



(10) **DE 11 2012 001 237 T5** 2014.01.09

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2012/124736**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2012 001 237.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2012/056576**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.03.2012**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **20.09.2012**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **09.01.2014**

(51) Int Cl.: **C04B 35/468** (2013.01)
H01B 3/12 (2013.01)
H01G 4/12 (2013.01)
H01G 4/30 (2013.01)

(30) Unionspriorität:
2011-057415 **16.03.2011** **JP**

(71) Anmelder:
Murata Manufacturing Co., Ltd., Kyoto, JP

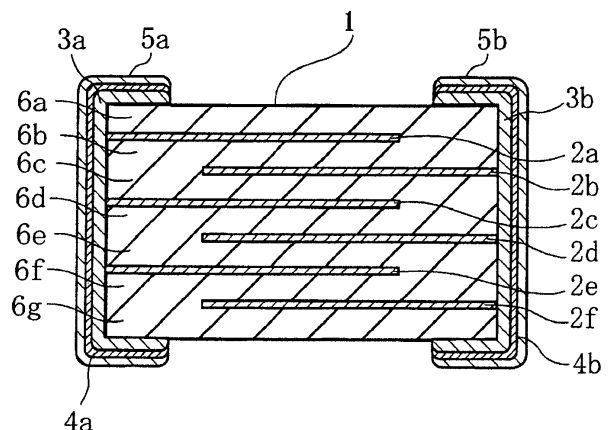
(74) Vertreter:
**Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler
Gossel, 80538, München, DE**

(72) Erfinder:
**Yamaguchi, Shinichi, Nagaokakyo-shi, Kyoto-fu,
JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Dielektrische Keramik und laminierter Keramikkondensator**

(57) Zusammenfassung: Die dielektrische Keramik enthält als ihren Hauptbestandteil Hauptphasenkörner, die eine perovskitartige Verbindung umfassen, die Ba, Ca und Ti enthält, und umfasst mindestens erste Körner heterogener Phase, die Ca, ein Seltenerdelement und Si enthalten. Zweite Körner heterogener Phase, die kein Ca enthalten und ein Seltenerdelement und Si enthalten, betragen 0,05 oder weniger (einschließlich 0) bezogen auf das Verhältnis der Anzahl der zweiten Körner heterogener Phase zur Summe der jeweiligen Anzahlen der ersten Körner heterogener Phase und der zweiten Körner heterogener Phase. Bei den ersten Körnern heterogener Phase beträgt der Anteil an Ca vorzugsweise 8% oder mehr bezogen auf das Molverhältnis bezüglich des gesamten Anteils an Ca, des Seltenerdelements und an Si. Aus der dielektrischen Keramik werden dielektrische Keramikschichten 6a bis 6g gebildet. Somit kann eine ausreichende Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreicht werden, selbst wenn im Fall einer Verringerung der Schichtdicke auf eine Größenordnung von 1 µm über einen langen Zeitraum ein hohes elektrisches Feld angelegt wird, wodurch eine dielektrische Keramik mit erwünschter hoher Zuverlässigkeit und unter Verwenden der dielektrischen Keramik ein laminierter Keramikkondensator erreicht wird.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine dielektrische Keramik und einen laminierten Keramikkondensator und insbesondere eine dielektrische Keramik, die für ein dielektrisches Material für einen klein bemessenen laminierten Keramikkondensator hoher Kapazität geeignet ist, sowie einen unter Verwendung der dielektrischen Keramik hergestellten laminierten Keramikkondensator.

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Mit der Entwicklung der Elektroniktechnologie der letzten Jahre wurden die Größenreduzierung und die Kapazitätssteigerung bei laminierten Keramikkondensatoren schnell vorangetrieben. Ferner wurden mit der Größenreduzierung und Kapazitätssteigerung bei laminierten Keramikkondensatoren ebenfalls dielektrische Keramiksichten in der Dicke zunehmend verringert und es wurde gleichfalls die Entwicklung von laminierten Keramikkondensatoren, die dielektrische Keramiksichten von 1 µm oder weniger Dicke umfassen, aktiv vorgenommen.

[0003] Aufgrund der Tatsache, dass die dielektrischen Keramiksichten in der Dicke verringert sind, wird das an den dielektrischen Keramiksichten angelegte elektrische Feld gesteigert, und es ist wichtig Zuverlässigkeit unter Hochtemperaturbeanspruchung sicherzustellen. Zudem wird das angelegte elektrische Feld mit der Reduzierung der Dicke der dielektrischen Keramiksichten mehr und mehr gesteigert und somit wird es schwierig, die erwünschte hohe Zuverlässigkeit zu erreichen.

[0004] Als Vorgehensweise zum Verbessern der Zuverlässigkeit von laminierten Keramikkondensatoren ist es normalerweise üblich, ein Seltenerdelement wie etwa Y, Dy, Ho und Gd, das die Wirkung eines Unterbindens der Bewegungen der Sauerstoffvakanz hat, zu einer BaTiO₃-basierten Zusammensetzung als Hauptbestandteil zuzugeben, während es wichtig ist, Kristalltripelpunkte und heterogene Phasen (Segregationsphasen) zu steuern, um die Dickenreduzierung bei dielektrischen Keramiksichten anzugehen.

[0005] Patentschrift 1 schlägt zum Beispiel eine dielektrische Keramik vor, welche umfasst: Hauptkristallkörner bestehend aus einem perovskitartigen Verbundoxid, das Ba, Ti, ein Seltenerdelement, Mg und Mn als Metallelemente enthält; und eine Grenzflächen-Korngrenzenphase und eine Tripelpunkt-Korngrenzenphase, die durch die Hauptkristallkörner ausgebildet sind, wobei eine kristalline Phase bestehend aus Ca₄Y₆O(SiO₄)₆ in der Tripelpunkt-Korngrenzenphase vorhanden ist.

[0006] Im Fall von Patentschrift 1 kann bei der Bildung der dielektrischen Keramik die Bildung einer kristallinen Phase bestehend aus Ca₄Y₆O(SiO₄)₆ in der dielektrischen Keramik, insbesondere an dem Kristalltripelpunkt, der leicht entlädt und eine signifikante Abnahme der dielektrischen Durchbruchspannung erfährt, die Isolierungseigenschaft des Kristalltripelpunkts steigern, wodurch die Temperatureigenschaften der elektrostatischen Kapazität verbessert werden, selbst wenn dielektrische Schichten eine reduzierte Dicke aufweisen, und macht es möglich, die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung zu verbessern.

SCHRIFTEN DES STANDS DER TECHNIK

PATENTSCHRIFTEN

[0007]

Patentschrift 1: Japanisches Patent Nr. 4480367 (Ansprüche 1, 2 und 5; Absatz [0020])

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Durch die Erfindung zu lösendes Problem

[0008] Im Fall von Patentschrift 1 ist zwar die Ca₄Y₆O(SiO₄)₆-Phase an dem Kristalltripelpunkt ausgebildet, um die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung zu verbessern, doch besteht eine Möglichkeit, dass eine Abnahme der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung hervorgerufen wird, wenn eine andere heterogene Phase als die Phase Ca₄Y₆O(SiO₄)₆ an dem Kristalltripelpunkt oder in Kristallkörnern ausgebildet wird. Insbesondere wird der Anteil an heterogenen Phasen in Kristallkörnern vergrößert, wenn die dielektrischen Keramiksichten in der Dicke auf eine Größenordnung von 1 µm reduziert werden, und wenn ein hohes elek-

trisches Feld von 20 kV/mm oder mehr an den dielektrischen Keramikschichten mit diesen darin ausgebildeten heterogenen Phasen angelegt wird, besteht eine Möglichkeit des Hervorrufens einer signifikanten Abnahme der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung.

[0009] Die vorliegende Erfindung wurde im Hinblick auf diese Umstände verwirklicht, und eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine dielektrische Keramik vorzusehen, die mit einer erwünschten hohen Zuverlässigkeit eine ausreichende Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreichen kann, wenn im Fall einer Reduzierung der Schichtdicke auf eine Größenordnung von 1 μm ein hohes elektrisches Feld über einen langen Zeitraum angelegt wird, sowie einen laminierten Keramik Kondensator vorzusehen, der unter Verwendung der dielektrischen Keramik hergestellt ist.

Mittel zum Lösen des Problems

[0010] Während dielektrische Keramiken, die ein Bariumtitanatverbundoxid als Hauptbestandteil enthalten, vorzugsweise Ca, das einen Beitrag zu einer Verbesserung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung leistet, und Körner heterogener Phase (erste Körner heterogener Phase), die ein Seltenerdelement und Si enthalten, umfassen, haben ernsthafte Untersuchungen, die von dem Erfinder angestellt wurden, ergeben, dass bei Reduzierung der Schichtdicke der dielektrischen Keramiken wahrscheinlich zweite Körner heterogener Phase, die kein Ca enthalten und ein Seltenerdelement und Si enthalten, wahrscheinlich zusätzlich zu den ersten Körnern heterogener Phase gebildet werden, und haben zudem festgestellt, dass die zweiten Körner heterogener Phase die Wirkung des Verringerens der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung haben. Daher ist es denkbar, dass es bei Reduzierung der Schichtdicke der dielektrischen Keramik selbst bei Ausbilden der zweiten Körner heterogener Phase zusätzlich zu den ersten Körnern heterogener Phase möglich wird, die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung durch Steigern des Häufigkeitsverhältnisses der ersten Körner heterogener Phase bei Verringern des Häufigkeitsverhältnisses der zweiten Körner heterogener Phase zu verbessern.

[0011] Der Erfinder hat infolge wiederholter ernsthafter Untersuchungen in dieser Hinsicht festgestellt, dass das Verhältnis der Anzahl an zweiten Körnern heterogener Phase zu der Summe der jeweiligen Anzahl der ersten Körner heterogener Phase und der zweiten Körner heterogener Phase, das auf 0,05 oder weniger (einschließlich 0) gesteuert wird, eine vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreichen kann, selbst wenn ein hohes elektrisches Feld von 20 kV/mm über einen langen Zeitraum unter einer Atmosphäre hoher Temperatur angelegt wird. Ferner wurde festgestellt, dass es effektiv ist, als Hauptbestandteil eine perovskitartige Bariumtitanatverbindung zu verwenden, wobei ein Teil des Ba mit Ca substituiert ist, um die ersten Körner heterogener Phase, die darin einen Ca-Bestandteil enthalten, zu erhalten.

[0012] Die vorliegende Erfindung wurde im Hinblick auf diese Erkenntnisse verwirklicht, und eine dielektrische Keramik nach der vorliegenden Erfindung enthält als ihren Hauptbestandteil Hauptphasenkörner, einschließlich einer perovskitartigen Verbindung, die Ba, Ca und Ti enthalten, und umfasst mindestens erste Körner heterogener Phase, die Ca, ein Seltenerdelement und Si enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass zweite Körner heterogener Phase, die kein Ca enthalten und ein Seltenerdelement und Si enthalten, bezüglich des Verhältnisses der Anzahl der zweiten Körner heterogener Phase zu der Summe der jeweiligen Anzahlen der ersten Körner heterogener Phase und der zweiten Körner heterogener Phase bei 0,05 oder weniger (einschließlich 0) liegen.

[0013] Somit kann eine dielektrische Keramik verwirklicht werden, die eine vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung aufweist, selbst wenn ein hohes elektrisches Feld von 20 kV/mm oder mehr an einer dünnen Schicht der Keramik in der Größenordnung von 1 μm angelegt wird.

[0014] Zu beachten ist, dass "Körner heterogener Phase" in der vorliegenden Erfindung eine Phase bezeichnet, bei der Körner einen äquivalenten Kreisdurchmesser von 0,1 μm oder mehr haben und der Anteil der anderen Elemente als Ba und Ti bezüglich des Molverhältnisses für die gesamte relative Atommasse ausschließlich O (Sauerstoff) 50% oder mehr beträgt.

[0015] Bei der erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik ist ferner Ca, das in den Hauptphasenkörnern enthalten ist, vorzugsweise zumindest nahe den Mitten der Hauptphasenkörner vorhanden.

[0016] Selbst wenn das vorstehend erwähnte hohe elektrische Feld angelegt wird, kann somit eine dielektrische Keramik verwirklicht werden, die eine vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung aufweist, während erwünschte elektrische Eigenschaften sichergestellt werden.

[0017] Bei der erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik umfasst das Seltenerdelement vorzugsweise mindestens eines oder mehrere gewählt aus Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Yb.

[0018] Bei der erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik beträgt der Anteil an Ca ferner vorzugsweise 8% oder mehr bezüglich eines Molverhältnisses bezogen auf den Gesamtanteil an Ca, des Seltenerdelements und Si in den ersten Körnern heterogener Phase.

[0019] Somit kann eine weiter vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreicht werden.

[0020] Bei der erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik beträgt der Anteil an Ca, der in den Körnern der Hauptphase enthalten ist, ferner vorzugsweise 3 bis 16 Molteile bezogen auf 100 Molteile des Ti, das in den Körnern der Hauptphase enthalten ist.

[0021] Somit kann eine weiter vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung ohne Bewirken eines Kornwachstums erreicht werden.

[0022] Bei der erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik liegt der Anteil des Seltenerdelements weiterhin vorzugsweise bei 1,0 Molteilen oder mehr bezogen auf 100 Molteile Ti.

[0023] Das Seltenerdelement kann somit die Wirkung des Unterbindens der Bewegungen von Sauerstoffvakanzan erzeugen, so dass eine vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreicht werden kann.

[0024] Bei der erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik beträgt der Anteil an Si ferner vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti.

[0025] Somit kann eine dielektrische Keramik erreicht werden, die eine weiter vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung aufweist, ohne ein lokal konzentriertes elektrisches Feld zu haben.

[0026] Bei einem erfindungsgemäßen laminierten Keramik Kondensator, der dielektrische Schichten und Innenelektroden abwechselnd gestapelt aufweist, sind die dielektrischen Schichten ferner charakteristischerweise aus der dielektrischen Keramik nach einer der Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung gebildet.

[0027] Somit kann ein laminiertes Keramik Kondensator, der eine adäquate Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreichen kann, erreicht werden, selbst wenn ein hohes elektrisches Feld von 20 kV/mm oder mehr an dielektrischen Schichten angelegt wird, die in der Dicke auf eine Größenordnung von 1 µm reduziert sind.

Vorteilhafte Wirkung der Erfindung

[0028] Die dielektrische Keramik nach der vorliegenden Erfindung enthält als ihren Hauptbestandteil Hauptphasenkörner, einschließlich einer Perovskitverbindung, die Ba, Ca und Ti enthalten, und umfasst mindestens erste Körner heterogener Phase, die Ca, ein Seltenerdelement und Si enthalten, und in der dielektrischen Keramik liegen zweite Körner heterogener Phase, die kein Ca enthalten und ein Seltenerdelement und Si enthalten, bezüglich des Verhältnisses der Anzahl der zweiten Körner heterogener Phase zu der Summe der jeweiligen Anzahlen der ersten Körner heterogener Phase und der zweiten Körner heterogener Phase bei 0,05 oder weniger (einschließlich 0). Selbst wenn ein hohes elektrisches Feld von 20 kV/mm oder mehr an einer dünnen Schicht in der Größenordnung von 1 µm angelegt wird, kann somit eine dielektrische Keramik verwirklicht werden, die eine vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung aufweist.

[0029] Ferner werden bei dem erfindungsgemäßen laminierten Keramik Kondensator die dielektrischen Schichten aus der dielektrischen Keramik nach einer der Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung gebildet, und somit kann ein laminiertes Keramik Kondensator erreicht werden, der eine adäquate Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung mit hoher Zuverlässigkeit erreichen kann, selbst wenn ein hohes elektrisches Feld von 20 kV/mm oder mehr an den dielektrischen Schichten angelegt wird, die in der Dicke auf eine Größenordnung von 1 µm reduziert sind.

KURZE ERLÄUTERUNG DER ZEICHNUNGEN

[0030] Fig. 1 ist eine Querschnittansicht, die eine Ausführungsform eines laminierten Keramikcondensators zeigt, der unter Verwendung einer erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik hergestellt ist.

BESTE ART DER AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0031] Als Nächstes wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung näher beschrieben.

[0032] Eine dielektrische Keramik als Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält als ihren Hauptbestandteil Hauptphasenkörner, die eine perovskitartige Bariumtitanat-Verbindung (allgemeine Formel: ABO_3), die Ba, Ca und Ti enthält, umfassen, wobei ein Teil von Ba durch Ca modifiziert ist, und umfasst mindestens erste Körner heterogener Phase, die Ca, ein Seltenerdelement und Si enthalten.

[0033] "Körner heterogener Phase" bezeichnet hierin eine Phase, bei der Körner einen äquivalenten Kreisdurchmesser von $0,1\ \mu\text{m}$ oder mehr haben und der Anteil der anderen Elemente als Ba und Ti bezüglich des Molverhältnisses für die gesamte relative Atommasse ausschließlich O (Sauerstoff) 50% oder mehr beträgt.

[0034] Im Fall der dielektrischen Keramik, die als ihren Hauptbestandteil die Hauptphasenkörner enthält, die die perovskitartige Bariumtitanat-Verbindung umfassen, ist es üblich, zu dem BaTiO_3 als Hauptphasenkörnern ein Seltenerdelement zuzugeben, das die Wirkung des Unterbindens der Bewegungen von Sauerstoffvakanz hat, um die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung zu verbessern, und es ist wahrscheinlich, dass die Körner heterogener Phase in der kristallinen Phase erzeugt werden. Von diesen Körnern heterogener Phase leisten ferner die ersten Körner heterogener Phase, die Ca, das Seltenerdelement und Si enthalten, einen Beitrag zu einer Verbesserung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung. Daher ermöglicht es die aus den Hauptphasenkörnern und den ersten Körnern heterogener Phase ausgebildete dielektrische Keramik, eine dielektrische Keramik zu erreichen, die eine vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung aufweist, selbst wenn ein hohes elektrisches Feld von $20\ \text{kV/mm}$ oder mehr an einer dünnen Schicht der Keramik in der Größenordnung von $1\ \mu\text{m}$ angelegt wird.

[0035] Bei den Körnern heterogener Phase gibt es aber neben den vorstehend beschriebenen ersten Körnern heterogener Phase zweite Körner heterogener Phase, die kein Ca enthalten und das Seltenerdelement und Si enthalten. Ferner weisen die zweiten Körner heterogener Phase die Wirkung eines signifikanten Verringerens der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung auf.

[0036] Da dielektrische Keramikschichten in der Dicke auf die Größenordnung von $1\ \mu\text{m}$ reduziert sind, wird zudem das Verhältnis der Körner heterogener Phase unter den Kristallkörnern vergrößert. Um zum Sicherstellen von Zuverlässigkeit eine vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung stabil zu erreichen, ist es daher wichtig, die Anzahl dieser Körner heterogener Phase zu steuern, und insbesondere bei Anlegen eines hohen elektrischen Felds von $20\ \text{kV/mm}$ oder mehr ist es äußerst wichtig, die Körner heterogener Phase zu steuern.

[0037] Aufgrund der Tatsache, dass die ersten Körner heterogener Phase einen Beitrag zu einer Verbesserung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung leisten, wogegen die zweiten Körner heterogener Phase die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung signifikant verringern, werden somit in der vorliegenden Ausführungsform die Körner heterogener Phase durch relatives Anheben der Anzahl der ersten Körner heterogener Phase bei relativem Verringern der Anzahl der zweiten Körner heterogener Phase gesteuert. Wenn im Einzelnen das Verhältnis der Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase zu der Summe $(A + B)$ der Anzahl A der ersten Körner der heterogenen Phase und der Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase $0,05$, besteht eine Möglichkeit, dass die Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase übermäßig gesteigert wird, was eine Abnahme der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung hervorruft. Aus diesem Grund wird die Anzahl der zweiten Körner heterogener Phase in der dielektrischen Keramik so gesteuert, dass die Anzahl A der ersten Körner heterogener Phase und die Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase die Formel (1) erfüllen.

$$0 \leq B/(A + B) \leq 0,05 \quad (1)$$

[0038] Selbst wenn die dielektrische Keramik, die mindestens die Hauptphasenkörner und die ersten Körner heterogener Phase umfasst, wie vorstehend beschrieben weiterhin die zweiten Körner heterogener Phase umfasst, wird der Anteil der vorhandenen zweiten Körper heterogener Phase so gesteuert, dass das Verhältnis

der Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase zu der Summe (A + B) der der Anzahl A der ersten Körner heterogener Phase und der Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase bei 0,05 oder weniger (einschließlich 0) liegt, wodurch eine dielektrische Keramik erreicht wird, die eine vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung aufweist, selbst wenn ein hohes elektrisches Feld von 20 kV/mm oder mehr an einer dünnen Schicht der Keramik in der Größenordnung von 1 µm angelegt wird.

[0039] Um die Anzahl der ersten und zweiten Körner heterogener Phase so zu steuern, dass die Formel (1) erfüllt wird, ist es weiterhin erforderlich, dass die ersten Körner heterogener Phase darin Ca enthalten, und zu diesem Zweck ist es effektiv, die Hauptphasenkörner als Hauptbestandteil aus einer perovskitartigen Bariumtitanat-Verbindung zu bilden, die durch die Zusammensetzungsformel $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ dargestellt ist, wobei ein Teil von Ba mit Ca substituiert ist. In der vorliegenden Zusammensetzungsform stellt x den Anteil an Ca in Molteilen (nachstehend als "Molsubstitution" bezeichnet) bezüglich der gesamten Molmenge, 1 Molteil Ba und Ca, dar, und m stellt die Summe von Ba und Ca in Molteilen (nachstehend als "Mischungsmolverhältnis" bezeichnet) bezüglich 1 Molteil Ti dar.

[0040] Diese Verwendung der perovskitartigen Bariumtitanat-Verbindung, die durch $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ dargestellt ist, als Hauptphasenkörner, die als Hauptbestandteil dienen, kann Ca homogen oder im Wesentlichen homogen in einem keramischen Rohmaterialpulver vorliegen lassen und kann die ersten Körner heterogener Phase, die einen Beitrag zu einer Verbesserung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung leisten, effizient bilden.

[0041] Zu beachten ist, dass das Mischungsmolverhältnis m stöchiometrisch bei 1,000 liegend angenommen wird, die Mischung aber auch so vorgesehen wird, dass eines von A-Zentrum (Ba-Zentrum) und B-Zentrum (Ti-Zentrum) falls erforderlich in dem Maße übermäßig ist, das keine Auswirkung auf die verschiedenen Eigenschaften oder Merkmale, Sinterfähigkeit etc. hat.

[0042] Während die Form der Hauptphasenkörner nicht als besonders beschränkt gesehen wird, ist zudem aus Sicht des Sicherstellens erwünschter günstiger elektrischer Eigenschaften das Ca in den Hauptphasenkörnern vorzugsweise mindestens nahe den Mitten der Hauptphasenkörner vorhanden, d. h. in Kernbereichen der Hauptphasenkörner statt in peripheren Bereichen derselben.

[0043] Der Anteil an Ca beträgt ferner vorzugsweise 8% oder mehr bezüglich eines Molverhältnisses bezogen auf den Gesamtanteil an Ca, des Seltenerdelements und Si, die in den ersten Körnern heterogener Phase enthalten sind. Im Einzelnen steigert der gesteuerte Anteil an Ca, das in den ersten Körnern heterogener Phase bei 8% oder mehr bezogen auf das Molverhältnis enthalten ist, Ca relativ, wodurch es möglich wird, die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung weiter zu verbessern. Wenn mit anderen Worten das Zusammensetzungsverhältnis von Ca in den ersten Körnern heterogener Phase kleiner als 8% ist, gibt es eine Möglichkeit des Verringerens der Wirkung der Verbesserung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung durch das Vorhandensein der ersten Körner heterogener Phase.

[0044] Um den Anteil an Ca in den ersten Körnern heterogener Phase bezogen auf Molverhältnis auf 8% oder mehr zu steuern, liegt ferner der Anteil an Ca, das in den Hauptphasenkörnern enthalten ist, vorzugsweise bei 3 Molteilen oder mehr bezüglich 100 Molteilen Ti, das in den Hauptphasenkörnern enthalten ist.

[0045] Wenn aber der Ca-Anteil bezogen auf 100 Molteile Ti 16 Molteile übersteigt, lässt das reduzierte Gittervolumen der perovskitartigen Verbindung, die Ba, Ca und Ti enthält, die akzessorische Bestandteile wie etwa das Seltenerdelement und Si wahrscheinlicher als Mischkristall in der perovskitartigen Verbindung vorliegen, was es schwierig macht, das Kornwachstum zu steuern, und möglicherweise zu einer Tendenz führt, die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung zu senken.

[0046] Daher liegt der Ca-Anteil der Hauptphasenkörner vorzugsweise bei 3 bis 16 Mol bezogen auf 100 Molteile Ti, das in den Hauptphasenkörnern enthalten ist.

[0047] Ferner liegt der Anteil an Si vorzugsweise bei 0,5 Molteilen oder mehr bezogen auf 100 Molteilen Ti. Wenn im Einzelnen der Si-Anteil kleiner als 0,5 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti ist, führt der verringerte Anteil des Si-Bestandteils, der als Sinterhilfe dient, zu einer ungenügenden Verdichtung und zu einem lokal konzentrierten elektrischen Feld, und aus diesem Grund besteht eine Möglichkeit des Hervorrufens einer Verringerung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung.

[0048] Wenn aber der Si-Anteil 2,5 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti übersteigt, wird der Si-Anteil in den ersten Körnern heterogener Phase erhöht, und der Anteil an Ca in den ersten Körnern heterogener Phase beträgt somit bezüglich des Molverhältnisses weniger als 8%. Aus Sicht des Erreichens einer weiter bevorzugten Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung liegt der Si-Anteil daher bevorzugt bei unter 2,5 Molteilen bezogen auf 100 Molteile Ti.

[0049] Daher liegt der Si-Anteil vorzugsweise bei 0,5 bis 2,5 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti.

[0050] Ferner liegt der Anteil des Seltenerdelements vorzugsweise bei 1,0 Molteilen oder mehr bezogen auf 100 Molteile Ti. Wenn der Anteil des Seltenerdelements bei unter 1,0 Molteilen bezogen auf 100 Molteile Ti liegt, kann die Wirkung des Unterbindens der Bewegungen von Sauerstoffvakanzten durch die Zugabe des Seltenerdelements ungenügend erreicht werden und es besteht die Möglichkeit, dass dies dazu führt, dass eine adäquate Verbesserung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung nicht erwartet werden kann.

[0051] Während dieses Seltenerdelement nicht besonders beschränkt betrachtet wird, umfasst das Seltenerdelement ferner vorzugsweise mindestens eines oder mehrere gewählt aus Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Yb.

[0052] Ferner enthält die dielektrische Keramik bei Bedarf vorzugsweise verschiedene Arten von Zusätzen, zum Beispiel Mg, Mn, V etc.

[0053] Fig. 1 ist eine Querschnittansicht, die schematisch eine Ausführungsform eines laminierten Keramik-kondensators zeigt, der unter Verwendung einer erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik hergestellt ist.

[0054] Der laminierte Keramik-kondensator weist Innenelektroden **2a** bis **2f** auf, die in einem Keramikkörper **1** eingebettet sind, weist Außenelektroden **3a**, **3b** auf, die an beiden Enden des Keramikkörpers **1** ausgebildet sind, und weist ferner erste Beschichtungsfilme **4a**, **4b** und zweite Beschichtungsfilme **5a**, **5b** auf, die auf den Oberflächen der Außenelektroden **3a**, **3b** ausgebildet sind.

[0055] Im Einzelnen besteht der Keramikkörper **1** aus dielektrischen Schichten **6a** bis **6g**, die aus der erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik gebildet sind, und aus den Innenelektroden-schichten **2a** bis **2f**, die abwechselnd gestapelt sind und Brennen unterzogen werden, und die Innenelektroden-schichten **2a**, **2c**, **2e** sind mit der Außenelektrode **3a** elektrisch verbunden, wogegen die Innenelektroden-schichten **2b**, **2d**, **2f** mit der Außenelektrode **3b** elektrisch verbunden sind. Weiterhin wird zwischen den gegenüberliegenden Flächen der Innenelektroden-schichten **2a**, **2c**, **2e** und der Innenelektroden-schichten **2b**, **2d**, **2f** eine elektrostatische Kapazität ausgebildet.

[0056] Als Nächstes wird ein Verfahren zum Herstellen des vorstehend beschriebenen laminierten Keramik-kondensators näher beschrieben.

[0057] Zunächst werden eine Ba-Verbindung, die Ba enthält, eine Ca-Verbindung, die Ca enthält, und eine Ti-Verbindung, die Ti enthält, als keramische Rohmaterialien erzeugt. Dann werden diese keramischen Rohmaterialien in vorbestimmten Mengen abgewogen, und die abgewogenen Materialien werden zusammen mit Mahlkörpern wie etwa PSZ-Kugeln (Kugeln aus partiell stabilisiertem Zirkoniumoxid) und Reinwasser in eine Kugelmühle gegeben, einem ausreichenden Mischen und Nassvermahlen und Trocknen unterzogen und werden dann bei einer Temperatur von 950°C bis 1150°C eine vorbestimmte Zeit lang einer Kalzinierungsbehandlung unterzogen, wodurch ein Hauptbestandteilpulver aus einer perovskitartigen Verbindung erzeugt wird, die Ba, Ca und Ti mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,1 bis 0,2 µm enthält (Hauptphasenkornsynthese).

[0058] Als Nächstes werden akzessorische Bestandteilpulver, eine Seltenerdverbindung, die ein Seltenerdelement, enthält, und eine Si-Verbindung, die Si enthält, und falls erforderlich eine Mg-Verbindung, die Mg enthält, eine Mn-Verbindung, die Mn enthält, und eine V-Verbindung, die V enthält, erzeugt und in vorbestimmten Mengen abgewogen. Dann werden diese abgewogenen Verbindungen zusammen mit Mahlkörpern und Reinwasser in eine Kugelmühle gegeben und einem ausreichenden Mischen und Nassvermahlen, Mischen und einer Trocknungsbehandlung unterzogen, wodurch ein keramischen Rohmaterialpulver erzeugt wird.

[0059] Zu beachten ist, dass, wenn eine Ca-Verbindung zum Beispiel CaCO_3 zugegeben und dann nach der Synthese von Ba_mTiO_3 in dem Prozess des Erzeugens des keramischen Rohmaterialpulvers Brennen unterzogen wird, es schwierig wird, Ca homogen oder im Wesentlichen homogen in dem ungebrannten keramischen Rohmaterialpulver zu dispergieren, und aus diesem Grund besteht eine Möglichkeit, dass Sintern beendet wird, bevor Ca mit einem von Seltenerdelement und Si verbunden wird.

[0060] Wie vorstehend beschrieben wird daher das keramische Rohmaterialpulver vorzugsweise durch Erzeugen des Hauptbestandteilpulvers, das Ba, Ca und Ti enthält, und dann Zugeben verschiedener Arten von akzessorischer Bestandteilpulver erzeugt.

[0061] Dann wird dieses keramische Rohmaterialpulver zusammen mit einem organischen Bindemittel und einem organischen Lösungsmittel sowie Mahlkörpern zum Ausführen von Nassmischen in eine Kugelmühle gegeben, wodurch ein keramischer Schlicker erzeugt wird, und der keramische Schlicker wird zum Erzeugen von Keramikgrünfolien mit einer Dicke in der Größenordnung von 2 µm oder weniger einem Formgeben durch ein RIP-Verfahren, ein Streichmesserverfahren und dergleichen unterzogen.

[0062] Dann wird die leitende Paste für Innenelektroden verwendet, um Siebdrucken auf den Keramikgrünfolien auszuführen, wodurch auf den Oberflächen der Keramikgrünfolien ein leitender Film in einem vorbestimmten Muster gebildet wird.

[0063] Zu beachten ist, dass das in der leitenden Paste für Innenelektroden enthaltene leitende Material nicht als besonders beschränkt gilt, es aber bevorzugt ist, ein unedles Metallmaterial, das als Hauptbestandteil eines von Ni, Cu und einer Legierung davon enthält, bezüglich Kostensenkung zu verwenden.

[0064] Dann werden die mehreren Keramikgrünfolien mit den ausgebildeten leitenden Filmen in einer vorbestimmten Richtung gestapelt, sandwichartig zwischen Keramikgrünfolien ohne ausgebildete leitende Filme eingeschlossen, werden Verpressen unterzogen und zu einer vorbestimmten Größe zugeschnitten, um einen laminierten Keramikkörper zu erzeugen. Dann wird der laminierte Keramikkörper anschließend bei einer Temperatur von 300 bis 500°C einer Bindemittelentfernungsbehandlung unterzogen und wird ferner etwa 2 Stunden lang einer Brennbehandlung bei einer Brenntemperatur von 1100 bis 1300° gemäß einem vorbestimmten Brennprofil unter einer reduzierenden Atmosphäre bestehend aus einem H₂-N₂-H₂O-Gas mit einem Sauerstoffpartialdruck, der auf 10⁻⁹ bis 10⁻¹² MPa gesteuert wird, unterzogen. Diese Brennbehandlung sieht gemeinsam gesinterte leitende Filme und Keramikgrünfolien vor, was den Keramikkörper **1** mit den darin eingebetteten Innenelektroden **2a** bis **2f** ergibt.

[0065] Als Nächstes wird eine leitende Paste für Außenelektroden auf beide Endflächen des Keramikkörpers **1** aufgebracht und einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 600 bis 800°C unterzogen, um die Außenelektroden **3a**, **3b** zu bilden.

[0066] Es ist zu beachten, dass das in der leitenden Paste für Außenelektroden enthaltene leitende Material zwar ebenfalls als nicht besonders beschränkt gesehen wird, es aber bezüglich Kostensenkung bevorzugt ist, ein Material zu verwenden, das eines von Ag, Cu und einer Legierung davon als Hauptbestandteil enthält.

[0067] Ferner kann als Verfahren zum Bilden der Außenelektroden **3a**, **3b** die leitende Paste für Außenelektroden an den beiden Endflächen des laminierten Keramikkörpers auftragen und dann gleichzeitig wie der laminierte Keramikkörper einer Brennbehandlung unterzogen werden.

[0068] Dann wird schließlich die elektrolytische Beschichtung aufgebracht, um erste Beschichtungsfilme **4a**, **4b** bestehend aus Ni, Cu, einer Ni-Cu-Legierung oder dergleichen auf den Oberflächen der Außenelektroden **3a**, **3b** auszubilden, und um weiterhin zweite Beschichtungsfilme **5a**, **5b** bestehend aus Lot, Zinn oder dergleichen auf den Oberflächen der ersten Beschichtungsfilme **4a**, **4b** auszubilden, wodurch der laminierte Keramik Kondensator hergestellt wird.

[0069] Bei dem laminierten Keramik Kondensator sind die dielektrischen Keramikschichten **6a** bis **6g** somit aus der erfindungsgemäßen dielektrischen Keramik gebildet, und es kann somit ein laminierte Keramik Kondensator erreicht werden, der mit hoher Zuverlässigkeit eine adäquate Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreichen kann, selbst ein hohes elektrisches Feld von 20 kV/mm oder mehr an den dielektrischen Keramikschichten **6a** bis **6g**, die auf eine Dicke in der Größenordnung von 1 µm reduziert sind, angelegt wird.

[0070] Zu beachten ist, dass die vorliegende Erfindung nicht auf die vorstehend beschriebene Ausführungsform beschränkt betrachtet wird. Während zum Beispiel die ersten und zweiten Körner heterogener Phase vorstehend in der Ausführungsform als Körper heterogener Phase beschrieben wurden, kann die dielektrische Keramik darin andere Körner heterogener Phase als die ersten und zweiten Körner heterogener Phase enthalten, solange die vorstehend erwähnte Formel (1) erfüllt wird.

[0071] Ferner können die keramischen Rohmaterialien wie etwa die Ba-Verbindung, die Ca-Verbindung und die Ti-Verbindung abhängig von der Art der Synthesereaktion, wie etwa Carbonaten, Oxiden, Nitraten, Hydroxiden, Salze organische Säuren, Alkoxiden und Chelatverbindungen, geeignet gewählt werden.

[0072] Als Nächstes werden Beispiele der vorliegenden Erfindung spezifisch beschrieben.

Beispiel 1

[Erzeugung von Proben]

(Proben Nr. 1 bis 6)

[0073] Als keramische Rohmaterialien wurden hochreines BaCO_3 , CaCO_3 und TiO_2 erzeugt, und diese keramischen Rohmaterialien wurden für die Molsubstitution x und ein Mischungsmolverhältnis m von Ca wie in Tabelle 1 gezeigt abgewogen. Dann wurden diese abgewogenen Materialien zusammen mit PSZ-Kugeln und Reinwasser in eine Kugelmühle gegeben, einem ausreichenden Mischen und Trockenvermahlen und Trocknen unterzogen und dann bei einer Temperatur von 1050°C etwa 2 Stunden einer Kalzinierung unterzogen, wodurch Hauptbestandteilpulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von $0,20\text{ }\mu\text{m}$ erzeugt wurden (Synthese von Hauptphasenkörnern).

[0074] Als Nächstes wurden Y_2O_3 , SiO_2 , MgO , MnCO_3 und V_2O_5 als akzessorische Bestandteilpulver erzeugt. Dann wurden diese akzessorischen Bestandteilpulver für die Anteile an Y, Si, Mg, Mn und V in Molteilen, wie in Tabelle 1 gezeigt, bezogen auf 100 Molteile Ti, das in dem Hauptbestandteilpulver enthalten war, abgewogen und Nassmischen in einer Kugelmühle und einer Trocknungsbehandlung unterzogen, um keramische Rohmaterialpulver zu erhalten.

[0075] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse (ICP = induktiv gekoppeltes Plasma) bestätigt, dass die erhaltenen keramischen Rohmaterialpulver nahezu identisch zu den in Tabelle 1 erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0076] Dann wurde das keramische Rohmaterialpulver zusammen mit Ethanol und einem polyvinylbutyralbasierten Bindemittel sowie einem Weichmacher und PSZ-Kugeln in eine Kugelmühle zum Ausführen von Nassmischen gegeben, wodurch ein Keramikschlicker erzeugt wurde, und der Keramikschlicker wurde weiterhin Formgebung durch ein RIP-Verfahren unterzogen, wodurch Keramikgrünfolien mit einer Dicke von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ erzeugt wurden.

[0077] Dann wird die leitende Paste für Innenelektroden, die ein Ni-Pulver enthielt, verwendet, um Siebdrucken auf den Keramikgrünfolien auszuführen, wodurch auf den Oberflächen der Keramikgrünfolien ein leitender Film in einem vorbestimmten Muster gebildet wurde.

[0078] Dann wurde eine vorbestimmte Anzahl an Keramikgrünfolien mit den darauf ausgebildeten leitenden Filmen gestapelt, zwischen Keramikgrünfolien ohne darauf ausgebildete leitende Filme sandwichartig eingeschlossen, Verpressen unterzogen und auf eine vorbestimmte Größe zugeschnitten, um laminierte Keramikkörper zu erzeugen. Dann wurden die laminierten Keramikkörper einer Bindemittelentfernungsbehandlung 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 350°C unter einer Stickstoffatmosphäre und weiterhin einer Brennbehandlung bei einer maximalen Temperatur von 1220°C etwa 3 Stunden lang unter einer reduzierenden Atmosphäre bestehend aus einem $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gas mit einem auf 10^{-10} MPa gesteuerten Sauerstoffpartialdruck unterzogen, wodurch gemeinsam gesinterte leitende Filme und Keramikmaterial zum Erzeugen von Keramikkörpern mit darin eingebetteten Innenelektroden vorgesehen wurden.

[0079] Zu beachten ist, dass die Brennbedingungen auf die Temperaturanstiegsrate, den Sauerstoffpartialdruck und die Höchsttemperaturhaltezeit, wie sie in Tabelle 1 gezeigt sind, gesetzt wurden, wodurch die Erzeugung von Körnern heterogener Phase gesteuert wurde.

[0080] Dann wurde die leitende Paste für Außenelektroden, die Cu-Pulver und Glasfritte enthielt, auf beide Endflächen der Keramikkörper aufgebracht und einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 800°C unter einer Stickstoffatmosphäre unterzogen, um Außenelektroden zu bilden, wodurch Proben der Proben Nr. 1 bis 6 erzeugt wurden.

[0081] Bei jeder der erhaltenen Proben waren die dielektrischen Keramikschichten von 1,2 µm Dicke, die Außenmaße betrugen alle in der Länge 2,0 mm, in der Breite 1,2 mm und in der Dicke 1,0 mm, die Elektrodenfläche, die der dielektrischen Keramikschicht gegenüberlag, betrug 2,8 mm² und die wirksame Anzahl an gestapelten Schichten betrug 5.

[0082] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die jeweiligen Proben der Proben Nr. 1 bis 6, wobei die Außenelektroden davon entfernt waren und die Keramikkörper dann in einem Lösungsmittel aufgelöst wurden, mit Ausnahme von Ni als Innenelektrodenbestandteil nahezu identisch zu den in Tabelle 1 gezeigten erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0083] Ferner wurde durch eine XRD-Strukturanalyse des Keramikkörpers bestätigt, dass die jeweiligen Proben mit den davon entfernten Außenelektroden eine perovskitartige Struktur haben.

(Proben Nr. 7 und 8)

[0084] BaCO₃ und TiO₂ wurden als keramische Rohmaterialien verwendet, um Hauptbestandteilpulver gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie bei den Proben Nr. 1 bis 6 zu erzeugen.

[0085] Dann wurden Y₂O₃, SiO₂, MgO, MnCO₃ und V₂O₅ als akzessorische Bestandteilpulver verwendet, um keramische Rohmaterialpulver gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie bei den Proben Nr. 1 bis 6 zu erhalten.

[0086] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die erhaltenen keramischen Rohmaterialpulver nahezu identisch zu den in Tabelle 1 gezeigten erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0087] Dann wurden jeweilige Proben der Proben Nr. 7 und 8 danach gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie bei den Proben Nr. 1 bis 6 erzeugt.

[0088] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die jeweiligen Proben der Proben Nr. 7 und 8, wobei die Außenelektroden davon entfernt waren und die Keramikkörper dann in einem Lösungsmittel aufgelöst wurden, mit Ausnahme von Ni als Innenelektrodenbestandteil nahezu identisch zu den in Tabelle 1 gezeigten erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0089] Ferner wurde durch eine XRD-Strukturanalyse des Keramikkörpers bestätigt, dass die jeweiligen Proben mit den davon entfernten Außenelektroden eine perovskitartige Struktur haben.

(Probe Nr. 9)

[0090] BaCO₃ und TiO₂ wurden als keramische Rohmaterialien verwendet, um Hauptbestandteilpulver gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie bei den Proben Nr. 1 bis 6 zu erzeugen.

[0091] Dann wurde mit Ausnahme der Zugabe von 1,0 Molteilen CaCO₃ bezogen auf 100 Molteile des in dem Hauptbestandteil enthaltenen Ti zusätzlich zu Y₂O₃, SiO₂, MgO, MnCO₃ und V₂O₅ als akzessorische Bestandteilpulver ein keramisches Rohmaterialpulver gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie für die Proben Nr. 1 bis 6 erhalten.

[0092] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die erhaltenen keramischen Rohmaterialpulver nahezu identisch zu den in Tabelle 1 gezeigten erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0093] Dann wurde eine Probe Nr. 9 danach gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie bei den Proben Nr. 1 bis 6 erzeugt.

[0094] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die Probe der Probe Nr. 9, wobei die Außenelektroden davon entfernt waren und die Keramikkörper dann in einem Lösungsmittel aufgelöst wurden, mit Ausnahme von Ni als Innenelektrodenbestandteil nahezu identisch zu der in Tabelle 1 gezeigten erzeugten Zusammensetzung ist.

[0095] Weiterhin wurde durch eine XRD-Strukturanalyse des Keramikkörpers bestätigt, dass die Probe mit den davon entfernten Außenelektroden eine perovskitartige Struktur hat.

[0096] Tabelle 1 zeigt für jede Probe der Proben Nr. 1 bis 9 x und m in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$ als Hauptphasenkörner sowie den Molanteil (Molteile) bezogen auf 100 Molteile Ti für jeden Bestandteil von Y, Si, Mg, Mn, V und Ca, die als akzessorische Bestandteilpulver zugegeben wurden.

[Tabelle 1]

Probe	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3$		Molanteil des akzessorischen Bestandteils (Molteile)					
Nr.	x	m	Y	Si	Mg	Mn	V	Ca
1	0,030	1,010	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0
2	0,030	1,010	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0
3 ^{*1)}	0,030	1,010	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0
4 ^{*1)}	0,030	1,010	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0
5 ^{*1)}	0,030	1,010	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0
6 ^{*1)}	0,030	1,010	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0
7 ^{*1)}	0	1,010	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0
8 ^{*1)}	0	1,010	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0
9 ^{*1)}	0	1,000	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	1,0

*1) außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (Anspruch 1)

[Beurteilung der Proben]

[0097] Für jede Probe der Proben Nr. 1 bis 9 wurden Hauptphasenkörner und Körner der heterogenen Phase bestimmt, um die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung zu berechnen.

(Bestimmung von Hauptphasenkörnern und Körnern heterogener Phase)

[0098] Jede Probe der Proben Nr. 1 bis 9 wurde zu dünnen Stücken von 40 nm oder weniger Dicke unter Verwendung eines Ionenätzverfahrens ausgebildet, um zur Untersuchung Querschnitte zu erhalten.

[0099] Dann wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verwendet, um mehrere Körner, die einander in einer Richtung senkrecht zum Querschnitt nicht überlagerten, zur Untersuchung nahe den Mitten der Körner in jeder Probe im Querschnitt zu extrahieren. Im Einzelnen wurden in dem vorliegenden Beispiel die Untersuchung durch das TEM im Querschnitt nahe den Mitten der Körner in jeder Probe und ferner das Elektronendiffraktionsmuster des TEM verwendet, um zu bestätigen, ob mehrere Körner, die einander in der senkrechten Richtung überlagerten oder nicht, und um Körner zu extrahieren, die einander nicht überlagerten.

[0100] Anschließend wurden die extrahierten Körner unter Verwendung eines energiedispersiven Röntgenanalysators (EDX) einer Mappinganalyse jedes Kornes unter TEM-Betrachtung unterzogen. Aus der Spezies der Elemente, die jedes Korn bildeten, wurden dann die jeweiligen Körner in die Gruppe von Hauptphasenkörnern und in die Gruppe von anderen Körnern als den Hauptphasenkörnern eingeteilt.

[0101] Dann wurden 20 der Hauptphasenkörner willkürlich extrahiert und jedes Korn wurde nahe der Mitte des Kornes einer TEM-EDX-Analyse unterzogen. Dadurch wurden Ba, Ti und Ca in den Proben Nr. 1 bis 6 detektiert, und in den Proben Nr. 7 bis 9 wurden Ba und Ti detektiert, wogegen Ca nicht detektiert wurde.

[0102] Als Nächstes wurden TEM-Bilder der anderen Körner als der Hauptphasenkörner einer Bildanalyse unterzogen, um die Fläche in der Korngrenze jedes Kornes zu finden, den äquivalenten Kreisdurchmesser zu berechnen und Körner eines äquivalenten Kreisdurchmessers von 0,1 µm oder mehr zu extrahieren.

[0103] Anschließend wurden 100 Körner willkürlich aus den extrahierten Körnern extrahiert und nahe der Mitte jedes Kornes einer TEM-EDX-Analyse unterzogen. Dann wurden Körner, die Ca, Y und Si, bei denen der Anteil an anderen Elementen als Ba und Ti 50% oder mehr bezüglich des Molverhältnisses für die gesamte relative Atommasse ausschließlich O (Sauerstoff) betrug, als erste Körner heterogener Phase eingestuft. Ferner wurden Körner, die kein Ca enthielten und Y und Si enthielten, bei denen der Anteil an anderen Elementen als Ba

und Ti 50% oder mehr bezüglich des Molverhältnisses für die gesamte relative Atommasse ausschließlich O (Sauerstoff) betrug, als zweite Körner heterogener Phase eingestuft. Anschließend wurden die Anzahl A der ersten Körner heterogener Phase und die Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase gezählt, um das Verhältnis $(B/(A + B))$ der Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase zu der gesamten Anzahl beider Arten von Körnern heterogener Phase zu finden.

(Berechnung von Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung)

[0104] Bei jeder Probe der Proben Nr. 1 bis 9 wurde eine Gleichspannung von 24 V (20 kV/mm) bei einer Temperatur von 185°C angelegt, die Probe mit dem auf $10^5 \Omega$ reduzierten Isolierwiderstand wurde als defekt betrachtet und die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung wurde aus der Weibull-Darstellung berechnet.

[0105] Tabelle 2 zeigt die Brennbedingungen, Bestimmungsergebnisse von Körnern heterogener Phase, Verhältnis $(B/(A + B))$ und Messergebnisse der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung für jede Probe der Proben Nr. 1 bis 9.

[Tabelle 2]

Probe Nr.	Brennbedingung			Bestimmungsergebnis eines Korns heterogener Phase		B/(A + B) (-)	Lebensdauer bei Hochtemperatur- beanspruchung (Std.)
	Temperaturanstiegsrate (°C/min)	Sauerstoffpartialdruck (MPa)	Höchsttemperaturhaltezeit (Std.)	Erstes Korn heterogener Phase	Zweites Korn heterogener Phase		
1	20	$3,1 \times 10^{-10}$	2	Ja	Nein	0,00	34
2	20	$4,3 \times 10^{-10}$	2	Ja	Ja	0,05	30
3 ^{*1)}	20	$8,0 \times 10^{-10}$	2	Ja	Ja	0,15	10
4 ^{*1)}	20	$1,0 \times 10^{-9}$	1	Ja	Ja	0,40	6
5 ^{*1)}	3,33	$3,1 \times 10^{-9}$	1	Nein	Ja	1,00	4
6 ^{*1)}	50	$1,0 \times 10^{-10}$	1	Nein	Nein	-	12
7 ^{*1)}	3,33	$3,1 \times 10^{-9}$	1	Nein	Ja	1,00	2
8 ^{*1)}	50	$1,0 \times 10^{-10}$	1	Nein	Nein	-	7
9 ^{*1)}	20	$3,1 \times 10^{-10}$	2	Ja	Ja	0,45	3

*1) außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (Anspruch 1)

[0106] Im Fall der Proben Nr. 3 bis 5 werden die Hauptphasenkörner aus einer perovskitartigen Bariumtitanat-Verbindung gebildet, wobei ein Teil des Ba mit Ca substituiert ist, während das $B/(A + B)$ von 0,15 bis 0,40 reicht, was 0,05 übersteigt, was zu einer kurzen Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 4 bis 10 Stunden führt. Ferner wurde auch ermittelt, dass der erhöhte Sauerstoffpartialdruck in der Brennatmosfera das Erzeugen der zweiten Körner heterogener Phase wahrscheinlicher macht.

[0107] Im Fall der Probe Nr. 6 werden die Hauptphasenkörper aus einer perovskitartigen Bariumtitanat-Verbindung gebildet, wobei ein Teil des Ba mit Ca substituiert ist, wie im Fall der Proben Nr. 3 bis 5, während die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung ebenfalls kurz ist, nämlich 12 Stunden, wobei weder die ersten Körner heterogener Phase noch die zweiten Körner heterogener Phase erzeugt werden. Man meint, dass dies bedeutet, dass es nicht möglich war, eine erwünschte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung zu erreichen, da erste Körner heterogener Phase, die zu einer Verbesserung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung beitragen, ebenfalls nicht erzeugt wurden, während zweite Körner heterogener Phase, die eine Abnahme der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung hervorrufen, nicht erzeugt wurden.

[0108] Im Fall der Proben Nr. 7 und 9 enthält die dielektrische Keramik kein Ca darin, so dass sie keine ersten Körner heterogener Phase erzeugen kann, die zu einer Verbesserung der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung beitragen, und auch eine kurze Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 2 bis 7 Stunden ergibt. Insbesondere im Fall der Probe Nr. 7 ist die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung aufgrund der Erzeugung von zweiten Körnern heterogener Phase, die eine Abnahme der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung hervorrufen, extrem kurz, nämlich 2 Stunden.

[0109] Im Fall der Probe Nr. 9 weist die Probe sowohl die ersten Körner heterogener Phase als auch die zweiten Körner heterogener Phase auf, die ebenfalls unter der gleichen Brennbedingung wie bei der später beschriebenen Probe Nr. 1 erhalten wurden, während das Verhältnis $B/(A + B)$ 0,45 beträgt, was 0,05 übersteigt, was somit zu einer kurzen Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 3 Stunden führt. Man meint, dass dies daran liegt, dass die dielektrische Keramik darin Ca enthält, wogegen die Hauptphasenkörner darin kein Ca enthalten, da das Sintern beendet war, bevor Ca adäquat mit einem von Y und Si verbunden wurde, ohne dass aufgrund des durch die anschließende Zugabe enthaltenen Ca in dem keramischen Rohmaterialpulver Ca homogen oder im Wesentlichen homogen dispergiert wurde.

[0110] Im Fall der Proben Nr. 1 und 2 dagegen werden die Hauptphasenkörner aus einer perovskitartigen Bariumtitanat-Verbindung gebildet, wobei ein Teil von Ba mit Ca substituiert ist, und das Verhältnis $(B/(A + B))$ beträgt 0,05 oder weniger, was in jedem Fall in den Schutzzumfang der Erfindung fällt, was eine Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 30 Stunden oder mehr ergibt, und es wurde ermittelt, dass die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung drastisch verbessert wird, so dass verglichen mit den Proben Nr. 3 bis 9 eine vorteilhafte Zuverlässigkeit erreicht wird.

[0111] Insbesondere im Fall der Probe Nr. 1 wurde, da keine zweiten Körner heterogener Phase enthalten waren, ermittelt, dass auch verglichen mit Probe Nr. 2 eine weiter vorteilhafte Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreicht wird. Im Einzelnen wurde bestätigt, dass die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung mit weniger und weniger zweiten Körnern heterogener Phase verbessert wird.

Beispiel 2

[0112] Als keramische Rohmaterialien wurden hochreines BaCO_3 , CaCO_3 und TiO_2 erzeugt, und diese keramischen Rohmaterialien wurden für die Molsubstitution x und ein Mischungsmolverhältnis m von Ca wie in Tabelle 3 gezeigt abgewogen. Dann wurden diese abgewogenen Materialien zusammen mit PSZ-Kugeln und Reinwasser in eine Kugelmühle gegeben, einem ausreichenden Mischen und Trockenvermahlen und Trocknen unterzogen und dann bei einer Temperatur von 1000 bis 1200°C etwa 2 Stunden einer Kalzinierung unterzogen, wodurch Hauptbestandteilpulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,20 µm erzeugt wurden (Synthese von Hauptphasenkörnern).

[0113] Als Nächstes wurden Y_2O_3 , SiO_2 , MgO , MnCO_3 und V_2O_5 als akzessorische Bestandteilpulver erzeugt. Dann wurden diese akzessorischen Bestandteilpulver für die Anteile an Y, Si, Mg, Mn und V in Molteilen, wie in Tabelle 3 gezeigt, bezogen auf 100 Molteile Ti, das in den Hauptphasenkörnern enthalten war, abgewogen und Nassmischen in einer Kugelmühle und einer Trocknungsbehandlung unterzogen, um keramische Rohmaterialpulver zu erhalten.

[0114] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die erhaltenen keramischen Rohmaterialpulver nahezu identisch zu den in Tabelle 3 gezeigten erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0115] Danach wurden jeweilige Proben der Proben Nr. 11 bis 21 gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie in Beispiel 1 erzeugt.

[0116] Zu beachten ist, dass die folgenden Brennbedingungen bei beliebigen der Proben verwendet wurden: 20°C/min als Temperaturanstiegsrate; und 1220°C als Höchsttemperatur und 2 Stunden als Höchsttemperaturhaltezeit in einer reduzierenden Atmosphäre bestehend aus einem H₂-N₂-H₂O-Gas mit einem Sauerstoffpartialdruck von $3,1 \times 10^{-10}$ MPa.

[0117] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die jeweiligen Proben der Proben Nr. 11 bis 21, wobei die Außenelektroden davon entfernt waren und die Keramikkörper dann in einem Lösungsmittel aufgelöst wurden, mit Ausnahme von Ni als Innenelektrodenbestandteil nahezu identisch zu den in Tabelle 3 gezeigten erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0118] Ferner wurde durch eine XRD-Strukturanalyse des Keramikkörpers bestätigt, dass die jeweiligen Proben mit den davon entfernten Außenelektroden eine perovskitartige Struktur haben.

[0119] Anschließend wurden bei jeder Probe jeweilige Körner in einem Querschnitt wie in Beispiel 1 zur Untersuchung in die Gruppe von Hauptphasenkörnern und die Gruppe von anderen Körnern als den Hauptphasenkörnern eingeteilt.

[0120] Dann wurden 20 der Hauptphasenkörner willkürlich extrahiert und mit dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie in Beispiel 1 einer TEM-EDX-Analyse unterzogen, um die Ca-Menge bezogen auf 100 Molteile Ti, die in den Hauptphasenkörnern enthalten waren, zu prüfen, wodurch bestätigt wurde, dass der mittlere Wert für die 20 Körner nahezu identisch zu der in Tabelle 3 gezeigten Zusammensetzung ist.

[0121] Als Nächstes wurden gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie in Beispiel 1 die ersten Körner heterogener Phase und die zweiten Körner heterogener Phase aus den anderen Körnern als den Hauptphasenkörnern ermittelt, um das Verhältnis ($B/(A + B)$) der Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase zu der gesamten Anzahl ($A + B$) der ersten und zweiten Körner heterogener Phase zu finden.

[0122] Weiterhin wurden die ersten Körner heterogener Phase nahe den Mitten der Körner einer TEM-EDX-Analyse unterzogen, um die jeweiligen Anteile an Ca, Y und Si zu messen und den durchschnittlichen Wert für $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Y} + \text{Si})$ bezüglich Molverhältnis zu messen.

[0123] Ferner wurde die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie in Beispiel 1 gefunden.

[0124] Tabelle 3 zeigt die Komponentenzusammensetzung, $B/(A + B)$, den $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Y} + \text{Si})$ -Wert für die ersten Körner heterogener Phase und die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung für jede Probe der Proben Nr. 11 bis 21.

[Tabelle 3]

Probe Nr.	(Ba _{1-x} Ca _x) _m TiO ₃				Molanteil des akzessorischen Bestandteils (Molteile)						B/(A + B) (-)	Ca/(Ca + Y + Si) (%)	Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung (Std.)
	x	m	x·m	Y	Si	Mg	Mn	V					
11 ^{*2)}	0,020	1,010	0,020	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	4,5	20		
12	0,030	1,010	0,030	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	8,0	34		
13	0,080	1,010	0,081	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	13,3	43		
14	0,150	1,010	0,152	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	15,7	49		
15 ^{*3)}	0,170	1,010	0,172	4,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	16,2	15		
16 ^{*4)}	0,080	1,010	0,081	0,8	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	15,1	13		
17	0,080	1,010	0,081	1,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	14,8	31		
18 ^{*5)}	0,080	1,010	0,081	4,0	0,4	0,5	0,5	0,1	0,00	20,4	18		
19	0,080	1,010	0,081	4,0	0,5	0,5	0,5	0,1	0,00	19,7	38		
20	0,080	1,010	0,081	4,0	2,5	0,5	0,5	0,1	0,00	9,7	35		
21 ^{*6)}	0,080	1,010	0,081	4,0	3,0	0,5	0,5	0,1	0,00	4,5	21		

*2) außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (Ansprüche 4, 5)

*3) außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (Anspruch 5)

*4) außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (Anspruch 6)

*5) außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (Anspruch 7), *6) außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung (Ansprüche 4, 7)

[0125] Im Fall der Proben Nr. 12 bis 14, 17, 19 und 20 beträgt der Molanteil an Ca 0,030 bis 0,152 Molteile bezogen auf 1 Molteil Ti in den Hauptphasenkörnern (3 bis 15,2 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti), was in den Bereich von 3 bis 16 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti fällt, der Molanteil an Y als Seltenerdelement beträgt 1,0 bis 4,0 Molteile bezogen auf 100 Molteile des Ti, was in den Bereich von 1,0 Molteilen oder mehr fällt, der Anteil an Si beträgt 0,5 bis 2,5 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti, und das $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Y} + \text{Si})$ beträgt ebenfalls 8,0 bis 19,7%, was in den Bereich von 8,0% oder mehr fällt, alles innerhalb der bevorzugten erfindungsgemäßen Bereiche, und somit wurde mit der Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 31 bis 49 Stunden eine vorteilhafte Zuverlässigkeit erreicht.

[0126] Im Fall der Probe Nr. 11 dagegen beträgt der Anteil an Ca 2 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti, was weniger als 3 Molteile ist, mit $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Y} + \text{Si})$ bei 4,5%, was somit eine Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 20 Stunden ergibt, und die Verbesserung ist mit den Proben Nr. 3 bis 9 in Beispiel 1 verglichen gezeigt, während die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung verglichen mit den Proben in den vorstehend erwähnten bevorzugten Bereichen kürzer ist. Man meint, dass dies daran liegt, dass es aufgrund der kleineren Menge an Ca in den Hauptphasenkörnern nicht möglich war, die ersten Körner heterogener Phase verglichen mit den Proben in den bevorzugten Bereichen adäquat zu erzeugen.

[0127] Im Fall der Probe Nr. 15 dagegen beträgt die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung 15 Stunden und die Verbesserung ist verglichen mit den Proben Nr. 3 bis 9 in Beispiel 1 verglichen gezeigt, während die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung verglichen mit den Proben in den bevorzugten Bereichen kürzer ist. Man meint, dass dies daran liegt, dass aufgrund der Tatsache, dass der Ca-Anteil 17,2 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti beträgt, was 15 Molprozent übersteigt, das Gittervolumen der perovskitartige Verbindung der Hauptphasenkörner verringert war, aus diesem Grund die akzessorischen Bestandteile wie etwa das Seltenerdelement Re und Si wahrscheinlicher als Mischkristall in der perovskitartigen Verbindung, die Ba, Ca und Ti enthielt, vorhanden waren, es schwierig wurde, das Kornwachstum zu steuern und die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung verringert wurde.

[0128] Im Fall der Probe Nr. 16 beträgt der Anteil an Y ferner 0,8 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti, was weniger als 1,0 Molteile ist, was somit eine Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 13 Stunden ergibt, und die Verbesserung ist verglichen mit den Proben Nr. 3 bis 9 in Beispiel 1 gezeigt, während die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung verglichen mit den Proben in den vorstehend erwähnten bevorzugten Bereichen kürzer ist. Man meint, dass dies daran liegt, dass es aufgrund des kleineren Molanteils von Y nicht möglich war, die Wirkung des Unterbindens der Bewegungen der Sauerstoffvakanz durch die Zugabe von Y zu unterbinden.

[0129] Im Fall der Probe Nr. 18 beträgt der Anteil an Si ferner 0,4 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti, was weniger als 0,5 Molteile ist, was somit eine Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 18 Stunden ergibt, und die Verbesserung ist verglichen mit den Proben Nr. 3 bis 9 in Beispiel 1 gezeigt, während die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung verglichen mit den Proben in den vorstehend erwähnten bevorzugten Bereichen kürzer ist. Man meint, dass dies daran liegt, dass aufgrund des kleineren Anteils des Si-Bestandteils, der auch als Sinterhilfe dient, das elektrische Feld lokal konzentriert war, ohne eine adäquate Verdichtung erreichen zu können.

[0130] Im Fall der Probe Nr. 21 beträgt der Anteil an Si ferner 3,0 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti, was 2,5 Molteile übersteigt, mit $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Y} + \text{Si})$ bei 4,5%, was somit eine Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 21 Stunden ergibt, und die Verbesserung ist verglichen mit den Proben Nr. 3 bis 9 in Beispiel 1 gezeigt, während die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung verglichen mit den Proben in den vorstehend erwähnten bevorzugten Bereichen kürzer ist.

Beispiel 3

[0131] Als keramische Rohmaterialien wurden hochreines BaCO_3 , CaCO_3 und TiO_2 erzeugt, und diese keramischen Rohmaterialien wurden für die Molsubstitution x und ein Mischungsmolverhältnis m von Ca wie in Tabelle 4 gezeigt abgewogen. Dann wurden diese abgewogenen Materialien zusammen mit PSZ-Kugeln und Reinwasser in eine Kugelmühle gegeben, einem ausreichenden Mischen und Nassvermahlen und Trocknen unterzogen und dann bei einer Temperatur von 1000 bis 1200°C etwa 2 Stunden einer Kalzinierung unterzogen, wodurch Hauptbestandteilpulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,20 μm erzeugt wurden.

[0132] Als Nächstes wurde ein Seltenerdoxid Re_2O_3 (Re: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Yb) erzeugt und weiterhin wurden SiO_2 , MgO , MnCO_3 und V_2O_5 erzeugt. Dann wurden diese Materialien für die Anteile des Seltener-

erdelemente Re, Si, Mg, Mn und V in Molteilen, wie in Tabelle 4 gezeigt, bezogen auf 100 Molteile Ti in dem Hauptbestandteilpulver abgewogen und Nassmischen in einer Kugelmühle und einer Trocknungsbehandlung unterzogen, um keramische Rohmaterialpulver zu erhalten.

[0133] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die erhaltenen keramischen Rohmaterialpulver nahezu identisch zu den in Tabelle 4 gezeigten erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0134] Danach wurden jeweilige Proben der Proben Nr. 31 bis 37 gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie in Beispiel 1 erzeugt.

[0135] Zu beachten ist, dass die folgenden Brennbedingungen bei Proben verwendet wurden: 20°C/min als Temperaturanstiegsrate; und 1220° als Höchsttemperatur und 2 Stunden als Höchsttemperaturhaltezeit in einer reduzierenden Atmosphäre bestehend aus einem H₂-N₂-H₂O-Gas mit einem Sauerstoffpartialdruck von $3,1 \times 10^{-10}$ MPa.

[0136] Ferner wurde durch eine ICP-Emissionsspektrometrieanalyse bestätigt, dass die jeweiligen Proben der Proben Nr. 31 bis 37, wobei die Außenelektroden davon entfernt waren und die Keramikkörper dann in einem Lösungsmittel aufgelöst wurden, mit Ausnahme von Ni als Innenelektrodenbestandteil nahezu identisch zu den in Tabelle 4 gezeigten erzeugten Zusammensetzungen sind.

[0137] Ferner wurde durch eine XRD-Strukturanalyse des Keramikkörpers bestätigt, dass die jeweiligen Proben mit den davon entfernten Außenelektroden eine perovskitartige Struktur haben.

[0138] Anschließend wurden bei jeder Probe jeweilige Körner in einem Querschnitt in gleicher Weise wie in Beispiel 1 zur Untersuchung in die Gruppe von Hauptphasenkörnern und die Gruppe von anderen Körnern als den Hauptphasenkörnern eingeteilt.

[0139] Dann wurden 20 der Hauptphasenkörner willkürlich extrahiert und in gleicher Weise wie in Beispiel 1 einer TEM-EDX-Analyse unterzogen, um die Ca-Menge bezogen auf 100 Molteile Ti, die in den Hauptphasenkörnern enthalten sind, zu prüfen, wodurch bestätigt wurde, dass der mittlere Wert für die 20 Körner nahezu identisch zu der in Tabelle 4 gezeigten Zusammensetzung ist.

[0140] Weiterhin wurden gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie in Beispiel 1 die ersten Körner heterogener Phase und die zweiten Körner heterogener Phase aus den anderen Körnern als den Hauptphasenkörnern ermittelt, um das Verhältnis ($B/(A + B)$) der Anzahl B der zweiten Körner heterogener Phase zu der gesamten Anzahl ($A + B$) der ersten und zweiten Körner heterogener Phase zu finden.

[0141] Ferner wurde gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie in Beispiel 2 eine TEM-EDX-Analyse nahe den Mitten der Körner ausgeführt, um den Anteil an Ca, dem Seltenerdelement Re und Si zu messen und den mittleren Wert für $Ca/(Ca + Re + Si)$ bezogen auf das Molverhältnis zu finden.

[0142] Ferner wurde die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung gemäß dem gleichen Verfahren und Vorgehen wie in Beispiel 1 berechnet.

[0143] Tabelle 4 zeigt die Komponentenzusammensetzung, $B/(A + B)$, den $Ca/(Ca + Re + Si)$ -Wert für die ersten Körner heterogener Phase und die Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung für die Proben Nr. 31 bis 37.

[Tabelle 4]

Probe Nr.	(Ba _{1-x} Ca _x) _m TiO ₃		Seltenerd- element Re		Molanteil eines anderen akzessorischen					B/(A + B)	Ca/(Ca + Re + Si)	Lebensdauer bei Hochtemperatur- beanspruchung (Std.)
					Bestandteils als		dem Seltenerd- element Re					
	x	m	Element- spezies	Molanteil (Mol- teile)	Si	Mg	Mn	V	(-)			
31	0,080	1,010	Gd	2,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	16,7	40	
32	0,080	1,010	Tb	2,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	16,8	38	
33	0,080	1,010	Dy	2,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	15,4	37	
34	0,080	1,010	Ho	2,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	14,6	31	
35	0,080	1,010	Er	2,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	14,0	33	
36	0,080	1,010	Tm	2,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	13,9	32	
37	0,080	1,010	Yb	2,0	1,5	0,5	0,5	0,1	0,00	12,7	30	

[0144] Wie aus den Proben Nr. 31 bis 37 ersichtlich ist, beträgt bezüglich der Seltenerdelemente wie etwa Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Yb mit Ausnahme von Y $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Re} + \text{Si})$ ebenfalls 8,0% oder mehr bezüglich des Molverhältnisses, und es wurde bestätigt, dass eine Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung von 30 Stunden oder mehr im Wesentlichen wie im Fall von Y (siehe Probe Nr. 17 in Tabelle 3) sichergestellt werden kann.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0145] Selbst wenn ein hohes elektrisches Feld von 20 kV/mm oder mehr an den dünnen dielektrischen Keramikschichten in der Größenordnung von 1 μm Dicke angelegt wird, kann in einer Hochtemperaturatmosphäre eine ausreichende Lebensdauer bei Hochtemperaturbeanspruchung erreicht werden.

Bezugszeichenliste

1	Keramikkörper
2a bis 2f	Innenelektrodenschicht
6a bis 6g	dielektrische Keramikschicht (dielektrische Schicht)

Patentansprüche

1. Dielektrische Keramik, die als ihren Hauptbestandteil Hauptphasenkörner enthält, die eine Perovskitverbindung umfassen, die Ba, Ca und Ti enthält, wobei die dielektrische Keramik mindestens erste Körner heterogener Phase, die Ca, ein Seltenerdelement und Si enthalten, umfasst, wobei zweite Körner heterogener Phase, die kein Ca enthalten und ein Seltenerdelement und Si enthalten, bezüglich des Verhältnisses der Anzahl der zweiten Körner heterogener Phase zu der Summe der jeweiligen Anzahlen der ersten Körner heterogener Phase und der zweiten Körner heterogener Phase bei 0,05 oder weniger (einschließlich 0) liegen.

2. Dielektrischen Keramik nach Anspruch 1, wobei Ca, das in den Hauptphasenkörnern enthalten ist, zumindest nahe den Mitten der Hauptphasenkörner vorhanden ist.

3. Dielektrische Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei das Seltenerdelement mindestens eines oder mehrere gewählt aus Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Yb umfasst.

4. Dielektrischen Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Anteil an Ca 8% oder mehr bezüglich eines Molverhältnisses bezogen auf den Gesamtanteil an Ca, des Seltenerdelements und Si in den ersten Körnern heterogener Phase beträgt.

5. Dielektrischen Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Anteil an Ca, der in den Körnern der Hauptphase enthalten ist, 3 bis 16 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti, das in den Körnern der Hauptphase enthalten ist, beträgt.

6. Dielektrische Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Anteil des Seltenerdelements 1,0 Molteile oder mehr bezogen auf 100 Molteile Ti beträgt.

7. Dielektrische Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Anteil an Si 0,5 bis 2,5 Molteile bezogen auf 100 Molteile Ti beträgt.

8. Laminiertes Keramik Kondensator, welcher dielektrische Schichten und Innenelektroden umfasst, die abwechselnd gestapelt sind, wobei die dielektrischen Schichten aus der dielektrischen Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7 gebildet sind.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

[Fig. 1]

