部附近,因此在端部附近容易发生绝缘击穿。通过在端部附近的电介质层设置结晶性高的带空穴的粒子,从而能够抑制绝缘击穿的进展,其结果是,能够显著地提高可靠性。

[0054] 优选地,在内层部的宽度方向端部附近,带空穴的粒子多。即,在横穿层叠体的长度方向中央部的截面中,第1内层侧部区域以及第2内层侧部区域中的至少一者的厚度方向中央处的电介质粒子之中的带空穴的粒子的个数比例(W_n/W_N)最好大于内层中间区域的厚度方向中央处的电介质粒子之中的带空穴的粒子的个数比例(C_n/C_N)。此外,在横穿层叠体的长度方向中央部的截面中,第1内层侧部区域以及第2内层侧部区域中的至少一者的厚度方向中央处的电介质粒子之中的带空穴的粒子的个数比例(W_n/W_N)最好为25%以上。通过像这样提高端部附近的电介质层中的带空穴的粒子的比例,从而能够更加显著地提高可靠性。个数比例(W_n/W_N)可以是30%以上,也可以是35%以上,还可以是40%以上。个数比例(W_n/W_N)的上限没有特别限定。也可以是100%以下、80%以下或60%以下。

[0055] 空穴的平均孔径优选为1nm以上且50nm以下,特别优选为10nm以上且30nm以下。通过将孔径限定为给定值以上,从而能够充分地发挥提高粒子的结晶性的效果,能够显著地抑制电容温度特性。此外,通过将孔径限定为给定值以下,从而能够抑制基于空穴的介电特性劣化,能够显著地提高介电常数。

[0056] 电介质粒子的平均粒径优选为100nm以上且500nm以下,特别优选为130nm以上且300nm以下。通过将平均粒径限定为给定值以上,从而能够充分地发挥提高粒子的结晶性的效果,能够显著地抑制电容温度特性。此外,通过将平均粒径限定为给定值以下,从而能够将电介质层薄层化,有助于层叠陶瓷电容器的大电容化,并且具有提高可靠性的效果。另外,上述的平均粒径是对不仅包括带空穴的粒子还包括不包含空穴的粒子的电介质粒子整体的平均粒径。

[0057] 电介质层的厚度优选为0.30 μm 以上且1.00 μm 以下,更优选为0.40 μm 以上且0.50 μm 以下,进一步优选为0.40 μm 以上且0.45 μm 以下。通过将电介质层的厚度设为给定值以上,从而能够抑制使用层叠陶瓷电容器时发生绝缘击穿以及寿命劣化。此外,通过将电介质层的厚度设为给定值以下,从而可将电介质层薄层化,能够进行层叠陶瓷电容器的更进一步的大电容化。电介质层的层数没有特别限定。优选地,构成外层部以及内层部的电介质层的层数为100片以上且2000片以下。

[0058] 占据内层部的电介质层的组成没有特别限定。然而,优选的组成包含钛酸钡(BaTiO_3)作为主成分,进而,相对于100mol份的钛(Ti),作为副成分,以0.6~2.0mol份的量包含镝(Dy),以0.08~0.4mol份的量包含锰(Mn),以0.01~0.2mol份的量包含镁(Mg),以0.6~2.0mol份的量包含硅(Si),以0.2~5.0mol份的量包含镍(Ni),以0.04~0.3mol份的量包含铝(Al),以0.04~0.2mol份的量包含钒(V)。

[0059] <内层部—内部电极层>

[0060] 内部电极层(第1内部电极层、第2内部电极层)与电介质层一同构成内层部。此外,

内部电极层由对置电极部和引出电极部构成。对置电极部夹持电介质层,具有体现出作为电容元件的功能的作用。引出电极部具有将对置电极部和外部电极电相连的作用。内部电极层包含导电性金属。作为导电性金属,只要使用镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag)、钯(Pd)、银(Ag)一钯(Pd)合金以及/或者金(Au)等公知的电极材料即可。然而,从低成本化的观点出发,优选作为贱金属的Ni、Cu,特别优选Ni。

[0061] 内部电极层也可以包含导电性金属以外的其它成分。作为其它成分,能够列举作为共通材料而发挥作用的陶瓷成分。通过添加共通材料,从而能够在制造层叠陶瓷电容器时的烧成工序中使内部电极层的收缩行为与电介质层匹配。因此,能够抑制由收缩行为的不同造成的、内部电极层剥落等缺陷的产生。作为陶瓷成分,优选电介质层包含的BaTiO₃系化合物等电介质粒子。此外,内部电极层的厚度优选为0.30μm以上且0.40μm以下,更优选为0.30μm以上且0.35μm以下。通过将内部电极厚度设为给定值以上,从而能够防止电极中断等问题的发生。此外,通过设为给定值以下,从而能够防止电介质层在电容器中所占的比例的下降,有助于大电容化。进而,内部电极层的层数优选为10片以上且1000片以下。

[0062] 也可以在电介质层和内部电极层的界面存在锡(Sn)。在存在Sn的情况下,Sn可以与内部电极层平行的层状的形态存在,或者也可以散布。此外,Sn可以固溶在内部电极层内部,或者也可以固溶在构成电介质层的电介质粒子中。

[0063] <外层部>

[0064] 外层部(第1外层部、第2外层部)分别设置在内层部的上下。外层部是由介电陶瓷构成且在其内部不包含内部电极层的区域。外层部的组成可以与内层部包含的电介质层相同,或者也可以不同。在外层部的组成与内层部相同的情况下,只要在制造层叠陶瓷电容器时将用于形成内层部的电介质生片也用于形成外层部即可。

[0065] <侧部>

[0066] 侧部(第1侧部、第2侧部)沿着层叠陶瓷电容器的侧面设置为夹持内层部和外层部。内层部侧部也称为侧方间隔。侧部(侧方间隔部)是由介电陶瓷构成且在其内部不包含内部电极层的区域。通过设置侧部,从而能够防止水分从侧面侵入到内层部内。

[0067] 侧部也可以在制造层叠陶瓷电容器时连同内层部以及外层部一起一体地形成。在该情况下,构成侧部的电介质层的组成以及微细构造与构成内层部以及/或者外层部的电介质层连续。另一方面,也可以与内层部以及外层部独立地形成侧部。具体地,只要在成为内层部以及外层部的层叠小片侧面粘附侧部未加工体而制作未加工本体部,并对该未加工本体部进行烧成来制造即可。在该情况下,构成侧部的电介质层的组成以及/或者微细构造与构成内层部以及/或者外层部的电介质层不连续。因此,在侧部与内层部以及/或者外层部之间,存在物理边界/化学边界。

[0068] 优选地,第1侧部以及第2侧部包含含有钡(Ba)以及钛(Ti)的电介质粒子,进而,相对于100摩尔份的钛(Ti),包含1.00mol份以上且3.00mol份以下的镁(Mg)以及0.50mol份以上且2.00mol份以下的锰(Mn)中的至少一者,镁(Mg)和锰(Mn)的合计含量为5.00mol份以下。通过将Mg量设为1.00mol份以上,或者将Mn量设为0.50mol份以上,从而能够使耐湿负荷特性更加优异。此外,通过将Mg量设为3.00mol份以下,并且将Mn量设为2.00mol份以下,从而能够抑制电容下降。

[0069] <外部电极>

[0070] 外部电极(第1外部电极、第2外部电极)作为层叠陶瓷电容器的输入输出端子而发挥作用。作为外部电极,能够采用公知的结构。例如,也可以具备基底电极层和配置在基底电极层上的镀敷层。基底电极层具备从烧附层、树脂层、以及薄膜层等层中选择的至少一者。关于烧附层,在将包含玻璃以及金属的导电性膏涂敷于层叠体之后进行烧附而形成。关于烧附,可以与层叠体的烧成同时进行,或者,也可以在烧成了层叠体之后进行。烧附层可以是单层,或者也可以由多个层构成。烧附层包含的金属优选为铜(Cu)、镍(Ni)、银(Ag)、钯(Pd)、银(Ag)-钯(Pd)合金、以及/或者金(Au)。树脂层包含导电性粒子和热固化性树脂。树脂层可以是单层,或者也可以由多个层构成。薄膜层可通过溅射法以及蒸镀法等薄膜形成法来形成,是沉积了金属粒子的、厚度为1 μ m以下的层。镀敷层包含铜(Cu)、镍(Ni)、锡(Sn)、银(Ag)、钯(Pd)、银(Ag)-钯(Pd)、以及/或者金(Au)等金属。镀敷层可以是单层,或者也可以由多个层构成。优选的镀敷层具有Ni镀敷和Sn镀敷的两层构造。Ni镀敷层能够在安装层叠陶瓷电容器时防止焊料对基底层侵蚀。此外,Sn镀敷层可提高焊料的润湿性,因此具有使层叠陶瓷电容器的安装变得容易的效果。

[0071] 也可以不设置基底电极层而通过镀敷层构成外部电极层。在该情况下,镀敷层直接设置在层叠体上,并与内部电极层的引出电极部直接连接。不过,也可以作为预处理而在层叠体上设置催化剂。优选地,镀敷层包含第1镀敷层和设置在第1镀敷层上的第2镀敷层。此外,也可以在第2镀敷层上设置其它镀敷层。第1镀敷层以及第2镀敷层例如包括从包含铜(Cu)、镍(Ni)、锡(Sn)、铅(Pb)、金(Au)、银(Ag)、钯(Pd)、铋(Bi)、以及锌(Zn)的组中选择的一种金属、或者包含该金属的合金。在内部电极层包含Ni的情况下,优选第1镀敷层包含与Ni接合性好的Cu。此外,第1镀敷层还优选包含具有良好的阻焊性能的Ni。第2镀敷层优选包含焊料润湿性好的Sn、Au。

[0072] 不过,镀敷层并不限定于由第1镀敷层和第2镀敷层构成。也可以不设置第2镀敷层而仅由第1镀敷层构成镀敷层。也可以在第2镀敷层上设置其它镀敷层。无论是哪一种情况,均优选镀敷层不包含玻璃。此外,镀敷层的金属比例优选为99体积%以上。镀敷层沿着厚度方向进行晶粒生长,为柱状。

[0073] (2) 层叠陶瓷电容器的制造方法

[0074] 本实施方式的层叠陶瓷电容器只要满足上述的必要条件,其制造方法就没有限定。然而,优选通过以下的方法来制造。优选的制造方法具备以下的工序:合成电介质层用的主成分原料的工序(合成工序);在主成分原料中混合副成分原料而成为电介质原料的工序(混合工序);在电介质原料中添加并混合粘合剂以及溶剂而浆料化,并由得到的浆料成型电介质生片的工序(成型工序);使用内部电极用导电膏在电介质生片的表面印刷被图案化的导电膏层的工序(印刷工序);将多片电介质生片层叠并压接从而制作层叠块的工序(层叠工序);将得到的层叠块切断而成为层叠小片的工序(切断工序);在得到的层叠小片的侧面附着侧部未加工体而成为未加工本体部的工序(侧部形成工序);对得到的未加工本体部实施脱粘合剂处理以及烧成处理而成为本体部的工序(烧成工序);以及在得到的本体部形成外部电极而成为层叠陶瓷电容器的工序(外部电极形成工序)。以下,对各工序的详情进行说明。

[0075] <合成工序>

[0076] 在合成工序中,合成用于形成电介质层的主成分原料。作为主成分原料,使用

BaTiO₃系化合物等具有钙钛矿型构造的氧化物粉末。优选地,主成分原料通过溶胶-凝胶法、醇盐法、溶剂热法、水热合成法等液相法进行合成。在溶胶-凝胶法中,使用Ba以及Ti的无机盐或有机盐的溶胶或凝胶作为原料,将其混合并烧成而制作氧化物粉末。在醇盐法中,使用Ba以及Ti的醇盐作为原料,将其混合并烧成而制作氧化物粉末。在溶剂热法中,将Ba以及Ti的无机或有机化合物与溶剂一同放入到密闭容器,施加高温高压对氧化物粉末进行合成。水热法是溶剂热法的一种,使用水作为溶剂。

[0077] <混合工序>

[0078] 在混合工序中,在主成分原料中混合副成分(Ni、Re、Mg、Mn、Si、Al、V等)原料而成为电介质原料。作为副成分原料,只要使用氧化物、碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐、有机酸盐、醇盐以及/或者螯合物等公知的陶瓷原料即可。混合方法没有特别限定。例如,可列举如下方法,即,使用球磨机将称量的主成分原料和副成分原料与粉碎介质以及纯水一同进行湿式混合并粉碎。在进行了湿式混合的情况下,只要使混合物干燥即可。

[0079] <成型工序>

[0080] 在成型工序中,在电介质原料中添加粘合剂以及溶剂并进行混合而浆料化,并由得到的浆料成型电介质生片。电介质生片在烧成后成为构成层叠陶瓷电容器的内层以及外层的电介质层。作为粘合剂,只要使用聚乙烯醇缩丁醛系粘合剂等公知的有机粘合剂即可。此外,作为溶剂,只要使用甲苯、乙醇等公知的有机溶剂即可。根据需要,也可以添加增塑剂等添加剂。关于成型,只要通过刮板法(RIP method)等公知的方法来进行即可。成型后的片材厚度例如为1 μ m以下。

[0081] <印刷工序>

[0082] 在印刷工序中,使用导电膏在电介质生片的表面形成被图案化的导电膏层。导电膏层在烧成后成为内部电极层。作为导电膏包含的导电性金属,只要使用镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag)、钯(Pd)、以及包含它们的合金等导电材料即可。然而,优选为镍(Ni)。此外,也可以在导电膏中添加作为共通材料而发挥作用的陶瓷成分。作为陶瓷成分,能够使用电介质层的主成分原料。导电膏层的形成方法没有特别限定。例如,可列举丝网印刷、凹版印刷等方法。

[0083] <层叠工序>

[0084] 在层叠工序中,对多片电介质生片进行层叠以及压接,从而制作层叠块。此时,将形成了导电膏层的多片电介质生片层叠,使得用未形成导电膏层的电介质生片从上下夹持。未形成导电性膏层的生片经过烧成工序而成为层叠陶瓷电容器的外层。另一方面,形成了导电性膏层的生片成为构成层叠陶瓷电容器的内层的电介质层。关于所层叠的生片的片数,只要调整为得到所需的电容即可。

[0085] <切断工序>

[0086] 在切断工序中,将得到的层叠块切断而成为层叠小片。只要进行切断,使得可得到给定的尺寸的小片,并且导电膏层的至少一部分露出在层叠小片的端面即可。

[0087] <侧部形成工序>

[0088] 根据需要,设置侧部形成工序。在该工序中,与内层部以及外层部独立地形成侧部。在侧部形成工序中,使侧部未加工体附着在层叠小片的侧面,成为未加工本体部。露出在层叠小片侧面的导电膏层被侧部未加工体覆盖。此外,侧部未加工体在烧成后成为层叠

陶瓷电容器的侧部。作为侧部未加工体的原料,能够使用用于制作电介质层的主成分原料和副成分原料。然而,无需使侧部的组成与电介质层组成相同,也可以设为不同的组成。例如,可以仅使用电介质层的副成分的一部分,或者也可以添加与电介质层不同的副成分。另一方面,也可以使侧部的组成与电介质层相同。

[0089] 只要通过公知的方法进行侧部未加工体的制作以及附着即可。例如,可列举如下方法,即,由侧部原料粉末制作生片,并将该生片粘接在层叠小片的侧面。此时,为了可靠地进行生片的粘接,也可以预先在层叠小片侧面涂敷有机溶剂等粘接辅助剂。或者,可列举如下方法,即,由侧部原料粉末制作膏,并将该膏涂敷于层叠小片侧面并使其干燥。此外,侧部未加工体可以是单层,或者也可以是包含多个层的层叠体。包含层叠体的侧部未加工体能够通过通过在层叠小片的侧面层叠多个生片的方法、重复进行膏的涂敷以及干燥的方法来得到。另外,在将侧部连同内层部以及外层部一起一体地形成的情况下,在层叠工序中层叠的电介质生片的一部分成为侧部,因此在该情况下无需单独地设置侧部形成工序。

[0090] 此外,根据需要,对层叠小片或未加工本体部实施滚筒研磨处理。通过该处理,能够使层叠小片或未加工本体部的角部以及/或者棱线部具有圆角。

[0091] <烧成工序>

[0092] 在烧成工序中,对层叠小片或未加工本体部实施脱粘合剂处理以及烧成处理而成为本体部。通过烧成处理,导电膏层和电介质生片被共烧,从而分别成为内部电极层和电介质层。脱粘合剂处理的条件只要根据生片以及导电膏层包含的有机粘合剂的种类来决定即可。此外,烧成处理只要在层叠小片充分地致密化的温度下进行即可。例如,只要在如下的条件下进行即可,即,在1200℃以上且1300℃以下的温度保持0分钟以上且10分钟以下。此外,烧成在如下的气氛下进行,即,作为主成分的BaTiO₃系化合物不会被还原,并且可抑制导电性材料的氧化。例如,只要在氧分压为 $1.8 \times 10^{-9} \sim 8.7 \times 10^{-10}$ MPa的N₂-H₂-H₂O气流中进行即可。进而,也可以在烧成后实施退火处理。

[0093] <外部电极形成工序>

[0094] 在外部电极形成工序中,在本体部形成外部电极而成为层叠陶瓷电容器。关于外部电极的形成,只要通过公知的方法进行即可。例如,在本体部的内部电极被引出并露出的端面,涂敷并烧附以Cu、Ni等导电成分为主成分的导电膏而形成基底层。基底层也可以通过在烧成前的未加工本体部的两端面涂敷导电膏之后实施烧成处理的方法来形成。只要在形成了基底层之后实施电解镀敷而在基底层的表面形成Ni、Sn等的镀敷皮膜即可。由此,制作层叠陶瓷电容器。

[0095] 实施例

[0096] 通过以下的例子对本实施方式进行更具体地说明。然而,本发明并不限定于以下的实施例。

[0097] (1) 层叠陶瓷电容器的制作

[0098] [比较例1~比较例3以及实施例1~实施例20]

[0099] 对于比较例1~比较例3以及实施例1~实施例20,使制造条件以及电介质层的组成变化,从而制作层叠陶瓷电容器,并对其进行了评价。

[0100] <钛酸钡粉末的合成>

[0101] 通过所谓的水热合成法进行了钛酸钡粉末的制作。首先,称量氧化钛(TiO₂)粉末

以及氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2$)粉末,并在其中添加纯水而制作了浆料。然后,将制作的浆料放入到密封容器,一边进行搅拌一边使浆料的温度上升至 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 。然后,在 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 下保持 $4\sim 24$ 小时而推进了液相反应。然后,使密封容器的内部中的压力恢复为大气压,停止对密封容器的加热并放置了浆料。在冷却后,将浆料从密封容器取出,并放入到干燥机使水分蒸发。使用这样得到的钛酸钡粉末作为主成分原料。

[0102] 与主成分原料独立地称量了副成分(Ni、Re、Mg、Mn、Si、Al、V)原料。作为副成分原料,使用了氧化镍(NiO)、稀土类氧化物(Dy_2O_3 等)、碳酸镁(MgCO_3)、碳酸锰(MnCO_3)、氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、以及氧化钒(V_2O_5)。

[0103] 接着,在主成分原料中添加副成分原料,并使用球磨机进行湿式混合,然后进行干燥以及热处理而成为电介质原料。在得到的电介质原料中添加聚乙烯醇缩丁醛系粘合剂以及作为有机溶剂的乙醇,并通过球磨机进行给定的时间的湿式混合,从而制作了浆料。对该浆料进行片材成型,从而制作了电介质生片。

[0104] 接着,在得到的电介质生片表面丝网印刷以Ni为主体的导电膏,并对成为内部电极层的导电膏层进行了图案形成。然后,将形成了导电膏层的多片生片层叠,并且在其上下配置未形成导电膏层的生片,将整体压接而制作了层叠块。然后,用划片机将得到的层叠块切断而成为层叠小片。进行了层叠,使得引出了导电膏层的端部变得交替。此外,进行了切断,使得在侧面露出导电膏层。

[0105] 在所切断的层叠小片的、露出了导电膏层的两侧面粘附侧部用生片(侧部未加工体)而成为未加工本体部。除了改变主成分原料以及副成分原料的调配量以外,与电介质生片同样进行了侧部用生片的制作。

[0106] 在 N_2 气流中,在最高温度为 270°C 的条件下对得到的未加工本体部进行了热处理,进而,在 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 气流中,在最高温度为 800°C 的条件下进行了热处理。然后,在 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 气流中进行了烧成。在比较例中,在最高温度为 $1050\sim 1090^\circ\text{C}$ 、升温速度为 $50^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 、保持时间为60分钟、氧分压为 $7.8\times 10^{-11}\sim 3.3\times 10^{-9}\text{MPa}$ 的条件下进行了烧成。此外,在实施例,在最高温度为 $1230\sim 1400^\circ\text{C}$ 、升温速度为 $20\sim 60/\text{秒}$ 、保持时间与比较例相比设为短时间、氧分压为 $5.0\times 10^{-13}\sim 1.7\times 10^{-12}\text{MPa}$ 的条件下进行了烧成。接下来,在 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2$ 气流中,在最高温度为 1050°C 的条件下实施了60分钟的热处理。由此,得到了层叠陶瓷电容器的层叠体。

[0107] 在通过烧成而得到的层叠体的、引出了内部电极层的端面,涂敷了以铜(Cu)为主成分的导电膏。然后,在 900°C 下对所涂敷的导电膏进行烧附,从而形成了外部电极的基底层。进而,在基底层的表层,通过湿式镀敷依次进行了Ni镀敷和Sn镀敷。像这样制作了层叠陶瓷电容器。

[0108] 关于所制作的层叠陶瓷电容器,长度L尺寸为 1.0mm ,宽度方向W尺寸为 0.5mm ,厚度方向T尺寸为 0.5mm 。此外,内层部中的电介质层的厚度为 $0.48\mu\text{m}$,内部电极层的厚度为 $0.38\mu\text{m}$,电介质层的层数为50层。

[0109] (2) 评价

[0110] 关于所制作的层叠陶瓷电容器,像以下那样进行了各种特性的评价。

[0111] <SEM观察>

[0112] 使用扫描电子显微镜(SEM),对层叠陶瓷电容器的WT面进行观察,并调查了电介质

层的厚度以及电介质粒子的直径。具体地,将层叠陶瓷电容器研磨至其长度(L)方向中央并使截面(WT面)露出。接着,在露出的截面中,在宽度方向W上的中心线以及从该中心线朝向宽度方向W在两侧等间隔地引出的两条线的合计5条线上,测量位于厚度方向中央附近的内层部的电介质层的厚度,并将其平均值作为电介质层的厚度。

[0113] 此外,在倍率为5000倍、加速电压为15kV、视场为 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 的条件下,拍摄了露出的截面中的电介质层中的电介质粒子的SEM像。接下来,使用图像处理软件来识别全部的电介质粒子的边缘并计算粒子的截面积,根据该面积来计算圆当量直径作为粒子的直径。除了缺少而拍摄的电介质粒子以外,对拍摄的范围内的全部的电介质粒子的直径进行测量,并求出了其平均值。

[0114] <TEM观察>

[0115] 使用透射电子显微镜(TEM)对层叠陶瓷电容器的WT面进行观察,并调查了带空穴的粒子的有无及其比例。具体地,将层叠陶瓷电容器研磨至其长度(L)方向中央而使WT面露出,进而进行加工,选取了包含WT面的薄片试样。然后,使用TEM进行薄片试样的观察,得到了高角环状暗场(HAADF)。在观察时,将层叠陶瓷电容器的截面(WT面)划分为侧部、外层部、以及内层部,进而将内层部划分为内层中间区域和内层侧部区域。然后,在内层中间区域和内层侧部区域各自的中心部,以 $1000\text{nm} \times 1000\text{nm}$ 的视场进行了观察。对100个以上的电介质粒子进行了观察。在一个视场中不包含100个以上的电介质粒子的情况下,将多个视场相连而进行了观察。

[0116] 然后,对内层中间区域和内层侧部区域分别数出电介质粒子的个数(CN、WN)以及电介质粒子中的带空穴的粒子的个数(Cn、Wn),并计算了带空穴的粒子的个数比例(Cn/CN、Wn/WN)。此外,对多个带空穴的粒子测量孔径,并计算了其平均值。

[0117] <相对介电常数>

[0118] 使用自动桥式测量机测量了电介质层的静电电容。在温度为 25°C 、有效电压为 0.5V_{rms} 、频率为1kHz的条件下对100个样品进行了测量。根据得到的静电电容,使用电介质层的厚度以及对置电极面积来计算相对介电常数(ϵ_r),并求出了其平均值。然后,基于得到的相对介电常数的值,按照以下的基准对样品进行了分级。

[0119] A: 相对介电常数为3000以上且4800以下

[0120] B: 相对介电常数为2500以上且不足3000,或者超过4800且为5000以下

[0121] C: 相对介电常数不足2500或者超过5000

[0122] <电容温度系数>

[0123] 在有效电压为 1V_{rms} 、频率为1kHz的条件下,在 $-55^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 的温度范围内对5个样品测量静电电容,并以 25°C 下的值为基准而计算了静电电容的温度系数(变化率)。然后,基于得到的温度系数的值,按照以下的基准对样品进行了分级。

[0124] A: 85°C 下的变化率的绝对值为10%以下

[0125] B: 85°C 下的变化率的绝对值超过10%且为15%以下

[0126] C: 85°C 下的变化率的绝对值超过15%

[0127] <可靠性>

[0128] 在温度为 150°C 、印可电压为5V的条件下,对20个样品进行了高温负荷试验(HALT)。然后,求出直至绝缘电阻值变成 10000Ω 为止的时间作为故障时间,并通过威布尔

分析根据故障时间计算了平均故障时间 (MTTF)。然后,基于得到的MTTF的值,按照以下的基准对样品进行了分级。

[0129] A:MTTF为80小时以上

[0130] B:MTTF为60小时以上且不足80小时

[0131] C:MTTF不足60小时

[0132] (3) 评价结果

[0133] 在图4中,示出关于实施例9的样品而得到的截面TEM-HAADF像。在图中箭头所示的部分(黑点)存在空穴。在几个电介质粒子中,确认到在粒子内部存在空穴。

[0134] 在表1中,汇总地示出关于在比较例1~比较例3以及实施例1~实施例20中得到的层叠陶瓷电容器的评价结果。如表1所示,在使内层部的电介质层包含了带空穴的粒子的实施例1~实施例20的样品中,相对介电常数(ϵ_r)高,并且电容温度特性平坦化,可靠性(高温负荷寿命)提高了。此外,带空穴的粒子的个数比例越多,得到的效果越显著。特别是,在内层中间区域中的带空穴的粒子的个数比例被限定为15%以上、内层侧部区域中的带空穴的粒子的个数比例被限定为25%以上、带空穴的粒子的平均孔径被限定为10nm以上且30nm以下、带空穴的粒子的平均粒径被限定为130nm以上且300nm以下的实施例8~实施例12以及实施例17~实施例20的样品中,相对介电常数、电容温度特性、以及可靠性均优异。相对于此,在不具有带空穴的粒子的比较例1~比较例3的样品中,相对介电常数、电容温度特性、以及可靠性中的任一者变差。

[0135] [表1]

[0136] 表1层叠陶瓷电容器的特性

[0137]

	带空穴的粒子的个数比例 (%)		平均孔径 (nm)	电介质粒子的平均粒径 (nm)	电介质层的厚度 (μm)	温度特性	相对介电常数	可靠性
	内层中间区域	内层侧部区域						
比较例 1	0	0	-	133	0.45	C	C	C
比较例 2	0	0	-	210	0.45	C	A	C
比较例 3	0	0	-	295	0.45	C	C	C
实施例 1	3	0	10	290	0.45	B	B	B
实施例 2	3	6	12	280	0.45	B	B	A
实施例 3	15	24	17	120	0.45	B	B	A
实施例 4	16	23	17	130	0.45	A	B	A
实施例 5	15	22	17	220	0.45	A	B	A
实施例 6	15	20	17	300	0.45	A	B	A
实施例 7	15	19	17	310	0.45	A	B	B
实施例 8	15	25	10	210	0.45	A	A	A
实施例 9	15	25	17	210	0.40	A	A	A
实施例 10	15	25	17	210	0.45	A	A	A
实施例 11	15	25	17	210	0.50	A	A	A
实施例 12	15	25	30	210	0.45	A	A	A
实施例 13	15	25	9	280	0.45	B	A	A
实施例 14	15	25	31	130	0.45	A	B	A
实施例 15	12	25	10	210	0.45	B	A	A
实施例 16	12	25	30	210	0.45	B	A	A
实施例 17	19	22	13	280	0.45	B	A	A
实施例 18	31	32	24	220	0.45	A	A	A
实施例 19	36	40	26	180	0.45	A	A	A
实施例 20	42	44	30	130	0.45	A	A	A

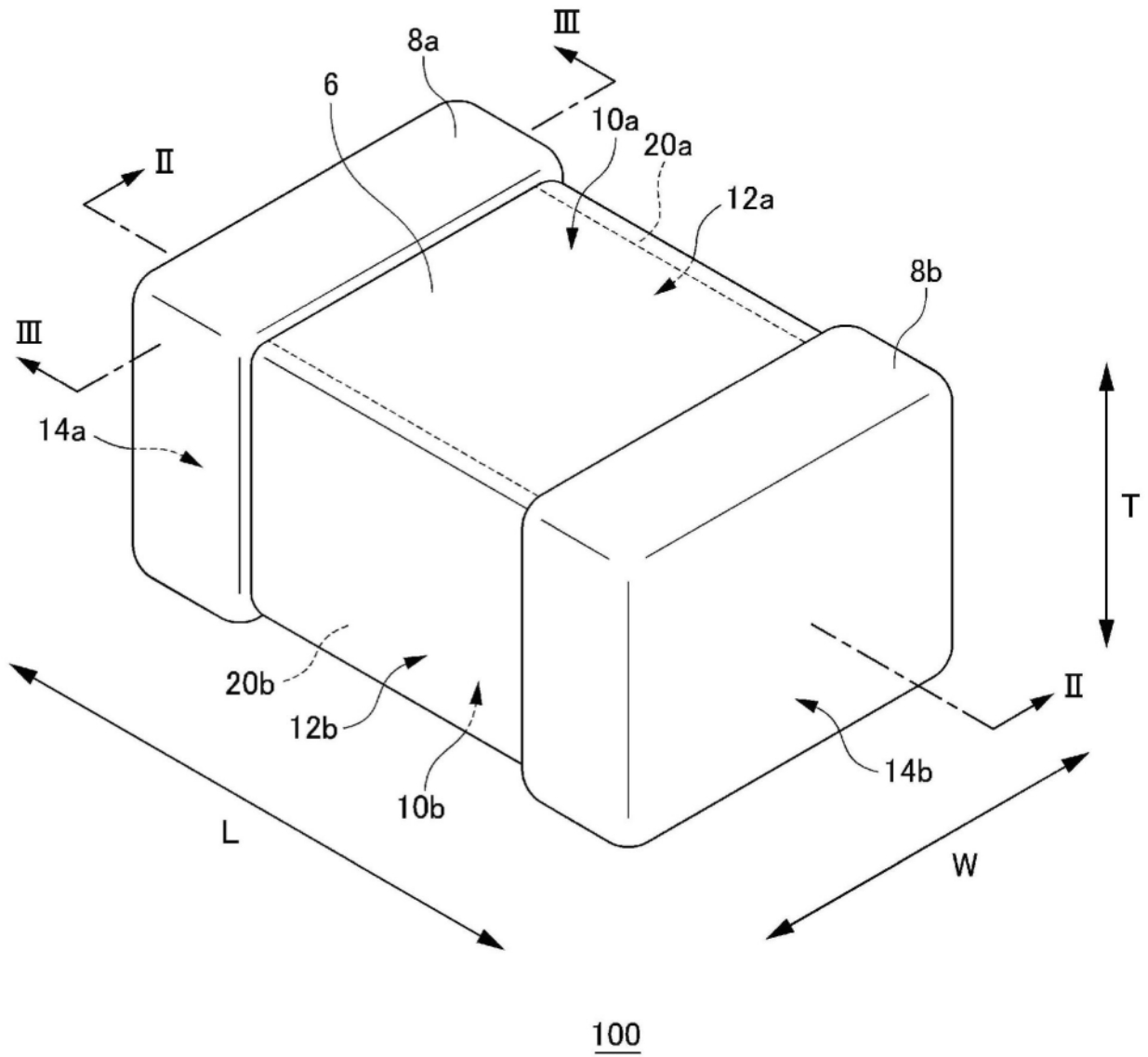


图1

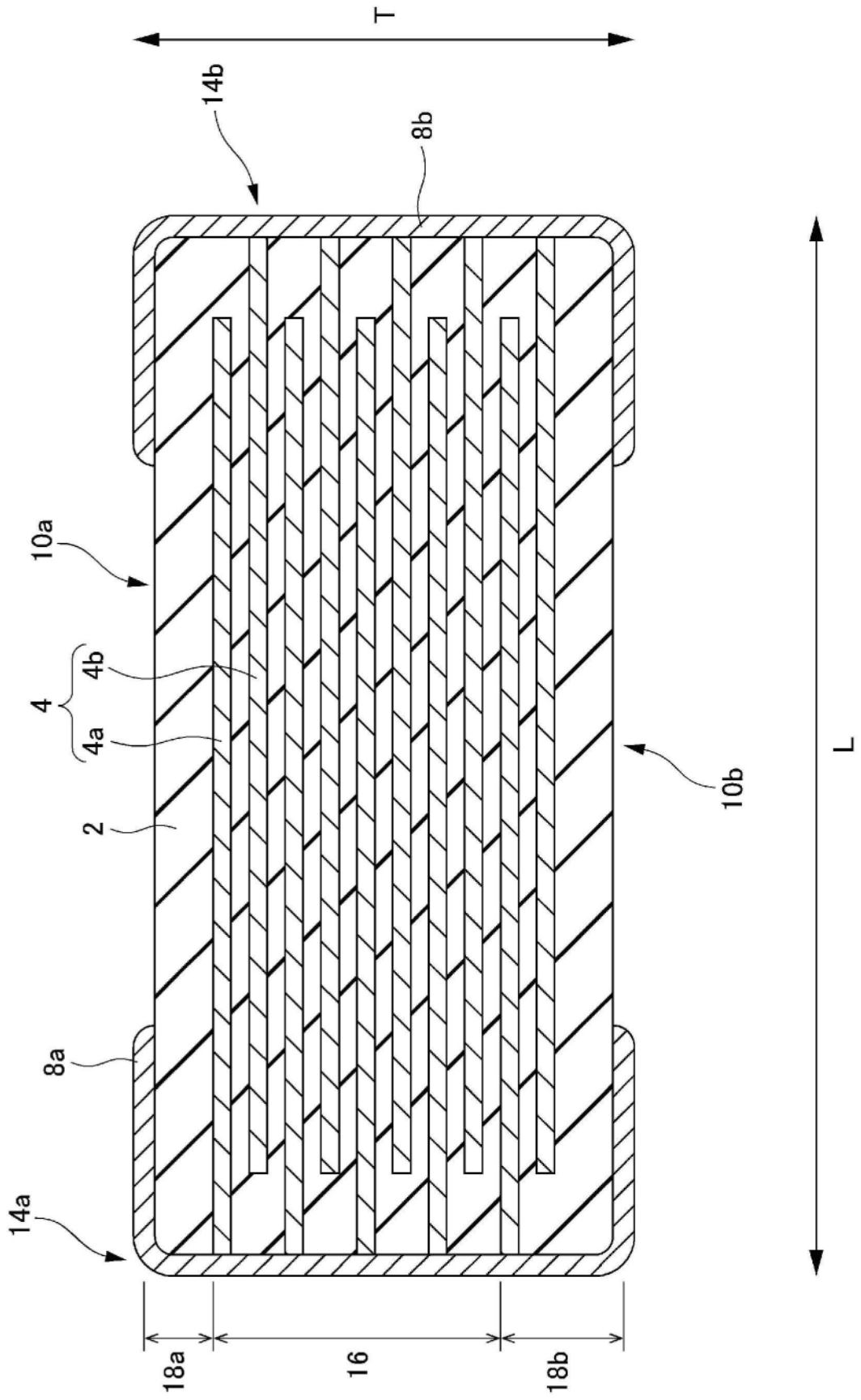


图2

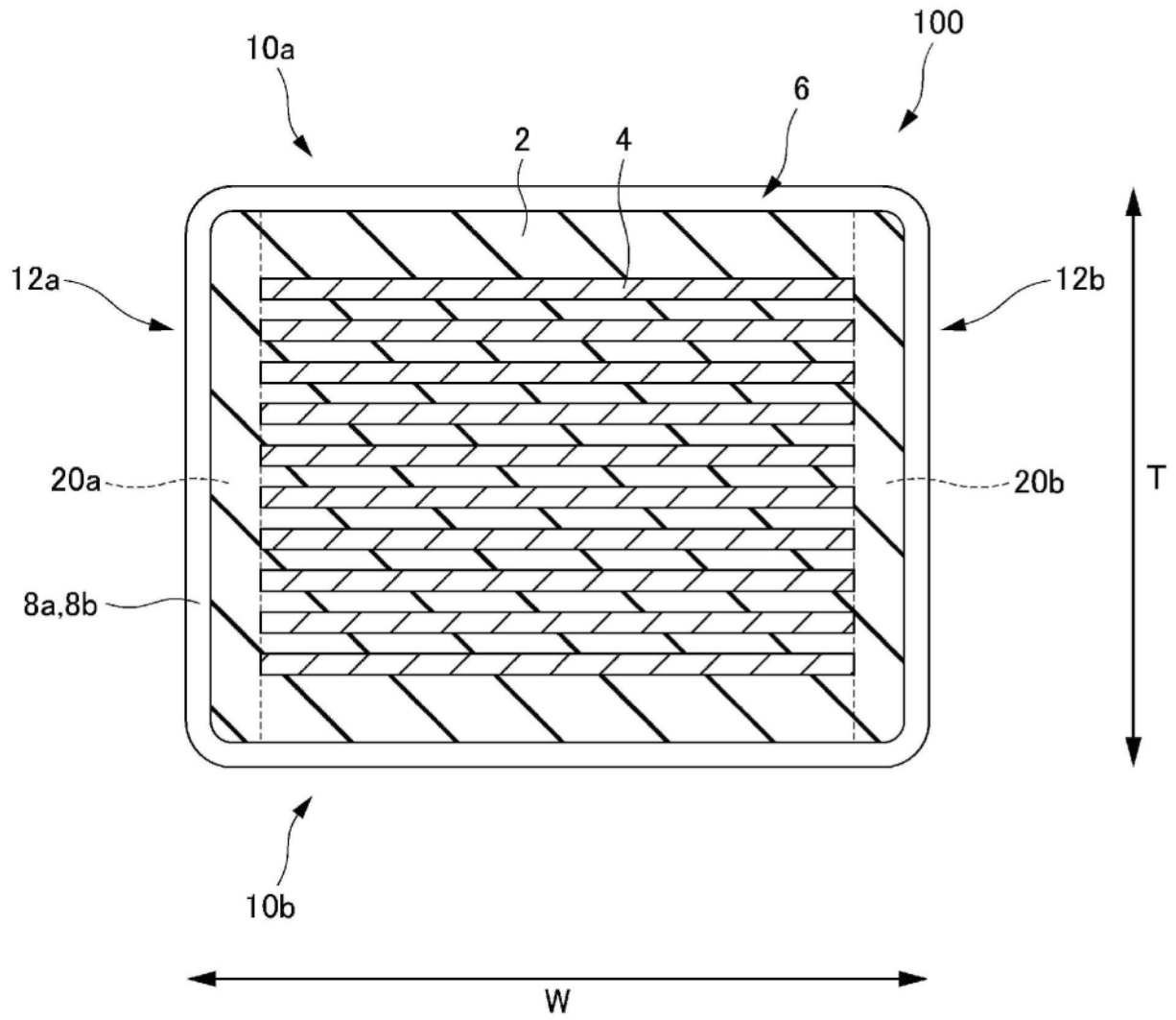


图3

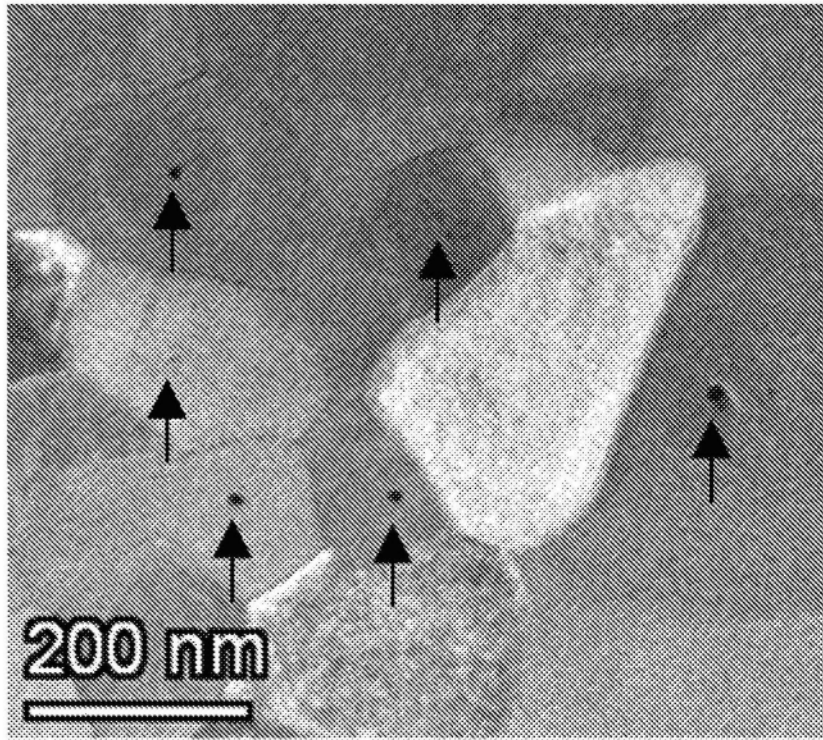


图4