



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I881107 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：110113028

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/22 (2006.01)****H01G4/008 (2006.01)****H01G4/30 (2006.01)**

(30)優先權：2020/04/13 日本

2020-071829

2020/07/10 日本

2020-119273

2020/12/11 日本

2020-205713

(71)申請人：日商昭榮化學工業股份有限公司(日本) SHOEI CHEMICAL INC. (JP)

日本

(72)發明人：岡村寬志 OKAMURA, HIROSHI (JP)；立野隼人 TATENO, HAYATO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 200418051A

TW 201821387A

CN 110698725A

JP 2000-49031A

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：6 共 47 頁

(54)名稱

Ni 糊膏及積層陶瓷電容器、暨積層陶瓷電容器中擴散區域之形成方法

(57)摘要

本發明的 Ni 糊膏，係含有：(A)主要為 Ni 的導電性粉末、(B)黏結樹脂、以及(C)有機溶劑，更進一步含有從：(D1)相對於上述(A)主要為 Ni 的導電性粉末 100.0 質量份，含有依 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 換算 0.025~2.50 質量份範圍內之 Ta 的添加劑；(D2)相對於上述(A)主要為 Ni 的導電性粉末 100.0 質量份，含有依 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 換算 0.010~1.80 質量份範圍內之 Nb 的添加劑；(D3)相對於上述(A)主要為 Ni 的導電性粉末 100g，含有依 0.05×10<sup>-2</sup>~2.20×10<sup>-2</sup> 莫耳範圍內，經利用安定化劑使二氧化鋯結晶構造安定化的安定化二氧化鋯(SZ)；及(D4)相對於上述(A)主要為 Ni 的導電性粉末 100.0 質量份，含有依 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算 0.10~5.50 質量份範圍內之 Al 的添加劑所構成群組中選擇至少 1 種。根據本發明可提供不致降低電極膜的連續性，且能提升高溫負載壽命的內部電極用 Ni 糊膏。

A Ni paste contains: (A) conductive powder a main component of which is Ni; (B) binder resin; (C) organic solvent; and at least one substance selected from the group consisting of (D1) an additive containing Ta in a range of 0.025 to 2.50 parts by mass in terms of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per 100.0 parts by mass of (A) the conductive powder a main component of which is Ni, (D2) an additive containing Nb in a range of 0.010 to 1.80 parts by mass in terms of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per 100.0 parts by mass of (A) the conductive powder a main component of which is Ni, (D3) stabilized zirconia (SZ) with a zirconia crystal structure stabilized by a stabilizer in a range of 0.05

×

10<sup>-2</sup> to 2.20

×

$10^{-2}$  moles per 100g of (A) the conductive powder a main component of which is Ni, and (D4) an additive containing Al in the range of 0.10 to 5.50 parts by mass in terms of  $Al_2O_3$  per 100.0 parts by mass of (A) the conductive powder a main component of which is Ni.

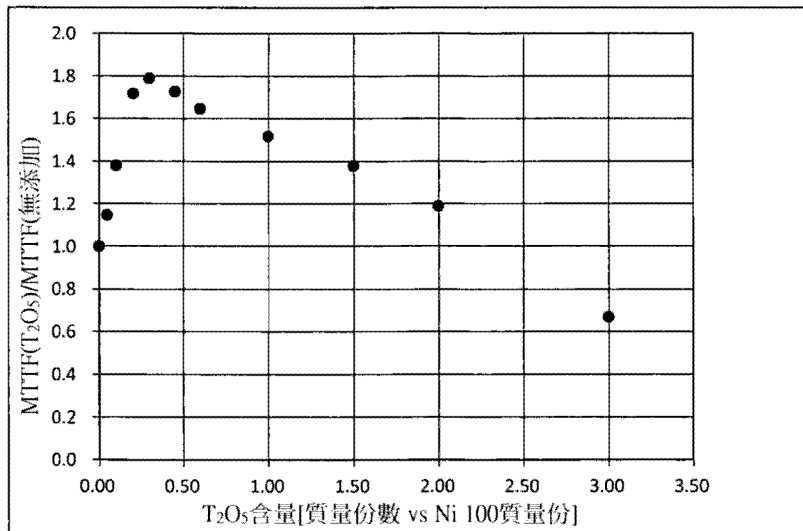
With the present invention, it is possible to provide a Ni paste for an inner electrode that can improve high-temperature load lifetime without decreasing continuity of an electrode film.

指定代表圖：

【圖1】

符號簡單說明：

無





I881107

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 Ni糊膏及積層陶瓷電容器、暨積層陶瓷電容器中擴散區域之形成方法

【英文發明名稱】 Ni PASTE, LAMINATED CERAMIC CAPACITOR, AND METHOD OF FORMING DIFFUSION REGION IN LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

## 【中文】

本發明的Ni糊膏，係含有：(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、以及(C)有機溶劑，更進一步含有從：(D1)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算0.025~2.50質量份範圍內之Ta的添加劑；(D2)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算0.010~1.80質量份範圍內之Nb的添加劑；(D3)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100g，含有依 $0.05 \times 10^{-2} \sim 2.20 \times 10^{-2}$ 莫耳範圍內，經利用安定化劑使二氧化鋯結晶構造安定化的安定化二氧化鋯(SZ)；及(D4)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算0.10~5.50質量份範圍內之Al的添加劑所構成群組中選擇至少1種。根據本發明可提供不致降低電極膜的連續性，且能提升高溫負載壽命的內部電極用Ni糊膏。

## 【英文】

A Ni paste contains: (A) conductive powder a main component of which is Ni; (B) binder resin; (C) organic solvent; and at least one substance selected from the group consisting of (D1) an additive containing Ta in a range of 0.025 to 2.50 parts by mass in terms of

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per 100.0 parts by mass of (A) the conductive powder a main component of which is Ni, (D2) an additive containing Nb in a range of 0.010 to 1.80 parts by mass in terms of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per 100.0 parts by mass of (A) the conductive powder a main component of which is Ni, (D3) stabilized zirconia (SZ) with a zirconia crystal structure stabilized by a stabilizer in a range of  $0.05 \times 10^{-2}$  to  $2.20 \times 10^{-2}$  moles per 100g of (A) the conductive powder a main component of which is Ni, and (D4) an additive containing Al in the range of 0.10 to 5.50 parts by mass in terms of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per 100.0 parts by mass of (A) the conductive powder a main component of which is Ni.

With the present invention, it is possible to provide a Ni paste for an inner electrode that can improve high-temperature load lifetime without decreasing continuity of an electrode film.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 Ni糊膏及積層陶瓷電容器、暨積層陶瓷電容器中擴散區域之形成方法

【英文發明名稱】 Ni PASTE, LAMINATED CERAMIC CAPACITOR, AND METHOD OF FORMING DIFFUSION REGION IN LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於供製造高可靠性積層陶瓷電容器的內部電極形成用等Ni糊膏、以及使用其製造的積層陶瓷電容器。

### 【先前技術】

【0002】 近年隨電子技術的發展，更加提高對積層陶瓷電容器的小型化與大容量化要求。為滿足該等要求，構成積層陶瓷電容器的介電質層正朝薄層化演進。但是，若將介電質層薄層化，則對每1層施加的電場強度便相對性提高。所以，要求提升電壓施加時的可靠性。

【0003】 此處，積層陶瓷電容器一般係依如下述製造。首先，使介電質陶瓷原料粉末分散於樹脂黏合劑中，於經薄片化的陶瓷胚片上，將以含有導電性粉末與視所需陶瓷粉末等無機粉末、樹脂黏合劑及溶劑為主成分的內部電極用導電性糊膏印刷成既定圖案，經乾燥除去溶劑，便形成內部電極乾燥膜。接著，將具有所獲得內部電極乾燥膜的陶瓷片重疊複數片，經壓黏形成積層體，再裁剪為既定形狀後，依高溫施行煅燒而獲得陶瓷基體。然後，在陶瓷基體的二端面塗佈外部電極用導電性糊膏後，施行煅燒獲得積層陶瓷電容器。另外，外部電極係在未煅燒的積

層體上塗佈外部電極用糊膏，亦可與陶瓷基體同時施行煅燒。所以，已知有內部電極係使用以Ni為主成分者(例如專利文獻1)。

**【0004】** 當內部電極係使用以Ni為主成分，製造積層陶瓷電容器時，為防止Ni的氧化，必需在還原環境中施行煅燒，此時介電質層會遭導入氧空孔，此情況將成為引發高溫負載壽命降低的問題。

**【0005】** 所以，專利文獻2有記載：藉由使用Sn固溶於Ni中的內部電極，使介電質層與電極層界面的電子屏障高度變化，而欲達成高溫負載壽命的發明。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0006】**

[專利文獻1]日本專利特開2001-101926

[專利文獻2]WO2012/111592

**【發明內容】**

(發明所欲解決之問題)

**【0007】** 然而，若在Ni中固溶Sn，則Ni的熔點會降低而促進燒結，因而在煅燒時容易在電極層各處引起成球(ball-up)，導致電極膜的連續性降低。而，電極膜的連續性降低會導致電容器的容量降低。

**【0008】** 緣是，本發明目的在於提供：不致使電極膜的連續性降低、能提升高溫負載壽命的內部電極用Ni糊膏。又，本發明目的在於提供：即使施行介電質層更加薄層化及施加高電場強度電壓，仍可呈現優異可靠性的積層陶瓷電容器。

(解決問題之技術手段)

【0009】 本發明者等為解決上述課題經深入鑽研，結果發現：藉由在(A)主要含有Ni的導電性粉末之內部電極用Ni糊膏中，相對於(A)主要為Ni的導電性粉末，依既定比例含有從(D1)含Ta添加劑、(D2)含Nb添加劑、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)、及(D4)含Al添加劑所構成群組中選擇至少1種，可不致使電極膜的連續性降低、能提升高溫負載壽命，遂完成本發明。

【0010】 即，本發明(1)所提供的Ni糊膏，係含有：

(A)主要為Ni的導電性粉末、

(B)黏結樹脂、及

(C)有機溶劑；

更進一步含有從下述所構成群組中選擇至少1種：

(D1)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 換算0.025~2.50質量份範圍內之Ta的添加劑；

(D2)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 換算0.010~1.80質量份範圍內之Nb的添加劑；

(D3)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100g，含有依 $0.05 \times 10^{-2} \sim 2.20 \times 10^{-2}$ 莫耳範圍內、經利用安定化劑使二氧化鋯結晶構造安定化的安定化二氧化鋯(SZ)；及

(D4)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算0.10~5.50質量份範圍內之Al的添加劑。

【0011】再者，本發明(2)係提供如(1)之Ni糊膏，其中，當含有上述(D1)含Ta添加劑的情況，上述(D1)含Ta添加劑係相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，依Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算含有0.025~0.80質量份範圍內。

【0012】再者，本發明(3)係提供如(1)之Ni糊膏，其中，當含有上述(D2)含Nb添加劑的情況，上述(D2)含Nb添加劑係相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，依Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算含有0.010~0.50質量份範圍內。

【0013】再者，本發明(4)係提供如(1)之Ni糊膏，其中，當含有上述(D3)安定化二氧化鋯(SZ)的情況，上述安定化劑係從Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO及Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中選擇1種以上。

【0014】再者，本發明(5)係提供如(4)之Ni糊膏，其中，當含有上述(D3)安定化二氧化鋯(SZ)的情況，上述(D3)安定化二氧化鋯(SZ)係依超過0.0莫耳%且45.0莫耳%以下之範圍含有上述安定化劑。

【0015】再者，本發明(6)係提供如(4)之Ni糊膏，其中，當含有上述(D3)安定化二氧化鋯(SZ)的情況，上述(D3)安定化二氧化鋯(SZ)係依8.0~25.0莫耳%之範圍含有上述安定化劑。

【0016】再者，本發明(7)係提供如(1)、(4)~(6)中任一項之Ni糊膏，其中，當含有上述(D3)安定化二氧化鋯(SZ)的情況，上述(D3)安定化二氧化鋯(SZ)係相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100g，含有 $0.05 \times 10^{-2} \sim 1.40 \times 10^{-2}$ 莫耳之範圍。

【0017】再者，本發明(8)係提供如(1)之Ni糊膏，其中，當含有上述(D4)含Al添加劑的情況，上述(D4)含Al添加劑係相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，依 $Al_2O_3$ 換算含有0.10~2.30質量份範圍內。

【0018】再者，本發明(9)係提供如(1)~(8)中任一項之Ni糊膏，其中，上述(A)主要為Ni的導電性粉末含量係30.0~95.0質量%。

【0019】再者，本發明(10)所提供的積層陶瓷電容器，係具備有：陶瓷積層體，其係由複數陶瓷介電質層、與含Ni之複數內部電極層交錯積層；以及

外部電極，其係形成於上述陶瓷積層體的外表面；

其中，上述陶瓷積層體係含有從下述所構成群組中選擇至少1種：

(D1)相對於上述(A)含Ni之導電性成分100.0質量份，依 $Ta_2O_5$ 換算0.025~2.50質量份範圍內之Ta；

(D2)相對於上述(A)含Ni之導電性成分100.0質量份，依 $Nb_2O_5$ 換算0.010~1.80質量份範圍內之Nb；及

(D4)相對於上述(A)含Ni之導電性成分100.0質量份，依 $Al_2O_3$ 換算0.10~5.50質量份範圍內之Al。

【0020】再者，本發明(11)所提供的積層陶瓷電容器，係具備有：陶瓷積層體，其係由複數陶瓷介電質層、與含Ni之複數內部電極層交錯積層；以及

外部電極，其係形成於上述陶瓷積層體的外表面；

於鄰接之上述內部電極層與上述陶瓷介電質層之界面及其附近，具有從Ta、Nb、Zr、安定化劑中的金屬元素及Al所構成群組中選擇至少1種元素的擴散區域。

【0021】再者，本發明(12)係提供如(11)之積層陶瓷電容器，其中，上述安定化劑中的金屬元素係從Y、Ca、Mg及Sc中選擇1種以上。

【0022】再者，本發明(13)所提供的積層陶瓷電容器，係具備有：陶瓷積層體，其係由複數陶瓷介電質層、與含Ni之複數內部電極層交錯積層；以及

外部電極，其係形成於上述陶瓷積層體的外表面；

其中，上述內部電極層係由使(1)~(9)中任一項之Ni糊膏依900~1400℃施行煅燒的煅燒物所形成。

(對照先前技術之功效)

【0023】根據本發明，可提供不致使電極膜的連續性降低、能提升高溫負載壽命的內部電極用之Ni糊膏。又，根據本發明，可提供即使介電質層更加薄層化及施加高電場強度電壓，仍可呈現優異可靠性的積層陶瓷電容器。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0024】

圖1係實施例1中，表1之Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>與MTTF(添加Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/MTTF(無添加)的關係圖。

圖2係實施例1中，表2之Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>與MTTF(添加Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/MTTF(無添加)的關係圖。

圖3係比較例1中，MTTF(添加 $ZrO_2$ )/MTTF(無添加)、及實施例2的MTTF(YSZ添加)/MTTF(無添加)之關係圖。

圖4係實施例2中的MTTF(添加YSZ)/比較例1的MTTF(添加 $ZrO_2$ )之關係圖。

圖5係實施例3的MTTF(添加YSZ)/MTTF(無添加)、及實施例3的MTTF(添加YSZ)/MTTF(添加 $ZrO_2$ )之關係圖。

圖6係實施例5中，表8之 $Al_2O_3$ 與MTTF(添加 $Al_2O_3$ )/MTTF(無添加)的關係圖。

### 【實施方式】

【0025】 本發明的Ni糊膏，係含有：

(A)主要為Ni的導電性粉末、

(B)黏結樹脂、以及

(C)有機溶劑；

更含有從：

(D1)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $Ta_2O_5$ 換算0.025~2.50質量份範圍內之Ta的添加劑；

(D2)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $Nb_2O_5$ 換算0.010~1.80質量份範圍內之Nb的添加劑；

(D3)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100g，含有依 $0.05 \times 10^{-2} \sim 2.20 \times 10^{-2}$ 莫耳範圍內，經利用安定化劑使二氧化鋯結晶構造安定化的安定化二氧化鋯(SZ)；及

(D4)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算0.10~5.50質量份範圍內之Al的添加劑所構成群組中至少1種。

**【0026】** 本發明的Ni糊膏係可舉例如含有：(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、及(C)有機溶劑，且更進一步含有：(D1)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 換算0.025~2.50質量份範圍內之Ta的添加劑。

再者，本發明的Ni糊膏係可舉例如含有：(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、以及(C)有機溶劑，且更進一步含有：(D2)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 換算0.010~1.80質量份範圍內之Nb的添加劑。

再者，本發明的Ni糊膏係可舉例如含有：(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、以及(C)有機溶劑，且更進一步含有：(D3)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100g，含有依 $0.05 \times 10^{-2} \sim 2.20 \times 10^{-2}$ 莫耳範圍內，經利用安定化劑使二氧化鋯結晶構造安定化的安定化二氧化鋯(SZ)。

再者，本發明的Ni糊膏係可舉例如含有：(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、及(C)有機溶劑，且更進一步含有：(D4)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算0.10~5.50質量份範圍內之Al的添加劑。

**【0027】** 本發明的Ni糊膏係頗適用於積層陶瓷電容器的內部電極形成用途，且適用於積層陶瓷致動器等其他陶瓷電子零件。

【0028】 本發明的Ni糊膏係至少含有：(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、(C)有機溶劑、以及「從(D1)含Ta添加劑、(D2)含Nb添加劑、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)、及(D4)含Al添加劑所構成群組中選擇至少1種」。即，本發明的Ni糊膏係至少含有：(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、(C)有機溶劑、以及從(D1)含Ta添加劑、(D2)含Nb添加劑、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)及(D4)含Al添加劑中選擇任1種或2種以上。

【0029】 本發明Ni糊膏的(A)主要為Ni的導電性粉末，在內部電極形成用Ni糊膏中係作為導電性粉末使用，主要含有Ni的粉末。(A)主要為Ni的導電性粉末係可舉例如：僅由金屬Ni構成的粉末。又，(A)主要為Ni的導電性粉末係在達成本發明作用效果前提下，尚亦可例如：Ni與其他化合物的複合粉末、Ni與其他化合物的混合粉末、Ni與其他金屬的合金粉末等。Ni與其他化合物的複合粉末係可舉例如：Ni粉末表面由玻璃質薄膜被覆的複合粉末、Ni粉末表面由氧化物被覆的複合粉末、以及Ni粉末表面經有機金屬化合物、界面活性劑、脂肪酸類等施行表面處理過的複合粉末。Ni與其他化合物的混合粉末係可舉例如：Ni粉末、與氧化物粉末等的混合粉末。又，合金粉末可利用的其他金屬係在與Ni進行合金化時不易發生熔點降低的金屬，或者假設即使會發生熔點降低的金屬，但只要屬於不會發生成球現象程度的含量便可，作為一例係可舉例如：Cu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ir、Re、Ru、Os、In、Ga、Zn、Bi、Pb、Fe、V、Y等。(A)主要為Ni的導電性粉末中的Ni含量，係在能達本發明作用

效果前提下，其餘並無特別的限制，較佳係60.0質量%以上、更佳係80.0質量%以上、特佳係100.0質量%。

**【0030】** (A)主要為Ni的導電性粉末的平均粒徑並無特別的限定，較佳係0.05~1.0 $\mu\text{m}$ 。藉由(A)主要為Ni的導電性粉末之平均粒徑在上述範圍內，便可輕易形成緻密、平滑性高、薄的內部電極層。另外，本說明書中表示數值範圍的符號「~」，在無特別聲明前提下，係表示包含符號「~」前後所記載數值在內的範圍。即，例如「0.05~1.0」的表述，在無特別聲明前提下，係與「0.05以上且1.0以下」同義。

**【0031】** 本發明的Ni糊膏中，(A)主要為Ni的導電性粉末含量，並無特別的限制，若考慮Ni糊膏的加工黏度、印刷性、保存安定性等等因素，通常係可在30.0~95.0質量%範圍內適當選擇。

**【0032】** 本發明Ni糊膏的(B)黏結樹脂係在能使用於內部電極形成用導電性糊膏的前提下，其餘並無特別的限制。(B)黏結樹脂係一般內部電極形成用導電性糊膏所使用者，可例如：乙基纖維素等纖維素系樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、丁醛樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、松脂等。

**【0033】** 本發明Ni糊膏中的(B)黏結樹脂含有比例，並無特別的限制，相對於(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，通常係成為0.1~30.0質量份、較佳1.0~15.0質量份的比例。

**【0034】** 本發明Ni糊膏的(C)有機溶劑係在能溶解(B)黏結樹脂的前提下，其餘並無特別的限定，可例如：醇系、醚系、酯系、烴系等溶劑、以及該等的混合溶劑。

【0035】 本發明的Ni糊膏係除(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂及(C)有機溶劑之外，尚含有從：(D1)含Ta添加劑、(D2)含Nb添加劑、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)、及(D4)含Al添加劑所構成群組中選擇至少1種。

【0036】 本發明Ni糊膏的(D1)成分係含Ta添加劑。含Ta添加劑係在將Ni糊膏煅燒後能獲得 $Ta_2O_5$ 之前提下，其餘並無特別的限定，作為一例係除純金屬(Ta)之外，尚亦可例如：含Ta氧化物( $Ta_2O_5$ 、 $TaO_2$ )、硫化物( $TaS_2$ )、鹵化物( $TaF_5$ 等)、硼化物(TaB)等無機化合物，此外尚亦可例如：金屬羰基化合物(metal carbonyl)、金屬烷氧化物、金屬樹脂酸鹽(metallic resinate)等有機金屬化合物。本發明中，含Ta添加劑較佳係 $Ta_2O_5$ 。

【0037】 當本發明Ni糊膏係含有(D1)含Ta添加劑的情況，本發明Ni糊膏係依含Ta添加劑中之Ta，換算為 $Ta_2O_5$ 時，相對於(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，成為較佳0.025~2.50質量份、更佳0.025~0.80質量份的比例含有含Ta添加劑。

【0038】 本發明Ni糊膏的(D2)成分係含Nb添加劑。含Nb添加劑係在將Ni糊膏煅燒後能獲得 $Nb_2O_5$ 之前提下，其餘並無特別的限定，作為一例係除純金屬(Nb)之外，尚亦可例如：含Nb氧化物( $Nb_2O_5$ 、 $NbO_2$ )、硫化物( $NbS_2$ )、鹵化物( $NbF_5$ 等)、硼化物(NbB)等無機化合物，又，尚亦可例如：金屬羰基化合物、金屬烷氧化物、金屬樹脂酸鹽等有機金屬化合物。本發明中，含Nb添加劑較佳係 $Nb_2O_5$ 。

【0039】 當本發明Ni糊膏係含有(D2)含Nb添加劑的情況，本發明Ni糊膏係依含Nb添加劑中之Nb，換算為 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 時，相對於(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，成為較佳0.010~1.80質量份、更佳0.010~0.50質量份的比例含有含Nb添加劑。

【0040】 本發明Ni糊膏的(D3)成分係利用安定化劑使二氧化鋯結晶構造安定化的安定化二氧化鋯(SZ)。安定化二氧化鋯(SZ)係使安定化劑固溶於二氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )中，藉由在4價的Zr位上導入2價或3價金屬元素，使二氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )的結晶構造不會隨溫度變化產生改變，而呈安定化。

【0041】 安定化劑係在能使二氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )安定化之前提下，其餘並無特別的限制，可舉例如： $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 等鹼土族金屬的氧化物； $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等稀土族元素的氧化物；從 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 等之中選擇1種或2種以上的氧化物。

【0042】 該等之中，本發明較佳係從氧化釔( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、氧化鈣( $\text{CaO}$ )、氧化鎂( $\text{MgO}$ )及氧化釷( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )中選擇1種以上進行安定化。安定化二氧化鋯(SZ)所使用的安定化劑係可為1種、亦可組合2種以上。

【0043】 另外，本說明書中，當沒有特定安定化劑而意指所有安定化二氧化鋯的情況，會有將安定化二氧化鋯記為「SZ」的情況。又，當意指安定化劑係使用氧化釔( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、氧化鈣( $\text{CaO}$ )、氧化鎂( $\text{MgO}$ )及氧化釷( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )的安定化二氧化鋯時，分別記為「YSZ」、「CSZ」、「MSZ」及「ScSZ」。又，將含有X(莫耳%)安定化劑的安定化二氧化鋯(SZ)記為

「X-SZ」。例如「3.0-YSZ」係指經3.0莫耳%氧化釷( $Y_2O_3$ )施行安定化的安定化二氧化鋯(YSZ)。

**【0044】** 安定化二氧化鋯(SZ)中的安定化劑含量並無特別的限制，較佳係超過0.0莫耳%且45.0莫耳%以下、更佳係超過0.0莫耳%且40.0莫耳%以下、特佳係8.0~25.0莫耳%。藉由安定化二氧化鋯(SZ)中的安定化劑含量在上述範圍內，便可輕易提升高溫負載壽命。另外，安定化二氧化鋯(SZ)中的安定化劑含量(X莫耳%)，係將安定化二氧化鋯(SZ)中的Zr及安定化劑中的金屬元素，分別換算為氧化物，依安定化劑中金屬元素之氧化物換算莫耳數，相對於Zr及安定化劑中金屬元素之氧化物換算合計莫耳數的百分比 $[(\text{安定化劑中金屬元素之氧化物換算莫耳數}/(\text{安定化劑中金屬元素之氧化物換算莫耳數}+\text{安定化二氧化鋯(SZ)中Zr之氧化物換算莫耳數}))\times 100]$ 之值。在氧化物換算時，例如Zr換算為 $ZrO_2$ 、Y換算為 $Y_2O_3$ 、Ca換算為CaO、Mg換算為MgO、Sc換算為 $Sc_2O_3$ ，並計算出莫耳數。又，當安定化二氧化鋯(SZ)係含有2種以上安定化劑的情況，便將2種以上安定化劑中的各金屬元素，分別進行氧化物換算，再將該等氧化物換算的合計莫耳數，設為安定化劑中金屬元素的氧化物換算莫耳數。

**【0045】** 當本發明Ni糊膏係含有(D3)安定化二氧化鋯(SZ)的情況，本發明Ni糊膏中的(D3)安定化二氧化鋯(SZ)含量，在(A)主要為Ni的導電性粉末100.0g中，較佳係 $0.05\times 10^{-2}\sim 2.20\times 10^{-2}$ 莫耳、更佳係 $0.05\times 10^{-2}\sim 1.40\times 10^{-2}$ 莫耳。藉由將(D3)安定化二氧化鋯(SZ)含量設在上述範圍內，便可提升高溫負載壽命。另外，雖是Ni糊膏中的安定化二氧化鋯(SZ)含量，但將安定化二氧化鋯(SZ)中的Zr與安定化劑中的金屬元

素，分別換算為氧化物，求取Zr與安定化劑中金屬元素的氧化物換算合計莫耳，藉由計算在(A)主要為Ni的導電性粉末100.0g中的莫耳數，便可計算出Ni糊膏中的安定化二氧化鋯(SZ)含量。

【0046】 本發明Ni糊膏的(D4)成分係含Al添加劑。含Al添加劑係在將Ni糊膏煅燒後能獲得 $Al_2O_3$ 之前提下，其餘並無特別的限定，作為一例係除純金屬(Al)之外，尚亦可例如：含Al氧化物( $Al_2O_3$ )、硫化物( $Al_2S_3$ )、鹵化物( $AlF_3$ 等)、硼化物( $AlB_2$ )、氮化物( $AlN$ )、碳化物( $Al_4C_3$ )、氫氧化物( $Al(OH)_3$ )、磷酸鹽( $AlPO_4$ )、硫酸鹽( $Al_2(SO_4)_3$ )等無機化合物，又，尚亦可例如：金屬烷氧化物、金屬樹脂酸鹽等有機金屬化合物。本發明中，含Al添加劑特佳係 $Al_2O_3$ 。

【0047】 當本發明Ni糊膏係含有(D4)含Al添加劑的情況，本發明Ni糊膏係將含Al添加劑中的Al，換算為 $Al_2O_3$ 時，相對於(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，依成為0.10~5.50質量份、較佳0.10~2.30質量份的比例含有含Al添加劑。

【0048】 本發明的Ni糊膏亦可組合含有：(D1)含Ta添加劑、(D2)含Nb添加劑、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)、及(D4)含Al添加劑。

【0049】 本發明的Ni糊膏藉由依上述含有比例含有從：(D1)含Ta添加劑、(D2)含Nb添加劑、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)、及(D4)含Al添加劑所構成群組中選擇至少1種，便可獲得本發明作用效果的機制尚未明確。然而，根據本發明者的測試與研究，觀察到Ni糊膏中所含Ta成分、Nb成分、安定化二氧化鋯(SZ)成分或Al成分，大多會在糊膏煅燒期間朝陶瓷介電質層移動，結果導致在煅燒後的陶瓷介電質層與內部電極層之

界面及其附近，形成高濃度含有Ta、Nb、Zr及安定化劑中的金屬元素、或Al的擴散區域(擴散層)狀態。另外，本發明中所謂「界面及其附近」，係指從陶瓷介電質層與內部電極層的界面，朝介電質層方向距離陶瓷介電質層厚 $1/16$ 的區域起，至從該界面朝內部電極層方向距離內部電極層厚 $1/2$ 的區域間之區域。

本發明者推測可能因該擴散區域(擴散層)的存在，在高溫負載壽命測試中，於陶瓷介電質層中發生氧空孔朝陰極的移動速度降低，導致無法提升壽命的緣故所致。

另外，使用(D3)安定化二氧化鋯(SZ)的Ni糊膏，即使有使用含Zr之共通材料粉末的情況，因為共通材料粉末的組成係與陶瓷介電質層相同組成或近似組成，即使在煅燒中從內部電極層朝陶瓷介電質層擴散，但陶瓷介電質層中的Zr元素濃度分佈仍幾乎不會有變化。所以，在陶瓷介電質層與內部電極層的界面及其附近，所觀察到形成高濃度含有Zr與安定化劑中金屬元素的擴散區域(擴散層)，可認為係由共通材料粉末之外，在Ni糊膏中所含有的安定化二氧化鋯(SZ)造成。

且，安定化二氧化鋯(SZ)係在二氧化鋯( $ZrO_2$ )中導入氧空孔，因為安定化劑越多，則氧空孔量越多，藉由使Ni糊膏含有安定化二氧化鋯(SZ)，相較於含有未安定化二氧化鋯( $ZrO_2$ )的情況下，較能提高界面附近的氧空孔濃度。結果，在高溫負載壽命測試中，介電質層內部的氧空孔不易朝電極界面(陰極)移動，便可更加提升高溫負載壽命，另一方面，當安定化劑量過量的情況，氧空孔濃度過高，可認為會因而導致高溫負載壽命特性急遽降低。

再者，煅燒後的內部電極層中之Ta成分、Nb成分、安定化二氧化鋯(SZ)成分、或Al成分含有，並不會導致Ni的熔點降低，因而亦不會對電極膜的連續性造成不良影響。但，在陶瓷介電質層中，若上述擴散層的Ta成分、Nb成分、安定化二氧化鋯(SZ)成分、或Al成分濃度變為過大，便會導致與Ni間之潤濕性降低、對電極膜的連續性造成不良影響。

Ni糊膏中的(D1)含Ta添加劑含量、(D2)含Nb添加劑含量、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)含量、或(D4)含Al添加劑含量，若未滿上述範圍，便無法獲得提升上述高溫負載壽命的效果，又，若超過上述範圍，會因擴散於陶瓷介電質層中的Ta成分、Nb成分、安定化二氧化鋯(SZ)成分、或Al成分而生成結晶粒成長，導致高溫負載壽命降低。

**【0050】** 本發明的Ni糊膏係可更進一步含有通常在內部電極形成用Ni糊膏中所添加的共通材料粉末。任意含有的共通材料粉末，目地在於使內部電極的燒結收縮行為能近似於介電質層，該共通材料粉末的種類並無特別的限定，最好依由與陶瓷介電質的反應所造成電容器特性變化成為最小之方式進行選擇。共通材料粉末較佳係通常內部電極形成用Ni糊膏所使用的一般式： $ABO_3$ (其中，A係Ba、Ca及Sr中之至少1種，B係Ti、Zr及Hf中之至少1種)所示陶瓷粉末，例如：鈦酸鋇、鋯酸鋇、鋯酸鈣等鈣鈦礦型氧化物粉末、以及在該等中添加各種添加劑者。又，共通材料粉末較佳係與使用為介電質層主成分的介電質陶瓷原料粉末具有相同組成、或近似組成者。另外，亦可預先在(A)主要為Ni的導電性粉末表面上附著共通材料粉末之後，再與Ni糊膏中的其他成分混合。

【0051】 當本發明的Ni糊膏係含有共通材料粉末的情況，本發明Ni糊膏中，共通材料粉末的含有比例係相對於(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，共通材料粉末合計成為30.0質量份以下的比例。Ni糊膏中的共通材料粉末含有比例係若超過上述範圍，則除電極層變厚、容易發生構造缺陷之外，尚會使電極層成為不連續膜。

【0052】 共通材料粉末的平均粒徑並無特別的限定，就從呈現更優異燒結抑制效果與緻密性提升效果的觀點，較佳係(A)主要為Ni的導電性粉末平均粒徑之30%以下。又，糊膏中的共通材料粉末總比表面積，就從提升高溫負載壽命效果的觀點，較佳係大於(A)主要為Ni的導電性粉末的總比表面積。另外，藉由選擇共通材料粉末的平均粒徑及含量，便可使糊膏中的共通材料粉末總比表面積，大於(A)主要為Ni的導電性粉末總比表面積。但，若共通材料粉末的平均粒徑過小，則隨表面積增加，導致粉末自身的燒結過快，因而造成抑制主要為Ni的導電性粉末之燒結的效果降低，故，共通材料粉末的平均粒徑較佳係0.01 $\mu\text{m}$ 以上。

【0053】 本發明的Ni糊膏係在不致阻礙本發明效果之前提下，亦可含有上述以外的金屬元素之公知化合物，在各種目的下，亦可添加例如：CaO、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、TiO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、MgO、MoO<sub>3</sub>、SrO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、CuO等各種化合物。又，本發明並未排除含有Sn成分。因為Sn在煅燒中會與Ni形成合金化導致熔點降低，而促進燒結，因而判斷會發生前述成球現象。所以，若Sn化合物係使用不會與Ni進行合金化者、或即使合金化但仍不會發生成球現象程度的含

量，亦可與(D1)含Ta添加劑、(D2)含Nb添加劑、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)、或(D4)含Al添加劑併用。

**【0054】** 本發明的Ni糊膏係除上述之外，視需要尚可含有在內部電極形成用Ni糊膏中通常添加之例如：可塑劑、分散劑、界面活性劑等添加劑。

**【0055】** 本發明的Ni糊膏係將上述(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、(C)有機溶劑、「從(D1)含Ta添加劑、(D2)含Nb添加劑、(D3)安定化二氧化鋯(SZ)、及(D4)含Al添加劑所構成群組中選擇至少1種」、及其他視需要添加的共通材料粉末與各種添加劑，依照常法均勻混合分散便可調製。

**【0056】** 本發明的積層陶瓷電容器係使用本發明的Ni糊膏，依照如下方法製造。

**【0057】** 首先，使介電質陶瓷原料粉末分散於樹脂黏合劑中，利用刮漿刀法、模具式塗佈法等施行薄片成形，而製作含有介電質陶瓷原料粉末的陶瓷胚片。供形成介電質層的介電質陶瓷原料粉末，係使用例如：鈦酸鋇系、鋯酸鋇系、鋯酸鈣鋇系等鈣鈦礦型氧化物，或將構成該等的金屬元素其中一部分利用其他金屬元素置換者等，通常以鈣鈦礦型氧化物為主成分的粉末。視需要在該等原料粉末中摻合為調整電容器特性的各種添加劑。當原料粉末的粒徑係例如介電質陶瓷層厚度設在 $5.0\mu\text{m}$ 以下的情況，平均粒徑較佳係 $0.05\sim 0.4\mu\text{m}$ 左右。其次，在所獲得陶瓷胚片上，利用網版印刷等普通方法塗佈本發明的Ni糊膏，經乾燥除去溶劑，形成既定圖案的內部電極糊膏乾燥膜。接著，將已形成內部電極糊膏膜

的陶瓷胚片重疊既定片數，施行加熱壓黏，而製作未煅燒的積層體。接著，將所獲得積層體裁剪為既定形狀後，依高溫煅燒，同時將介電質層與電極層施行燒結，獲得積層陶瓷電容器基體。然後，在基體的二端面燒烙形成端子電極，獲得本發明的積層陶瓷電容器。另外，端子電極亦可在上述積層體煅燒前便安裝，同時與積層體進行煅燒。

**【0058】** 依此獲得的本發明積層陶瓷電容器，係具備有：

由複數陶瓷介電質層、與含Ni之複數內部電極層交錯積層的陶瓷積層體；以及

形成於上述陶瓷積層體外表面的外部電極；

而，上述陶瓷積層體係含有從下述所構成群組中選擇至少1種：

(D1)相對於上述(A)含Ni之導電性成分100.0質量份，依 $Ta_2O_5$ 換算0.025~2.50質量份範圍內之Ta；

(D2)相對於上述(A)含Ni之導電性成分100.0質量份，依 $Nb_2O_5$ 換算0.010~1.80質量份範圍內之Nb；以及

(D4)相對於上述(A)含Ni之導電性成分100.0質量份，依 $Al_2O_3$ 換算0.10~5.50質量份範圍內之Al。

**【0059】** 再者，本發明的積層陶瓷電容器，係具備有：

由複數陶瓷介電質層、與含Ni之複數內部電極層交錯積層的陶瓷積層體；以及

形成於上述陶瓷積層體外表面的外部電極；

其中，在鄰接上述內部電極層與上述陶瓷介電質層的界面及其附近(即，從陶瓷介電質層與內部電極層的界面，朝介電質層方向距離陶瓷介

電質層厚1/16的區域起，至從該界面朝內部電極層方向距離內部電極層厚1/2的區域間之區域範圍中任一部分處)，設有具從Ta、Nb、Zr、安定化劑中之金屬元素、及Al所構成群組中選擇至少1種元素的濃度高峰之擴散區域(擴散層)。

上述擴散區域係從Ta、Nb、Zr、安定化劑中的金屬元素、及Al所構成群組中選擇至少1種元素的濃度，係具有從上述內部電極層朝向上述陶瓷介電質層的方向提高，在碰到濃度高峰後便降低之濃度分佈的區域。

再者，上述安定化劑中的金屬元素較佳係從Y、Ca、Mg及Sc中選擇1種以上。

**【0060】** 本發明積層陶瓷電容器的陶瓷介電質層，係介電質陶瓷原料粉末使用例如：鈦酸鋇系、鋳酸鋁系、鋳酸鈣鋁系等鈣鈦礦型氧化物、或構成該等的金屬元素其中一部分利用其他金屬元素置換者等，通常以鈣鈦礦型氧化物為主成分的粉末，將該等介電質陶瓷原料粉末施行薄片成形，於還原性環境下，依900~1400℃、較佳1100~1300℃施行煅燒而形成者。

**【0061】** 本發明的積層陶瓷電容器中，含Ni的內部電極層係使用本發明Ni糊膏施行形成者，即，將本發明Ni糊膏利用網版印刷等，成形於介電質層形成用陶瓷胚片上，經乾燥，再利用煅燒而形成。Ni糊膏中所含的Ta成分、Nb成分、安定二氧化鋯(SZ)成分、或Al成分，大部分如前述，在煅燒中會從內部電極層朝陶瓷介電質層移動，而在內部電極層與陶瓷介電質層的界面及其附近處，形成高濃度含有Ta、Nb、Zr及安定化劑中之金屬元素、或Al的擴散區域(擴散層)。另外，擴散區域(擴散

層)中，Ta、Nb、Zr及安定化劑中之金屬元素、或Al的濃度分佈並非均勻，而是Ta、Nb、Zr及安定化劑中之金屬元素、或Al之濃度，從內部電極層朝介電質層的方向提高，在碰到濃度高峰後呈降低的濃度分佈。截至現階段為止的研究結果，該濃度高峰推測在界面附近，但位置尚未正確特定。即，擴散層的厚度、濃度斜率的形狀、濃度高峰的位置係依照煅燒溫度、煅燒時間、升溫速度等煅燒分佈而有所不同。例如在使用含Ta添加劑的實驗例中，當急速升溫施行短時間煅燒的情況，形成具備有Ta成分從內部電極層朝介電質層擴散，且在該介電質層中，Ta僅偏存於極接近與內部電極層界面位置處之急遽濃度斜率(濃度高峰)的擴散層。又，另一實驗例，當長時間施行煅燒的情況，在內部電極層中幾乎沒有觀察到Ta，在介電質層中形成具較寬的Ta濃度斜率(濃度高峰)之擴散層。

【0062】 所以，本發明積層陶瓷電容器的特徵，係使介電質與內部電極層重疊的陶瓷積層體中，含有從：(D1)相對於(A)含Ni之導電性成分100.0質量份中，依Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算0.025~2.50質量份、較佳0.025~0.80質量份範圍內的Ta；(D2)相對於(A)含Ni之導電性成分100.0質量份當中，依Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算0.010~1.80質量份、較佳0.010~0.50質量份範圍內的Nb；以及(D4)相對於(A)含Ni之導電性成分100.0質量份中，依Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算0.10~5.50質量份、較佳0.10~2.30質量份範圍內的Al所構成群組中選擇至少1種。

再者，本發明積層陶瓷電容器的特徵，係具備有：

由複數陶瓷介電質層、與含Ni之複數內部電極層交錯積層的陶瓷積層體；以及

形成於上述陶瓷積層體外表面的外部電極；

而，在鄰接上述內部電極層與上述陶瓷介電質層的界面及其附近，設有從Ta、Nb、Zr、安定化劑中之金屬元素、及Al所構成群組中選擇至少1種元素的擴散區域(擴散層)。上述安定化劑中的金屬元素較佳係從Y、Ca、Mg及Sc中選擇1種以上。

再者，本發明的積層陶瓷電容器係利用上述特徵，而提升高溫負載壽命，所以即使介電質層更薄層化及施加高電場強度電壓，仍可呈現優異可靠性。

**【0063】** 另外，介電質層及內部電極層係含有Ta成分、Nb成分、安定化二氧化鋯(SZ)成分、或Al成分，以及具有該等從內部電極層朝陶瓷介電質層的方向提高，在碰到濃度高峰後便降低之濃度分佈的擴散區域(擴散層)，係藉由例如：SEM(掃描式電子顯微鏡)、TEM(穿透式電子顯微鏡)、或STEM(掃描穿透式電子顯微鏡)，與例如：EDS(能量分散式X射線光譜法)、WDS(波長色散X射線光譜法)、或EELS(電子能量損失光譜法)等元素分析手法的組合便可確認。

**【0064】** 本發明積層陶瓷電容器中，含Ni的內部電極層係將本發明的Ni糊膏在還原性環境下，依900~1400℃、較佳1100~1300℃施行煨燒而形成者。

**【0065】** 本發明積層陶瓷電容器的外部電極，係在能使用為積層陶瓷電容器的外部電極之前提下，其餘並無特別的限制。

**【0066】** 再者，本發明的積層陶瓷電容器，係具備有：

由複數陶瓷介電質層、與含Ni之複數內部電極層交錯積層的陶瓷積層體；以及

形成於上述陶瓷積層體外表面的外部電極；

其中，上述內部電極層係將本發明的Ni糊膏依900~1400℃施行煅燒的煅燒物形成。

**【0067】** 本發明的積層陶瓷電容器中，內部電極層係將本發明的Ni糊膏利用網版印刷等，成形於積層層形成用陶瓷胚片上，經乾燥、煅燒而形成。本發明Ni糊膏的煅燒溫度係900~1400℃、較佳係1100~1300℃，煅燒環境係還原性環境。即，內部電極層係由本發明Ni糊膏的900~1400℃、較佳1100~1300℃之煅燒物形成。

**【0068】** 以下，針對本發明根據具體實驗例進行說明，惟，本發明並不僅侷限於該等。

[實施例]

**【0069】**

<<(D1)含Ta添加劑及(D2)含Nb添加劑>>

(實施例1)

<Ni糊膏及積層陶瓷電容器之製造>

相對於平均粒徑0.3 $\mu\text{m}$ 的球狀鎳粉末100.0g，將成為表1或表2所示質量份比例的Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、共通材料粉末的平均粒徑0.05 $\mu\text{m}$ 之BaTiO<sub>3</sub>粉末10.0g、乙基纖維素(黏結樹脂)6.0g、界面活性劑2.0g、可塑劑1.0g、及二氫萘品醇醋酸酯(有機溶劑)100.0g的比例進行混合，使用三輥研磨機施行混練而製作Ni糊膏。

其次，在陶瓷胚片主成分的平均粒徑 $0.2\mu\text{m}$ 之 $\text{BaTiO}_3$ 粉末中，添加聚乙烯丁醛系黏合劑、乙醇、以及調整電容器特性的添加劑，利用研磨介質分散機施行濕式混合，調製得陶瓷漿料。

將該陶瓷漿料利用模具式塗佈法施行薄片成形，而準備厚度 $5.5\mu\text{m}$ 的陶瓷胚片。

接著，在該陶瓷胚片上，將Ni糊膏印刷 $1.5\text{mm}\times 3.0\text{mm}$ 矩形圖案後，經乾燥而形成內部電極乾燥膜。內部電極乾燥膜的厚度係 $1.5\mu\text{m}$ 。將具內部電極乾燥膜的陶瓷胚片依介電質有效層成為50層方式重疊，在 $90^\circ\text{C}$ 下施加 $1250\text{kg}/\text{cm}^2$ 壓力而施行壓黏與成形，獲得未煅燒的陶瓷積層體。

將該陶瓷積層體在由 $\text{N}_2$ - $0.1\%\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 氣體構成的環境中，依 $700^\circ\text{C}$ 加熱，使黏合劑燃燒後，在 $1220^\circ\text{C}$ 下由氧分壓 $1\times 10^{-8}\text{atm}$ 的 $\text{N}_2$ - $0.1\%\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 氣體所構成還原環境中，依 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫速度升溫，於 $1220^\circ\text{C}$ 中保持2小時而使燒結緻密化，然後在冷卻階段於 $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 氣體環境中，依 $1000^\circ\text{C}$ 施行3小時的再氧化處理，獲得積層陶瓷基體。

接著，在積層陶瓷基體的二端面，塗佈含有Cu粉末與BaO系玻璃料的外部電極形成用Cu糊膏，於 $\text{N}_2$ 環境中，依 $780^\circ\text{C}$ 溫度施行燒烙而形成外部電極，藉此製得積層陶瓷電容器。

依此步驟對上述所有Ni糊膏均實施，而獲得表1或表2的試料。另外，表1或表2中，試料編號有標註「\*」的試料係不符合本發明要件的比較例。

所獲得積層陶瓷電容器的外形尺寸係寬(W)： $1.6\text{mm}$ 、長(L)： $3.2\text{mm}$ 、厚度(T)： $0.7\text{mm}$ ，內部電極層的厚度係 $1.2\mu\text{m}$ ，介存於內部電

極間的陶瓷介電質層厚度係 $4.0\mu\text{m}$ 。又，介電質層每1層的對向電極面積係 $3.25\text{mm}^2$ 。

### 【0070】

#### <特性之評價>

針對依如上述製作的各積層陶瓷電容器(表1及表2的試料)，依照以下所說明方法施行高溫負載測試，且施行內部電極層的連續性評價，以及觀察陶瓷介電質層與內部電極層的界面附近，確認到有形成Ta或Nb的濃度係從內部電極層朝陶瓷介電質層的方向提高，在碰到濃度高峰後便降低的擴散區域(擴散層)。

#### (1)高溫負載測試

從各試料分別取樣15個，依 $180^\circ\text{C}$ 、 $60\text{V}$ 的條件施行高溫負載測試，將絕緣電阻直到降低一個數量級為止所需要的時間，設為各積層陶瓷電容器的失效時間。然後，將該失效時間施行韋伯描點，求取MTTF(平均失效時間)。MTTF的評價結果合併記於表1或表2中，且分別整理如圖1、圖2所示。

#### (2)內部電極層之連續性評價

將各試料的各積層陶瓷電容器從內部電極層的正交面切斷，使用SEM(掃描式電子顯微鏡)進行觀察。觀察倍率係1000倍，從觀察視野中隨機挑選10條內部電極，計測電極所存在部分相對於全體長度的比例，並以此評價連續性。此處，連續性係達90%以上評為「◎」，80~90%評為「○」，未滿80%評為「×」，合併記於表1或表2中。

### 【0071】 [表1]

試料編號	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量 (質量份) <sup>1)</sup>	MTTF比 <sup>2)</sup>	膜之連續性
1A*	無添加	1.00	◎
2A	0.050	1.15	◎
3A	0.10	1.38	◎
4A	0.20	1.72	◎
5A	0.30	1.79	◎
6A	0.45	1.73	◎
7A	0.60	1.65	◎
8A	1.00	1.52	○
9A	1.50	1.38	○
10A	2.00	1.19	○
11A*	3.00	0.67	×

1)相對於球狀鎳粉末100質量份的質量份

2)各試料之MTFF相對於試料1A(無添加Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)之MTFF的比(各試料之MTFF/試料1A之MTTF)

【0072】 [表2]

試料編號	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量 (質量份) <sup>1)</sup>	MTTF比 <sup>2)</sup>	膜之連續性
1A*	無添加	1.00	◎
12A	0.020	1.11	◎
13A	0.050	1.28	◎
14A	0.10	1.44	◎
15A	0.20	1.52	◎
16A	0.40	1.60	◎
17A	0.60	1.59	○
18A	0.80	1.54	○
19A	1.00	1.43	○
20A	1.50	1.18	○
21A*	2.00	0.87	×

1)相對於球狀鎳粉末100質量份的質量份

2)各試料之MTFF相對於試料1A(無添加Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)之MTFF的比(各試料之MTFF/試料1A之MTTF)

【0073】 如表1與表2所示，相對於未混合 $Ta_2O_5$ 或 $Nb_2O_5$ 的試料(試料編號1A)，在本發明所規定範圍內混合 $Ta_2O_5$ 或 $Nb_2O_5$ 的所有試料(試料編號2A~10A及12A~20A)，出現MTTF增加。

再者，針對內部電極的連續性，試料編號2A~7A及12A~16A呈現90%以上，試料編號8A~10A及17A~20A呈現80~90%。

另一方面， $Ta_2O_5$ 或 $Nb_2O_5$ 的混合超過本發明所規定範圍的試料(試料編號11A及21A)，MTTF較低於沒有混合 $Ta_2O_5$ 或 $Nb_2O_5$ 的試料(試料編號1A)，且內部電極的連續性未滿80%。

由以上得知，為提升高溫負載壽命，相對於球狀鎳粉末100質量份，當 $Ta_2O_5$ 的情況最好混合0.025~2.50質量份，當 $Nb_2O_5$ 的情況最好混合0.01~1.80質量份，又若當 $Ta_2O_5$ 的情況混合0.025~0.80質量份、當 $Nb_2O_5$ 的情況混合0.01~0.50質量份範圍內，便可在不致損及內部電極的連續性情況下，更加提升高負載壽命。

#### 【0074】

<<(D3)安定化二氧化鋯(SZ)>>

(實施例2及比較例1)

<Ni糊膏及積層陶瓷電容器之製造>

(Ni糊膏之製作)

比較例1係依相對於平均粒徑 $0.3\mu m$ 的球狀鎳粉末100.0g，成為表3所示莫耳數比例準備 $ZrO_2$ ，更依共通材料粉末的平均粒徑 $0.05\mu m$ 之 $BaTiO_3$ 粉末10.0g、乙基纖維素(黏結樹脂)6.0g、界面活性劑2.0g、可塑

劑1.0g、及二氫萘品醇醋酸酯(有機溶劑)100.0g的比例進行混合，使用三輥研磨機施行混練而製作Ni糊膏。

再者，實施例2係除取代 $ZrO_2$ ，改為依成為表4所示莫耳數的比例使用3.0莫耳%氧化釷安定化二氧化鋯(3.0-YSZ)之外，其餘均依照與比較例1同樣地製作Ni糊膏。

### 【0075】

(積層陶瓷電容器之製造)

其次，在陶瓷胚片主成分的平均粒徑 $0.2\mu m$ 之 $BaTiO_3$ 粉末中，添加聚乙烯丁醛系黏合劑、乙醇、以及調整電容器特性的添加劑，利用研磨介質分散機施行濕式混合，調製得陶瓷漿料。

將該陶瓷漿料利用模具式塗佈法施行薄片成形，而準備厚度 $5.5\mu m$ 的陶瓷胚片。

接著，在該陶瓷胚片上，將實施例2與比較例1的Ni糊膏印刷 $1.5mm \times 3.0mm$ 矩形圖案後，經乾燥而形成內部電極乾燥膜。內部電極乾燥膜的厚度係 $1.5\mu m$ 。將具內部電極乾燥膜的陶瓷胚片依介電質有效層成為50層方式重疊，在 $90^\circ C$ 下施加 $1250kg/cm^2$ 壓力而施行壓黏與成形，獲得未煅燒的陶瓷積層體。

將該陶瓷積層體在由 $N_2-0.1\%H_2-H_2O$ 氣體構成的環境中，依 $700^\circ C$ 加熱，使黏合劑燃燒後，在 $1220^\circ C$ 下由氧分壓 $1 \times 10^{-8} atm$ 的 $N_2-0.1\%H_2-H_2O$ 氣體所構成還原環境中，依 $5^\circ C/min$ 升溫速度升溫，於 $1220^\circ C$ 中保持2小時而使燒結緻密化，然後在冷卻階段於 $N_2-H_2O$ 氣體環境中，依 $1000^\circ C$ 施行3小時的再氧化處理，獲得積層陶瓷基體。

接著，在積層陶瓷基體的二端面，塗佈含有Cu粉末與BaO系玻璃料的外部電極形成用Cu糊膏，於N<sub>2</sub>環境中，依780℃溫度施行燒烙而形成外部電極，藉此製得積層陶瓷電容器。

依此步驟對上述所有Ni糊膏均實施，而獲得表3或表4的試料1B~21B。另外，表3或表4中，試料編號有標註「\*」的試料係未符合本發明要件的比較例。

所獲得積層陶瓷電容器的外形尺寸係寬(W)：1.6mm、長(L)：3.2mm、厚度(T)：0.7mm，內部電極層的厚度係1.2μm，介存於內部電極間的陶瓷介電質層厚度係4.0μm。又，介電質層每1層的對向電極面積係3.25mm<sup>2</sup>。

#### 【0076】

##### <特性之評價>

針對依如上述製作的各積層陶瓷電容器(表3及表4的試料)，依照以下所說明方法施行高溫負載測試，且施行內部電極層的連續性評價，以及觀察陶瓷介電質層與內部電極層的界面附近，確認到有形成Zr及/或安定化劑中的金屬元素Y之濃度係從內部電極層朝陶瓷介電質層的方向提高，在碰到濃度高峰後便降低的擴散區域(擴散層)。

#### 【0077】

##### (1)高溫負載測試

從各試料分別取樣15個，依180℃、60V的條件施行高溫負載測試，將絕緣電阻直到降低一個數量級為止所需要的時間，設為各積層陶瓷電

容器的失效時間。然後，將該失效時間施行韋伯描點，求取MTTF(平均失效時間)。MTTF的評價結果合併記於表3或表4中。

再者，為比對比較例1與實施例2，便將各自的MTTF整理如圖3所示。

再者，求取添加安定化二氧化鋯(3.0-YSZ)的MTTF，相對於比較例1之添加二氧化鋯( $ZrO_2$ )的MTTF，結果整理如表5與圖4所示。

### 【0078】

#### (2)內部電極層之連續性評價

將各試料的各積層陶瓷電容器從內部電極層的正交面切斷，使用SEM(掃描式電子顯微鏡)進行觀察。觀察倍率係1000倍，從觀察視野中隨機挑選10條內部電極，計測電極所存在部分相對於全體長度的比例，並以此評價連續性。此處，連續性係達90%以上評為「◎」，80~90%評為「○」，未滿80%評為「×」，合併記於表3或表4中。

### 【0079】 [表3]

試料編號	ZrO <sub>2</sub> 含量 ( $\times 10^{-2}$ 莫耳) <sup>1)</sup>	MTTF(ZrO <sub>2</sub> )/MTTF (無添加) <sup>2)</sup>	膜之連續性
1B*	無添加	1.00	◎
2B*	0.10	1.10	◎
3B*	0.20	1.18	◎
4B*	0.40	1.28	◎
5B*	0.60	1.36	◎
6B*	0.80	1.40	◎
7B*	1.00	1.40	◎
8B*	1.20	1.41	◎
9B*	1.60	1.39	○
10B*	2.00	1.37	○
11B*	2.40	1.35	×

1)相對於球狀鎳粉末100g的莫耳數

2)各試料的MTTF相對於試料1B(無添加)的MTTF之比(各試料之MTTF/試料1B之MTTF)

【0080】 [表4]

試料編號	3.0-YSZ含量 ( $\times 10^{-2}$ 莫耳) <sup>1)</sup>	MTTF(3.0-YSZ)/MTTF (無添加) <sup>2)</sup>	膜之連續性
1B*	無添加	1.00	◎
12B	0.10	1.11	◎
13B	0.20	1.22	◎
14B	0.40	1.44	◎
15B	0.60	1.68	◎
16B	0.80	1.81	◎
17B	1.00	1.80	◎
18B	1.20	1.72	◎
19B	1.60	1.54	○
20B	2.00	1.41	○
21B*	2.40	1.29	×

1)相對於球狀鎳粉末100g的莫耳數

2)各試料的MTTF相對於試料1B(無添加)的MTTF之比(各試料的MTTF/試料1B的MTTF)

【0081】 [表5]

試料編號	試料編號	MTTF(3.0-YSZ)/MTTF( $ZrO_2$ ) <sup>1)</sup>
2B*	12B	1.01
3B*	13B	1.03
4B*	14B	1.13
5B*	15B	1.24
6B*	16B	1.29
7B*	17B	1.29
8B*	18B	1.22
9B*	19B	1.11
10B*	20B	1.03
11B*	21B*	0.96

1)添加3.0-YSZ試料的MTTF相對於添加同莫耳量 $ZrO_2$ 的試料之比(添加3.0-YSZ試料的MTTF/添加同莫耳 $ZrO_2$ 試料的MTTF)

【0082】 如表3~表5、及圖3~圖4所示，相對於沒有混合 $ZrO_2$ 與安定化二氧化鋯(3.0-YSZ)的無添加試料(試料1B)，在本發明所規定範圍內混合安定化二氧化鋯(3.0-YSZ)的所有試料(試料12B~20B)均係MTTF有增加。又，相對於添加同莫耳二氧化鋯( $ZrO_2$ )的試料(試料2B~10B)，亦是在本發明所規定範圍內混合安定化二氧化鋯(3.0-YSZ)的所有試料(試料12B~20B)均係MTTF獲提高。

再者，內部電極的連續性係試料12B~18B呈90%以上，試料19B~20B呈80~90%。

另一方面，安定化二氧化鋯(3.0-YSZ)的混合超過本發明所規定範圍之試料(試料21B)，MTTF較低於有混合二氧化鋯( $ZrO_2$ )的試料(試料11B)，且內部電極的連續性未滿80%。

由上述得知，相對於球狀鎳粉末100g，藉由混合安定化二氧化鋯(3.0-YSZ) $0.05 \times 10^{-2} \sim 2.20 \times 10^{-2}$ 莫耳，相較於無添加、以及添加二氧化鋯( $ZrO_2$ )的情況下，可提升高溫負載壽命，又若在 $0.05 \times 10^{-2} \sim 1.40 \times 10^{-2}$ 莫耳範圍內，便可在不致損及內部電極的連續性情況下，更加提升高負載壽命。

### 【0083】

(實施例3)

<Ni糊膏及積層陶瓷電容器之製造>

(Ni糊膏脂之調製)

依相對於平均粒徑 $0.3 \mu m$ 的球狀鎳粉末100.0g成為 $0.80 \times 10^{-2}$ 莫耳比例，準備經依表6所示含量(X莫耳%)的氧化釷( $Y_2O_3$ )安定化之安定化

二氧化鋯(X-YSZ)粉末，更依成為共通材料粉末的平均粒徑 $0.05\mu\text{m}$ 之 $\text{BaTiO}_3$ 粉末 $10.0\text{g}$ 、乙基纖維素(黏結樹脂) $6.0\text{g}$ 、界面活性劑 $2.0\text{g}$ 、可塑劑 $1.0\text{g}$ 、及二氫萘品醇醋酸酯(有機溶劑) $100.0\text{g}$ 的比例進行混合，使用三輥研磨機施行混練而製作Ni糊膏。

### 【0084】

(積層陶瓷電容器之製造)

除使用上述Ni糊膏之外，其餘均與實施例2同樣。

依此步驟對上述所有Ni糊膏均實施，而獲得表6的試料22B~28B。

### 【0085】

<特性評價>

除使用上述所獲得試料之外，其餘均依照與實施例2同樣地實施。結果合併記於表6。

【0086】 不改變安定化二氧化鋯(X-YSZ)含量、僅改變安定化劑含量情況的MTTF(試料16B、22B~28B)，相對於二氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )與安定化二氧化鋯(YSZ)均無添加情況的MTTF(試料1B)之比[即， $\text{MTTF(X-YSZ)}/\text{MTTF(無添加)}$ ]，如圖5中的黑點(縱軸左側)所示。

再者，相對於經添加同量二氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )的MTTF(試料6B)，同樣添加安定化二氧化鋯(X-YSZ)的MTTF(試料16B、22B~28B)之比[即， $\text{MTTF(X-YSZ)}/\text{MTTF(ZrO}_2)$ ]，如圖5中的方形點(縱軸右側)所示。

【0087】 [表6]

試料編號	X-YSZ 中之 $Y_2O_3$ 含有莫耳% <sup>1)</sup>	MTTF(X-YSZ)/MTTF (無添加) <sup>2)</sup>	MTTF(X-YSZ)/MTTF ( $ZrO_2$ ) <sup>3)</sup>	膜之連續性
1B*	—	1.00	—	◎
6B*	—	—	1.00	◎
16B	X=3.0	1.81	1.29	◎
22B	X=6.0	1.99	1.42	◎
23B	X=10.0	2.16	1.54	◎
24B	X=15.0	2.24	1.60	◎
25B	X=20.0	2.20	1.57	◎
26B	X=30.0	1.93	1.38	◎
27B	X=40.0	1.49	1.06	◎
28B*	X=50.0	0.81	0.58	◎

1)X係指安定化二氧化鋯(YSZ)中的 $Y_2O_3$ 含有莫耳%。

2)各試料的MTTF相對於試料1B(無添加)的MTTF之比(各試料的MTTF/試料1B的MTTF)

3)各試料的MTTF相對於經添加同莫耳 $ZrO_2$ 的試料6B之比(各試料的MTTF/試料6B的MTTF)

【0088】 如表6與圖5所示，安定化二氧化鋯(YSZ)中的安定化劑( $Y_2O_3$ )含量與電極膜連續性之間並沒有發現關聯性。但，若安定化劑( $Y_2O_3$ )含量達50.0莫耳%以上，相對於添加二氧化鋯( $ZrO_2$ )的比較例(試料6B)以及無添加的比較例(試料1B)之下，MTTF較低。所以，本發明的安定化二氧化鋯(YSZ)中，若安定化劑( $Y_2O_3$ )含量在超過0.0莫耳%且45.0莫耳%以下的範圍內，便可獲得良好的結果，較佳係超過0.0莫耳%且40.0莫耳%以下的範圍內，更佳係8.0~25.0莫耳%的範圍。

## 【0089】

(實施例4)

< Ni糊膏及積層陶瓷電容器之製造 >

## (Ni糊膏之調製)

依相對於平均粒徑 $0.3\mu\text{m}$ 的球狀鎳粉末 $100.0\text{g}$ ，成為 $0.80\times 10^{-2}$ 莫耳的比例，準備含有表7所示種類安定化劑 $10.0$ 莫耳%的安定化二氧化鋯(10.0-SZ)粉末，更依成為共通材料粉末的平均粒徑 $0.05\mu\text{m}$ 之 $\text{BaTiO}_3$ 粉末 $10.0\text{g}$ 、乙基纖維素(黏結樹脂) $6.0\text{g}$ 、界面活性劑 $2.0\text{g}$ 、可塑劑 $1.0\text{g}$ 、及二氫萘品醇醋酸酯(有機溶劑) $100.0\text{g}$ 的比例進行混合，使用三輓研磨機施行混練而製作Ni糊膏。

## 【0090】

## (積層陶瓷電容器之製造)

除使用上述Ni糊膏之外，其餘均依照與實施例2同樣。

依此步驟對上述所有Ni糊膏均實施，而獲得表7的試料29B~31B。

## 【0091】

## &lt;特性評價&gt;

除使用上述所獲得試料之外，其餘均依照實施例2同樣地實施。結果合併記於表7中。

## 【0092】 [表7]

試料編號	安定化劑種類	MTTF(10.0-SZ)/MTTF (無添加) <sup>1)</sup>	MTTF(10.0-SZ)/MTTF ( $\text{ZrO}_2$ ) <sup>2)</sup>	膜之連續性
1B*	—	1.00	—	◎
6B*	—	—	1.00	◎
23B	$\text{Y}_2\text{O}_3$	2.16	1.54	◎
29B	$\text{GaO}$	2.10	1.50	◎
30B	$\text{MgO}$	2.11	1.51	◎
31B	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	2.20	1.57	◎

1)各試料的MTTF相對於試料1B(無添加)的MTTF之比(各試料的MTTF/試料1B的MTTF)

2)各試料的MTTF相對於經添加同莫耳 $ZrO_2$ 的試料6B之比(各試料的MTTF/試料6B的MTTF)

【0093】 由表7的結果得知，即使安定化劑係使用氧化鈣(CaO)、氧化鎂(MgO)、氧化釷( $Sc_2O_3$ )，仍可與氧化釷( $Y_2O_3$ )同樣，在不致使內部電極膜連續性降低情況下，提升高溫負載壽命。

【0094】

<<(D4)含Al添加劑>>

(實施例5)

<Ni糊膏及積層陶瓷電容器之製造>

依相對於平均粒徑 $0.3\mu m$ 的球狀鎳粉末 $100.0g$ ，成為表8所示質量份比例的 $Al_2O_3$ ，與依成為共通材料粉末的平均粒徑 $0.05\mu m$ 之 $BaTiO_3$ 粉末 $10.0g$ 、乙基纖維素(黏結樹脂) $6.0g$ 、界面活性劑 $2.0g$ 、可塑劑 $1.0g$ 、及二氫萘品醇醋酸酯(有機溶劑) $100.0g$ 的比例進行混合，使用三輥研磨機施行混練而製作Ni糊膏。

其次，在陶瓷胚片主成分的平均粒徑 $0.2\mu m$ 之 $BaTiO_3$ 粉末中，添加聚乙烯丁醛系黏合劑、乙醇、以及調整電容器特性的添加劑，利用研磨介質分散機施行濕式混合，調製得陶瓷漿料。

將該陶瓷漿料利用模具式塗佈法施行薄片成形，而準備厚度 $5.5\mu m$ 的陶瓷胚片。

接著，在該陶瓷胚片上，將Ni糊膏印刷 $1.5mm \times 3.0mm$ 矩形圖案後，經乾燥而形成內部電極乾燥膜。內部電極乾燥膜的厚度係 $1.5\mu m$ 。將具內

部電極乾燥膜的陶瓷胚片依介電質有效層成為50層方式重疊，在90°C下施加1250kg/cm<sup>2</sup>壓力而施行壓黏與成形，獲得未煨燒的陶瓷積層體。

將該陶瓷積層體在由N<sub>2</sub>-0.1%H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O氣體構成的環境中，依700°C加熱，使黏合劑燃燒後，在1220°C下由氧分壓1×10<sup>-8</sup>atm的N<sub>2</sub>-0.1%H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O氣體所構成還原環境中，依5°C/min升溫速度升溫，於1220°C中保持2小時而使燒結緻密化，然後在冷卻階段於N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O氣體環境中，依1000°C施行3小時的再氧化處理，獲得積層陶瓷基體。

接著，在積層陶瓷基體的二端面，塗佈含有Cu粉末與BaO系玻璃料的外部電極形成用Cu糊膏，於N<sub>2</sub>環境中，依780°C溫度施行燒烙而形成外部電極，藉此製得積層陶瓷電容器。

依此步驟對上述所有Ni糊膏均實施，而獲得表8的試料。另外，表8中，試料編號有標註「\*」的試料係不符合本發明要件的比較例。

所獲得積層陶瓷電容器的外形尺寸係寬(W):1.6mm、長(L):3.2mm、厚度(T):0.7mm，內部電極層的厚度係1.2μm，介存於內部電極間的陶瓷介電質層厚度係4.0μm。又，介電質層每1層的對向電極面積係3.25mm<sup>2</sup>。

### 【0095】

#### <特性之評價>

針對依如上述製作的各積層陶瓷電容器(表8的試料)，依照以下所說明方法施行高溫負載測試，且施行內部電極層的連續性評價，以及觀察陶瓷介電質層與內部電極層的界面附近，確認到有形成Al濃度係從內部電極層朝陶瓷介電質層的方向提高，在碰到濃度高峰後便降低的擴散區域(擴散層)。

## (1) 高溫負載測試

從各試料分別取樣15個，依180℃、60V的條件施行高溫負載測試，將絕緣電阻直到降低一個數量級為止所需要的時間，設為各積層陶瓷電容器的失效時間。然後，將該失效時間施行韋伯描點，求取MTTF(平均失效時間)。MTTF的評價結果合併記於表8中，且分別整理如圖6所示。

## (2) 內部電極層之連續性評價

將各試料的各積層陶瓷電容器從內部電極層的正交面切斷，使用SEM(掃描式電子顯微鏡)進行觀察。觀察倍率係1000倍，從觀察視野中隨機挑選10條內部電極，計測電極所存在部分相對於全體長度的比例，並以此評價連續性。此處，連續性係達90%以上評為「◎」，80~90%評為「○」，未滿80%評為「×」，合併記於表8中。

【0096】 [表8]

試料編號	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量 (質量份) <sup>1)</sup>	MTTF比 <sup>2)</sup>	膜之連續性
1C*	無添加	1.00	◎
2C	0.20	1.18	◎
3C	0.40	1.38	◎
4C	0.60	1.53	◎
5C	0.80	1.68	◎
6C	1.00	1.88	◎
7C	1.20	2.11	◎
8C	1.40	2.36	◎
9C	1.60	2.65	◎
10C	1.80	2.80	◎
11C	2.00	2.89	◎
12C	2.50	3.00	○
13C	3.00	3.04	○
14C	4.00	2.77	○
15C	5.00	1.82	○
16C*	6.00	0.89	×

1)相對於球狀鎳粉末100質量份的質量份

2)各試料之MTFF相對於試料1C(無添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )之MTFF的比(各試料之MTFF/試料1C之MTTF)

【0097】 如表8所示，相對於沒有混合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的試料(試料編號1C)，依本發明所規定範圍混合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的所有試料(試料編號2C~15C)均呈MTTF增加。

再者，內部電極的連續性係試料編號2C~11C呈90%以上，試料編號12C~15C呈80~90%。

另一方面， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合超越本發明所規定範圍的試料(試料編號16C)，MTTF較低於沒有混合 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的試料(試料編號1C)，且內部電極的連續性未滿80%。

由以上得知，為提升高溫負載壽命，相對於球狀鎳粉末100質量份， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 最好混合0.10~5.50質量份，若在0.10~2.30質量份範圍內，便可在不致損及內部電極的連續性情況下，更加提升高負載壽命。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種積層陶瓷電容器中擴散區域之形成方法，其係在具備有：由複數陶瓷介電質層與含Ni之複數內部電極層交錯積層之陶瓷積層體；以及形成於上述陶瓷積層體的外表面之外部電極的積層陶瓷電容器之中，

於鄰接之上述內部電極層與上述陶瓷介電質層之界面及其附近，形成從Ta、Nb、Zr、及安定化劑中的金屬元素所構成群組中選擇之至少1種元素的擴散區域之方法，

至少具有製作形成上述陶瓷介電質層之陶瓷胚片、與形成上述內部電極層之內部電極糊膏膜交互重疊既定片數之積層體，並於還原性環境下依900~1400°C施行煅燒之步驟；

上述內部電極糊膏膜係使用含有(A)主要為Ni的導電性粉末、(B)黏結樹脂、(C)有機溶劑、及(D)添加劑之Ni糊膏而形成，

且，上述(D)添加劑為從下述所構成群組中選擇之至少1種：

(D1)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算0.025~0.80質量份範圍內之Ta的添加劑；

(D2)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算0.010~0.50質量份範圍內之Nb的添加劑；及

(D3)相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100g為 $0.05 \times 10^{-2}$ ~ $1.40 \times 10^{-2}$ 莫耳範圍內之經利用依8.0~25.0莫耳%範圍含有的安定化劑使二氧化鋯結晶構造安定化的安定化二氧化鋯(SZ)。

【請求項2】 如請求項1之積層陶瓷電容器中擴散區域之形成方法，其中，

上述界面及其附近，係從鄰接之上述內部電極層與上述陶瓷介電質層之界面，朝介電質層側距離陶瓷介電質層厚 $1/16$ 的區域起，至從該界面朝內部電極層側距離內部電極層厚 $1/2$ 的區域間之區域，

上述擴散區域中，上述Ta、Nb、Zr、及安定化劑中的金屬元素所構成群組中選擇之至少1種元素的濃度，係具有從上述內部電極層側朝向上述陶瓷介電質層側的方向提高，在碰到濃度高峰後便降低之濃度分佈。

【請求項3】 如請求項1或2之積層陶瓷電容器中擴散區域之形成方法，其中，上述安定化劑中的金屬元素係從Y、Ca、Mg及Sc中選擇之1種以上。

【請求項4】 一種積層陶瓷電容器，其具備：

陶瓷積層體，其係由複數陶瓷介電質層、與含Ni之複數內部電極層交錯積層；以及

外部電極，其係形成於上述陶瓷積層體的外表面；

且具有：於鄰接之上述內部電極層與上述陶瓷介電質層之界面及其附近，具有從Ta、Nb、Zr、及安定化劑中的金屬元素所構成群組中選擇之至少1種元素的擴散區域，該擴散區域係藉由請求項1之積層陶瓷電容器中擴散區域之形成方法所形成之擴散區域，

上述界面及其附近，係從鄰接之上述內部電極層與上述陶瓷介電質層之界面，朝介電質層側距離陶瓷介電質層厚 $1/16$ 的區域起，至從該界面朝內部電極層側距離內部電極層厚 $1/2$ 的區域間之區域，

上述擴散區域中，上述Ta、Nb、Zr、及安定化劑中的金屬元素所構成群組中選擇之至少1種元素的濃度，係具有從上述內部電極層側朝向上述陶瓷介電質層側的方向提高，在碰到濃度高峰後便降低之濃度分佈。

【請求項5】 如請求項4之積層陶瓷電容器，其中，上述安定化劑中的金屬元素係從Y、Ca、Mg及Sc中選擇之1種以上。

【請求項6】 一種Ni糊膏，係含有：

- (A) 主要為Ni的導電性粉末、
- (B) 黏結樹脂、
- (C) 有機溶劑、及
- (D) 添加劑；

上述(D)添加劑為從下述所構成群組中選擇之至少1種：

(D1) 相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $Ta_2O_5$ 換算0.025~0.80質量份範圍內之Ta的添加劑；

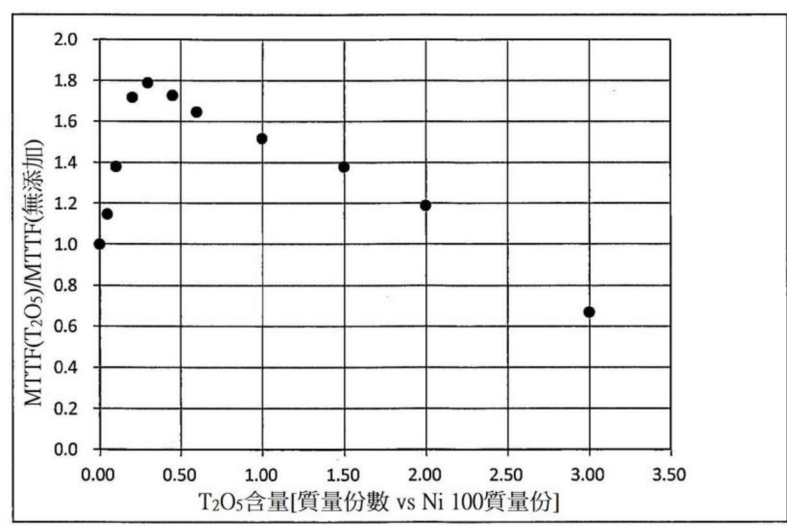
(D2) 相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100.0質量份，含有依 $Nb_2O_5$ 換算0.010~0.50質量份範圍內之Nb的添加劑；及

(D3) 二氧化鋯的結晶構造經利用8.0~25.0莫耳%之範圍內的安定化劑安定化，且相對於上述(A)主要為Ni的導電性粉末100g為 $0.05 \times 10^{-2}$ ~ $1.40 \times 10^{-2}$ 莫耳範圍內的安定化二氧化鋯(SZ)。

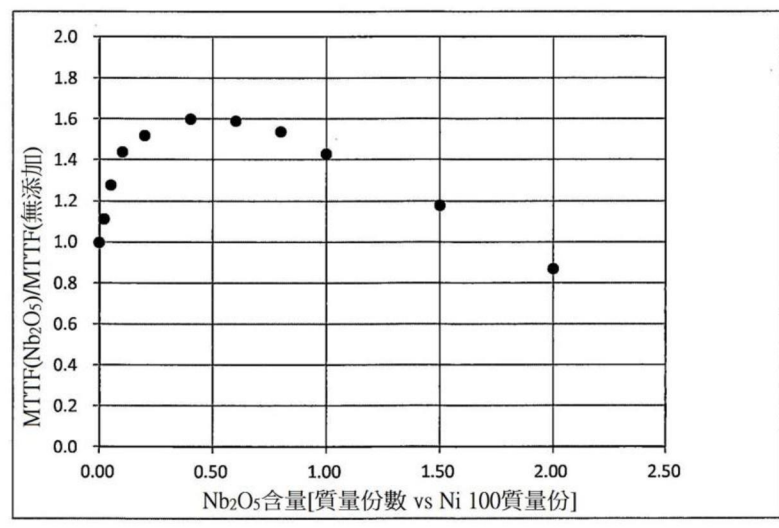
【請求項7】 如請求項6之Ni糊膏，其中，當含有上述(D3)安定化二氧化鋯(SZ)的情況，上述安定化劑係從 $Y_2O_3$ 、CaO、MgO及 $Sc_2O_3$ 中選擇之1種以上。

# 【發明圖式】

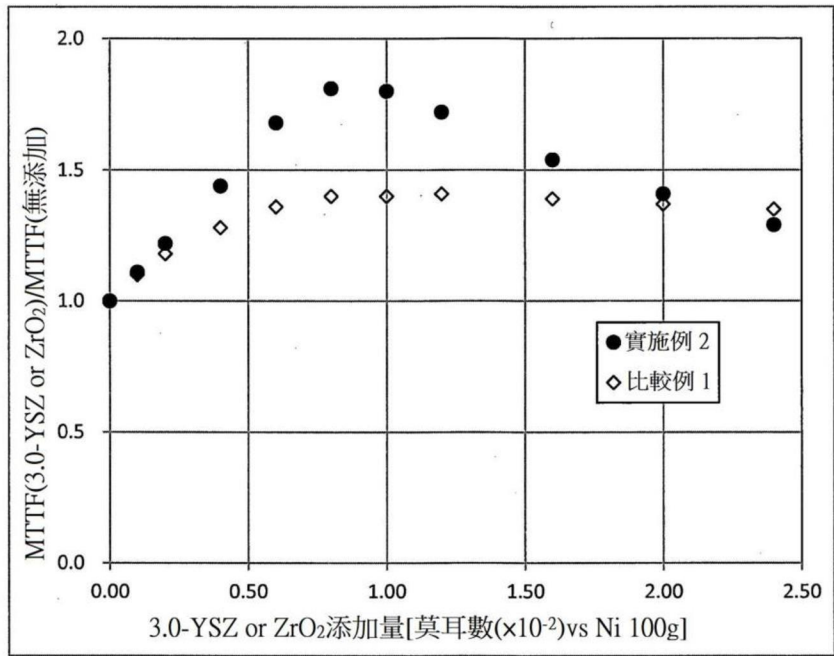
【圖1】



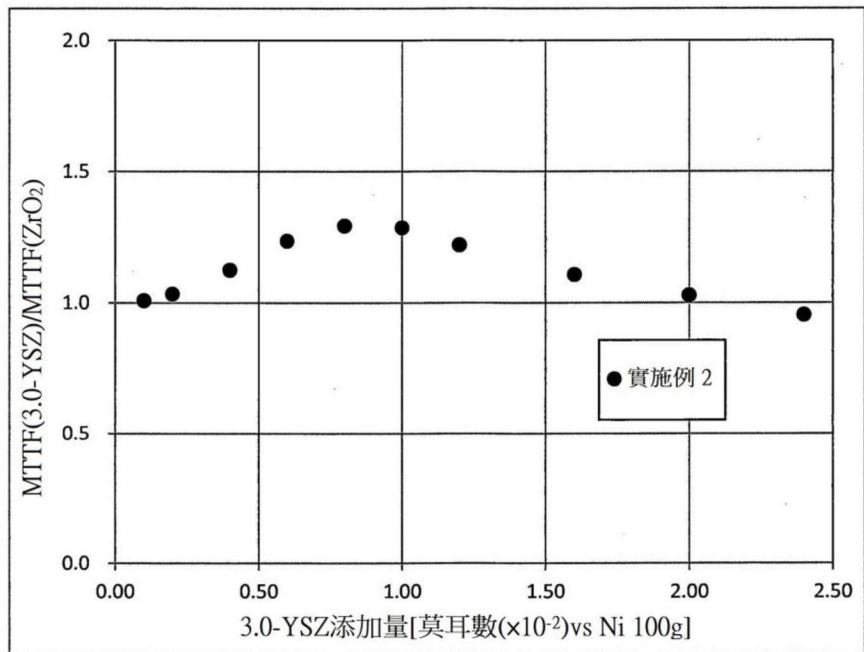
【圖2】



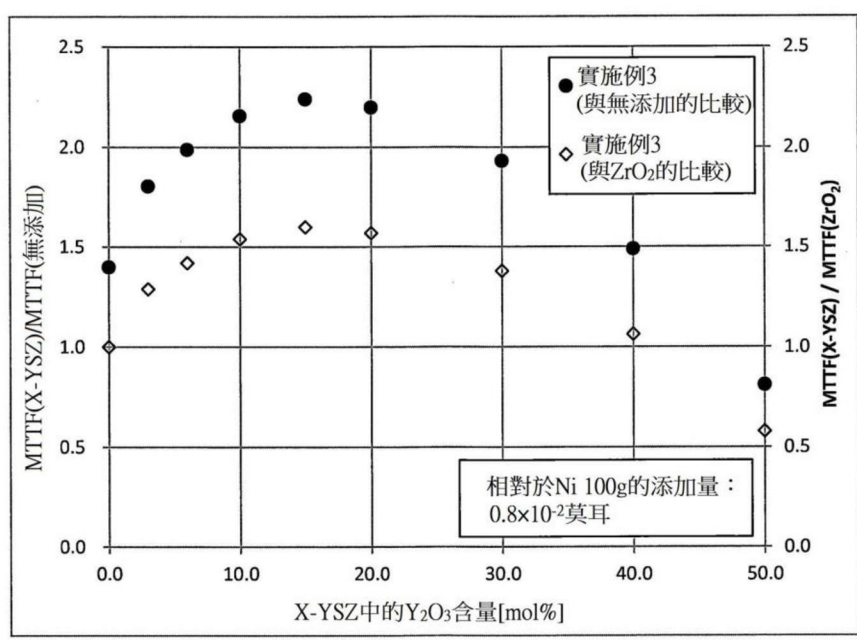
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】

