

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96108171

※ 申請日期： 96.3.9

※IPC 分類：H01G 4/30 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電子零件、介電體陶瓷器組合物以及其製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

TDK 股份有限公司/TDK CORPORATION

代表人：(中文/英文)

上釜健宏/TAKEHIRO KAMIGAMA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目 13 番 1 號

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 柳田美幸/MIYUKI YANAGIDA

2. 佐藤陽/AKIRA SATO

國 籍：(中文/英文)

1.~2. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2006/3/23、2006-081424

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於例如作為積層陶瓷電容器等的電子零件的介電體層等使用之介電體陶瓷器組合物及其製造方法，以及具有該介電體陶瓷器組合物作為介電體層之電子零件。

【先前技術】

電子零件之一例之積層陶瓷電容器，係例如，於既定的介電體陶瓷器組合物所構成之陶瓷胚片，印刷既定圖案的內部電極，將該等複數片交互重疊，之後將一體化而得之胚晶片，同時燒成而製造。積層陶瓷電容器的內部電極層，由於係藉由燒成與陶瓷介電體一體化，故需要選擇不會與陶瓷介電體反應之材料。因此，作為構成內部電極層之材料，在先前只能使用白金或鈀等高價的貴金屬。

但是，近年開發出可以使用鎳或銅等廉價的俾金屬之介電體陶瓷器組合物，實現了大幅的降低成分。

又，近年，伴隨著電子電路的高密度化而對電子零件的小型化的要求高，急速地進行積層陶瓷電容器的小型化、大容量化。為使積層陶瓷電容器小型、大容量化，一般採取將介電體層薄層化之方法，或增加含於介電體層之介電體陶瓷器組合物之相對介電常數之方法等。但是，使介電體層薄層化，則由於施加直流電壓時加於介電體層之電場會變強，有使相對介電常數的經時變化，即容量的經

時變化有顯著地變大之問題。

為改良在直流電場下的容量的經時變化，提案有作為含於介電體層之介電體粒子，使用具有小的平均結晶粒徑之介電體粒子之方法（例如，日本特開平 8-124785 號公報）。於該特開平 8-124785 號公報，揭示有一種介電體陶瓷器組合物，其係具有特定組合，介電體粒子之平均結晶粒徑為 0.45 微米以下。但是，已該文獻所述的介電體陶瓷器組合物，由於相對介電常數過低，難以對應小型化、大容量化。

又，本案申請人，在於日本特開 2005-29423 號公報，揭示一積層陶瓷電容器等之電子零件，其係將稀土類元素以 9 配位時之有效離子半徑之值，分為 2 個組，2 個組之中，使屬於一邊的組的元素的添加量，與屬於另一邊的組的元素的添加量，為特定的範圍內，進一步藉由使該等的添加量的比在於特定範圍，提升相對介電常數、及絕緣組抗 (IR) 之加速壽命。

但是，隨著電子零件的小型化急速地進行，關於積層陶瓷電容器，亦產生對應更加小型化，大容量化之需要。如上所述，作為對應積層陶瓷電容器的小型化、大容量化之方法，使用將介電體層薄層化之方法或提升相對介電常數之方法。在將介電體層薄層化時，要求使相對介電常數之經時變化或其他的特性（靜電容量的溫度特性、IR 加速壽命等），與薄層化前同等或其以上。因此，為對應積層陶瓷電容器的小型化、大容量化，要求邊維持諸特性（相對介

電常數的經時變化、靜電容量的溫度特性、IR 加速壽命等) 使介電體層更佳薄層化，且提升相對介電常數。但是，在日本特開 2005-29423 號公報的具體的實施例，1 層的介電體層的厚度為 3.5 微米，進一步薄層化時(例如 1.5 微米)，有介電常數降低，或靜電容量的溫度特性惡化之情形。因此，要求即使將介電體層更佳薄層化時，保持良好的靜電容量的溫度特性、IR 加速壽命等的特性，而提升介電常數。

【發明內容】

本發明係有鑒於如此之實狀完成者，其目的係在於提供一種介電體陶瓷器組合物及其製造方法，其係即使將介電體層薄層化時，可得高相對介電常數與良好的靜電容量之溫度特性，提升可靠度。又，本發明之目的亦在於提供一種積層陶瓷電容器等的電子零件，其具有以該介電體陶瓷器組合物所構成之介電體層之積層陶瓷電容器等的電子零件。

本發明者們，發現藉由將稀土類元素以 9 配位時之有效離子半徑分為 2 個組，將選自由 2 個組之任一方或雙方之元素之氧化物之添加方法為既定者，即使將介電體層薄層化時，可實現高的相對介電常數，與良好的靜電容量之溫度特性，並且亦可使 IR 加速壽命等其他特性良好。又，本發明者們，發現藉由在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中，上述 2 個組之中，使屬於一邊的組之元素之莫耳數，與屬於另一邊的組之元素之莫耳數之比在於特定範

圍內，可使上述效果更大，而達至完成本發明。

即，關於本發明之介電體陶瓷器組合物之製造方法，上述介電體陶瓷器組合物含有：

主成分，其包含 BaTiO_3 ；

第 4 副成分，其包含 R1 之氧化物（其中， R1 係選自由 9 配位時之有效離子半徑未滿 108 皮米之稀土類元素所組成之第 1 元素群之至少 1 種）；

第 5 副成分，其包含 R2 之氧化物（其中， R2 係選自由 9 配位時之有效離子半徑為 108~113 皮米之稀土類元素組成之第 2 元素群之至少 1 種），

上述製造方法具有：

使上述主成分原料，與將含於上述介電體陶瓷組合物之第 4 及或第 5 副成分的原料的一部分事先反應，得到已反應原料之步驟；及

對上述已反應原料，添加將含於上述介電體陶瓷組合物之剩下的第 4 及/或第 5 副成分之原料之步驟，

在於最終所得之上述介電體陶瓷器組合物中的 R1 之莫耳數 M1 與 R2 之莫耳數 M2 之比 ($\text{M1}/\text{M2}$)，為 $4 < \text{M1}/\text{M2} \leq 100$ 。

於本發明，將稀土類元素分依照 9 配位時的有效離子半徑分為 R1 與 R2 ，將包含 R1 的氧化物之副成分為作為第 4 副成分，將包含 R2 的氧化物之副成分為作為第 5 副成分。然後，藉由使上述主成分的原料，與上述第 4 副成分的原料的一部分或/及上述第 5 副成分的原料的一部分，預先反

應，至少可得於上述主成份的粒子之內部存在上述第 4 副成分及/或上述第 5 副成分之已反應原料。

再者，於本發明，於所得上述已反應原料，只要至少，有第 4 副成分及/或第 5 副成分存在於主成分粒子之內部即可。即，例如，在於主成分的粒子內部，偏在有第 4 副成分及/或第 5 副成分亦可，亦可均勻地存在，或，其含有比例漸漸地變化之態樣亦可。

之後，對所得上述已反應原料添加將含於介電體陶瓷器組合物之剩下的上述第 4 副成分及第 5 副成分，使在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的上述第 4 副成分之 $R1$ 之莫耳數 $M1$ 對上述第 5 副成分之 $R2$ 之莫耳數 $M2$ 之比 ($M1/M2$) 為上述範圍內。

藉由如上所述，可提升相對介電常數，使靜電容量的溫度特性良好，結果，即使將介電體層薄層化時，亦可提升可靠度。

於本發明，最好是，使上述主成分的原料，將上述第 4 副成分的原料的一部分及/或上述第 5 副成分的原料的一部分，預先固溶。藉由使之如此，可使上述第 4 副成分及/或上述第 5 副成分均勻地固溶於上述主成分，而可更佳提升上述特性。

於本發明，所謂反應，係以包含固溶、塗層等的概念使用，包含作出使第 4 副成分及/或第 5 副成分存在於主成分的內部之狀態之方法。

於本發明，在於最終所得之上述介電體陶瓷器組合物

中的上述第 4 副成分的含量，對上述主成分 100 莫耳，以 R1 換算，以 0~10 莫耳為佳。(但不包含 0)。作為上述第 4 副成分的含量的下限值，以 R1 換算，以 0.1 莫耳以上更佳，進一步以 0.2 莫耳以上為佳。又，作為上述第 4 副成分之含量之上限值，以 R1 換算，以 6 莫耳以下更佳，進一步以 5 莫耳以下為佳。

又，在於最終所得之上述介電體陶瓷器組合物中的上述第 5 副成分的含量，對上述主成分 100 莫耳，以 R2 換算，以 0~2 莫耳(但不包含 0)為佳，以 0~1 莫耳(但不包含 0)更佳。

於本發明，藉由使含於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的上述第 4 副成分及第 5 副成分的含量在上述範圍內，可使相對介電常數，與靜電容量的溫度特性並存，可使 IR 加速壽命更佳良好。若第 4 副成分的含量過少，則無法得到靜電容量的溫度特性之改善效果，另一方面，第 5 副成分的含量過多，則燒結性有惡化之傾向。又，若第 5 副成分的含量過少，則無法得到 IR 及 IR 加速壽命之改善效果，另一方面，第 4 副成分的含量過多，則靜電容量的溫度特性有惡化之傾向。

於本發明，與上述主成分的原料預先反應之上述第 4 副成分及/或上述第 5 副成分，對上述主成分 100 莫耳，以 R1 及/或 R2 換算，以 0~0.5 莫耳(但不包含 0 及 0.5)為佳。以 0~0.4 莫耳(但不包含 0)更佳。

與上述主成分的原料預先反應之上述第 4 副成分及/

或上述第 5 副成分之原料量過多，則燒成後所得之燒結體之結晶粒徑變的過大，有使靜電容量的溫度特性惡化，或降低 IR 加速壽命之傾向。

於本發明，最好是使構成上述第 1 元素群之稀土類元素之 9 配位時之有效離子半徑為 r_1 ，使構成上述第 2 元素群之稀土類元素之 9 配位時之有效離子半徑為 r_2 時， r_1 與 r_2 之比(r_2/r_1)，以滿足 $1.007 < r_2/r_1 < 1.06$ 地，構成上述第 1 元素群及上述第 2 元素群。

於本發明，最好是上述 R1 為選自由 Y、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 之至少 1 種。

於本發明，最好是上述 R2 為選自由 Dy、Tb、Gd 及 Eu 之至少 1 種。

藉由使 R1 及 R2 之 9 配位時之有效離子半徑之比為上述範圍內，使 R1 及 R2 為上述構成，可使本發明之效果更大。

再者，記載於本說明書之有效離子半徑，係根據文獻「R. D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976)」之值。

於本發明，最好是上述介電體陶瓷器組合物，進一步包含：

第 1 副成分，其包含選自由 MgO、CaO、BaO 及 SrO 之至少 1 種；

第 2 副成分，其主要含有 SiO_2 ，且包含選自由 M0(其中，M 為選自由 Mg、Ca、Ba 及 Sr 之至少 1 種)、 Li_2O 及 B_2O_3

之至少 1 種；及

第 3 副成分，其包含選自由 V_2O_5 、 MoO_3 、及 WO_3 之至少 1 種，

使各副成分對上述主成分 100 莫耳之比例為：

第 1 副成分：0.1~5 莫耳

第 2 副成分：0.1~12 莫耳

第 3 副成分：0~0.3 莫耳(但，不含 0)。

於本發明，最好是上述介電體陶瓷器組合物，進一步包含：第 6 副成分，其包含 MnO 及/或 Cr_2O_3 ，第 6 副成分對上述主成分 100 莫耳之比例為 0.05~1.0 莫耳。

於本發明，藉由與上述第 4 副成分與第 5 副成分，一起含有上述第 1~第 3 副成分(進一步含有第 6 副成分更佳)，可提升靜電容量的溫度特性，特別是，可滿足 EIA 規格之 X7R 特性($-55\sim 125^\circ\text{C}$ ， $\Delta C=\pm 15\%$ 以內)。再者，關於上述第 1~第 3、第 6 副成分之添加時期，並無特別限定，上述第 1~第 3、第 6 副成分，添加於上述主成分的原料與上述第 4 副成分之原料之一部分及/或上述第 5 副成分之原料之一部分，預先反應後之已反應原料為佳。

於本發明，作為上述主成分之原料，使用平均粒徑以 0.05~0.5 微米為佳，以 0.1~0.4 微米之原料更佳。藉由使用平均粒徑在於上述範圍內之主成分之原料，可將燒結後的介電體粒子之平均結晶粒徑，細微化為較佳的 0.1~0.3 微米，故可降低相對介電常數的經時變化。

關於本發明之介電體陶瓷器組合物，係以上述任一所

述的方法製造者。

關於本發明之電子零件，其具有以上述所述的介電體陶瓷器組合物構成之介電體層。作為電子零件，並無特別限定，可例示積層陶瓷電容器、壓電元件、晶片電感器、晶片壓敏電阻器、晶片熱敏電阻器、晶片電阻、其他的表面構裝(SMD)晶片型電子零件。

根據本發明，將稀土類元素分依照 9 配位時的有效離子半徑分為 R1 與 R2，將包含 R1 的氧化物之副成分為作為第 4 副成分，將包含 R2 的氧化物之副成分為作為第 5 副成分。然後，藉由使上述主成分的原料，與上述第 4 副成分的原料的一部分及/或上述第 5 副成分的原料的一部分，預先反應。之後，對已反應原料添加剩下的上述第 4 副成分及第 5 副成分，使在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的上述地 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1 對上述第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比($M1/M2$)為上述範圍內。藉此，可提供可使高相對介電常數與良好的靜電容量的溫度特性並存，且其他特性(介電損失、CR 積、IR 及 IR 加速壽命)亦良好的介電體陶瓷器組合物及其製造方法。

【實施方式】

以下，根據圖面所示實施形態說明本發明。

圖 1 係表示關於本發明之一實施形態之積層陶瓷電容器之剖面圖。

積層陶瓷電容器 1

如圖 1 所示，關於本發明之一實施形態之積層陶瓷電容器 1，具有介電體層 2 與內部電極層 3 交互積層而構成之電容器元件本體 10。於該電容器元件本體 10 之兩端部，形成有於元件本體 10 之內部交互配置之內部電極層 3 分別導通之一對外部電極 4。電容器元件本體 10 之形狀並無特別限制，通常為長方體狀。又，其尺寸亦並無特別限制，按照用途作成適當尺寸即可。

內部電極層 3，各端面向電容器元件本體 10 之對向之 2 端部的表面交互露出地積層。一對外部電極 4，係形成於電容器元件本體 10 之兩端部，連接交互配置之內部電極層 3 之露出端面，構成電容器電路。

介電體層 2

介電體層 2，含有以下所示介電體陶瓷器組合物。

於本實施形態，上述介電體陶瓷器組合物，含有：主成分，其包含以組合式 Ba_mTiO_{2+m} 表示，上述組合式中的 m 為 $0.990 < m < 1.010$ ，Ba 與 Ti 之比為 $0.990 < Ba/Ti < 1.010$ 之鈦酸鋇；第 4 副成分，其包含 R1 之氧化物（其中，R1 係選自由 9 配位時之有效離子半徑未滿 108 皮米之稀土類元素所組成之第 1 元素群之至少 1 種）；第 5 副成分，其包含 R2 之氧化物（其中，R2 係選自由 9 配位時之有效離子半徑為 108~113 皮米之稀土類元素組成之第 2 元素群之至少 1 種）；及其他的副成分。

第 4 副成分，係含有 R1 之氧化物之副成分。R1 係選自由第 1 元素群之至少 1 種，於第 1 元素群，包含；Y(107.5

皮米)、Ho(107.2 皮米)、Er(106.2 皮米)、Tm(105.2 皮米)、Yb(104.2 皮米)及 Lu(103.2 皮米)。該等之中，以 Y、Yb、Er 為佳，以 Y、Yb 更佳。

第 4 副成分，具有使靜電容量的溫度特性平坦化之效果。第 4 副成分之含量，以 R1 換算，以 0~10 莫耳(但不包含 0)為佳。作為含量的下限值，以 R1 換算，以 0.1 莫耳以上更佳，進一步以 0.2 莫耳以上為佳。又，作為含量之上限值，以 R1 換算，以 6 莫耳以下更佳，進一步以 5 莫耳以下為佳。含量過少，則無法得到第 4 副成分的添加效果，靜電容量的溫度特性會變差。另一方面，含量過多，則有燒結性惡化之傾向。

第 5 副成分，係含有 R2 之氧化物之副成分。R2 係選自由第 2 元素群之至少 1 種，於第 2 元素群，包含；Dy(108.3 皮米)、Tb(109.5 皮米)、Gd(110.7 皮米)、及 Eu(112 皮米)。該等之中，以 Tb、Gd、Eu 為佳，以 Tb、Gd 更佳。

第 5 副成分，有改善 IR 及 IR 加速壽命之效果。第 5 副成分之含量，以 R2 換算，以 0~2 莫耳(但不包含 0)為佳，以 0~1 莫耳(但不包含 0)更佳，進一步以 0~0.5 莫耳為佳(但不包含 0)。含量過少，則無法得到 IR 及 IR 壽命之改善效果，另一方面，含量過多，則有使容量溫度特性惡化之傾向。再者，如後所詳述，在於本實施形態之製造方法，採用使上述第 4 副成分之原料的一部分及/或上述第 5 副成分之原料的一部分，預先與主成分原料反應之步驟。

於本實施形態，在於第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1 對在‘第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比($M1/M2$)為 $4 < M1/M2 \leq 100$ ，以 $4 < M1/M2 \leq 80$ 更佳，進一步以 $4 < M1/M2 \leq 40$ 為佳。

於本實施形態，使構成上述第 1 元素群之稀土類元素之 9 配位時之有效離子半徑為 $r1$ ，使構成上述第 2 元素群之稀土類元素之 9 配位時之有效離子半徑為 $r2$ 時， $r1$ 與 $r2$ 之比($r2/r1$)，以滿足 $1.007 < r2/r1 < 1.06$ 地，構成上述第 1 元素群及上述第 2 元素群為佳。例如，作為較佳的組合，可舉 Y(R1)及 Gd(R2)之組合。

於本實施形態，作為包含上述 R1 之氧化物之第 4 副成分及包含上述 R2 之氧化物之第 5 副成分以外之副成分，進一步含有以下第 1~第 3、第 6 副成分為佳。

即，進一步包含：第 1 副成分，其包含選自由 MgO、CaO、BaO 及 SrO 之至少 1 種；第 2 副成分，其主要含有 SiO_2 ，且包含選自由 MO(其中，M 為選自由 Mg、Ca、Ba 及 Sr 之至少 1 種)、 Li_2O 及 B_2O_3 之至少 1 種；第 3 副成分，其包含選自由 V_2O_5 、 MoO_3 、及 WO_3 之至少 1 種；及第 6 副成分，其包含 MnO 及/或 Cr_2O_3 為佳。

上述各副成分對上述主成分之比例，以各氧化物換算，對上述主成分 100 莫耳為：

第 1 副成分：0.1~5 莫耳、

第 2 副成分：0.1~12 莫耳、

第 3 副成分：0~0.3 莫耳(但，不含 0)、

第 6 副成分：0.05~1.0 莫耳，較佳的是

第 1 副成分：0.2~4 莫耳、

第 2 副成分：0.5~6 莫耳、

第 3 副成分：0~0.25 莫耳(但，不含 0)、

第 6 副成分：0.05~0.4 莫耳。

於本實施形態，藉由於介電體陶瓷器組合物，於含有 R1 之氧化物之第 4 副成分與含有 R2 之氧化物之第 5 副成分以外，含有上述第 1~第 3、第 6 副成分，可提升靜電容量的溫度特性，最好是可滿足 EIA 規格之 X7R 特性 ($-55\sim 125^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta C=\pm 15\%$ 以內)。

再者，於本說明書，構成主成分及各副成分之各氧化物係以化學計量學組合表示，各氧化物之氧化狀態，係可由化學計量學組合偏離者。惟，各副成分之上述比例，係由含於構成各副成分之氧化物之金屬量換算成上述化學計量學組合之氧化物。

上述各副成份的含量的限定理由如下。

第 1 副成分(MgO、CaO、BaO 及 SrO)的含量過少，則靜電容量的溫度變化率會變大。另一方面，含量過多，則燒結性會惡化，並且 IR 加速壽命有惡化之傾向。再者，於第 1 副成分中的各氧化物的構成比例為任意。

第 2 副成分，含有 SiO_2 作為主成分，且包含選自由 MO(其中，M 為選自由 Mg、Ca、Ba 及 Sr 之至少 1 種)、 Li_2O 及 B_2O_3 之至少 1 種。該第 2 副成分，主要作為燒結助劑作用。MO(其中，M 為選自由 Mg、Ca、Ba 及 Sr 之至少 1 種)，雖然亦含於第 1 副成分，藉由以與 SiO_2 之複合氧化物，作

成以組合式 M_xSiO_{2+x} 表示之化合物，可使熔點低。然後，由於可使熔點低，可提升對主成分之反應性。再者，作為上述 MO，例如，使用 BaO 及 CaO 時，上述複合氧化物，以組合式 $(Ba、Ca)_xSiO_{2+x}$ 表示之化合物為佳。於組合式 $(Ba、Ca)_xSiO_{2+x}$ 之 x ，以 0.8~1.2 為佳，以 0.9~1.1 更佳。 x 過小，即 SiO_2 過多，則會與主成份的 $BaTiO_3$ 反應使介電體特性惡化。另一方面， x 過大，則熔點變高會使燒結性惡化而不佳。

第 3 副成分 (V_2O_5 、 MoO_3 、及 WO_3)，有使居禮溫度以上之靜電容量之溫度特性平坦化之效果，及提升 IR 加速壽命之效果。第 3 副成分的含量過少，則如此之效果會不充分。另一方面，含量過多，則 IR 會顯著地降低。再者，於第 3 副成分中的各氧化物的構成比例為任意。

第 6 副成分 (MnO 及 / 或 Cr_2O_3)，會將居禮溫度向高溫側位移之外，具有使靜電容量之溫度特性平坦化、提升絕緣電阻 (IR)、提升崩潰電壓、降低燒成溫度等之效果。

含於介電體陶瓷器組合物之介電體粒子之平均結晶粒徑，並無特別限定，最好是 0.1~0.3 微米。平均結晶粒徑過小，則相對介電常數有降低之傾向，過大，則相對介電常數的經時變化有變大之傾向。介電體粒子之平均結晶粒徑，例如，可藉由介電體粒子之 SEM 像，假定介電體粒子之形狀為球測定平均粒徑之編碼法測定。

介電體層 2 之厚度，並無特別限定，一層以 10 微米以下為佳，以 6 微米以下更佳，進一步以 4.5 微米以下為佳。

厚度的下限，並無特別限定，例如為 0.5 微米程度。

介電體層 2 的積層數，並無特別限定，以 20 以上為佳，以 50 以上更佳，以 100 以上特別佳。積層數之上限，並無特別限定，例如為 2000 程度。

內部電極層 3

含於內部電極層 3 之導電材並無特別限定，由於介電體層 2 之構成材料具有耐還原性，故可使用相對較廉價的俾金屬。作為導電材使用之俾金屬，以 Ni 或 Ni 合金為佳。作為 Ni 合金，以選自由 Mn、Cr、Co 及 Al 之 1 種以上的元素與 Ni 之合金為佳，合金中的 Ni 含量以 95 重量%以上為佳。再者，Ni 或 Ni 合金中，亦可含有 P 等各種微量成分 0.1 重量%程度以下亦可。內部電極層 3 之厚度只要按照用途等適宜決定即可，通常，以 0.1~3 微米，特別是以 0.2~2.0 微米程度為佳。

外部電極 4

含於外部電極 4 之導電材並無特別限定，於本發明可使用廉價的 Ni、Cu 或該等之合金。外部電極 4 之厚度只要按照用途等適宜決定即可，通常，以 10~50 微米程度為佳。

積層陶瓷電容器之製造方法

本發明之積層陶瓷電容器，係與先前之積層陶瓷電容器同樣地，藉由使用糊料之通常的印刷法或薄片法製作胚晶片，將此燒成後，印刷或塗佈外部電極燒成而製造。以下，具體說明製造方法。

首先，調製含於介電體層用糊料之介電體陶瓷組合物

粉末。

於本實施形態，上述介電體陶瓷組合物粉末之調製，如下進行。首先，將上述主成分之原料，及上述第 4 副成分之原料之一部分及/或上述第 5 副成分之原料之一部分(將構成介電體陶瓷組合物之第 4 副成分及第 5 副成分之中，相當於一部分之原料)，預先反應，最好使之固溶，得到已反應原料(副成分之前添加步驟)。接著，對該已反應原料，添加剩下的第 4 及/或第 5 副成分之原料(將含於介電體陶瓷組合物之第 4 副成分及第 5 副成分之中，剩下的原料)，及上述第 1~第 3、第 6 副成分之原料(副成分之後添加步驟)。之後，藉由預燒，調製介電體陶瓷器組合物粉末。

作為上述主成分之原料，可使用上述 $\text{Ba}_m\text{TiO}_{2+m}$ 之粉末，或藉由燒成會成為 $\text{Ba}_m\text{TiO}_{2+m}$ 之化合物之粉末，主成分之原料之平均粒徑，以 0.05~0.5 微米為佳，以 0.1~0.4 微米更佳。主成份的原料的平均粒徑過大，則燒結後的介電體粒子之平均結晶粒徑會變的過大，有使溫度特性惡化，或降低絕緣電阻(IR)之傾向。另一方面，平均粒徑過小，則 R1 及/或 R2 之氧化物對主成分原料之固溶有變的不均勻的傾向。再者，於本實施形態，平均粒徑，係指體積基準累積 50%徑(D50 徑)，可藉由利用雷射繞射法等光散射之方法測定。

作為與上述主成分原料，預先反應之副成分之原料，可使用上述 R1 或 R2 之氧化物，或藉由燒成會成為 R1 或

R2 之氧化物之各種化合物。例如，亦可使 R1 之氧化物之一部分預先反應，以可使 R2 之氧化物之一部分預先反應，又可使 R1 之氧化物之一部分及 R2 之氧化物之一部分預先反應。作為 R1 或 R2 之氧化物，或藉由燒成會成為 R1 或 R2 之氧化物之各種化合物，可使用平均粒徑為 0.01~0.1 微米程度之粉末狀的原料，或者以下例示之溶膠狀的原料等。

作為溶膠狀的原料，並無特別限制，可舉例如，氫氧化物溶膠或氧化物溶膠。又，溶膠狀的原料的溶膠粒徑，通常為 1~100 奈米程度，作為溶劑，可例示：水；或者甲醇或乙醇等的醇類；二甲苯或甲苯等的芳香族溶劑；甲乙酮等酮類等的有機系溶劑。

上述藉由燒成會成為 R1 或 R2 之氧化物之化合物，並無特別限定，可例示 R1 或 R2 之烷氧化物；R1 或 R2 之無機酸鹽等。作為 R1 或 R2 之烷氧化物，並無特別限定，可舉例如， CH_3OM 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OM}$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OM}$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OM}$ (M 為，R1 或 R2) 等。又，作為 R1 或 R2 之無機酸鹽，並無特別限定，可舉例如，氯化物、硝酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽等。

與主成份的原料預先反應之第 4 副成分及/或第 5 副成分之原料，對上述主成分 100 莫耳，以 R1 及/或 R2 換算，以 0~0.5 莫耳(但不包含 0 及 0.5)為佳，以 0~0.4 莫耳更佳，進一步以 0~0.25 莫耳為佳。

與主成份的原料預先反應之第 4 副成分及/或第 5 副成分之原料之量過多，則燒成後所得之燒結體之結晶粒徑變

的過大，有使靜電容量的溫度特性惡化，或降低 IR 之傾向。

作為使上述主成份的原料，與上述第 4 副成分及 / 或第 5 副成分之原料之一部分，預先反應得到已反應原料之方法，可舉：將主成份的原料與上述副成分之原料，使用溶劑等混合，使溶劑蒸發，預燒之方法，或對混合溶液加入沉澱劑等，使上述副成分析出於主成分上，預燒之方法等。再者，預燒時之溫度，以 500~700℃ 程度為佳。

接著，對所得已反應原料，加入剩下的第 4 副成分及第 5 副成分之原料（將構成介電體陶瓷組合物之第 4 副成分及第 5 副成分之中，剩下的原料），及上述第 1~第 3、第 6 副成分之原料，之後，混合，按照需要藉由預燒，得到介電體陶瓷器組合物粉末。作為剩下的第 4 副成分及第 5 副成分之原料、及上述第 1~第 3、第 6 副成分之原料，可使用上述氧化物或其混合物、複合氧化物，或藉由燒成會變成上述之氧化物或複合氧化物之各種化合物。

接著，使用所得介電體陶瓷器組合物粉末，製造介電體層用糊料。介電體層用糊料，可為混練介電體陶瓷器組合物粉末與有機載體之有機系塗料，亦可為水系塗料。

所謂有機載體，係將膠合劑溶解於有機溶劑中者。用於有機載體之膠合劑，並無特別限定，由乙基纖維素、聚乙烯醇縮丁醛等通常的各種膠合劑適宜選擇即可。又，使用之有機溶劑亦無特別限定，按照印刷法或薄片法等，利用之方法，松油醇、丁基卡必醇、丙銅、甲苯等各種有機溶劑適宜選擇即可。

又，使介電體層用糊料為水系塗料時，只要將於水溶解水溶性膠合劑或分散劑等之水系載體，與介電體原料混練即可。用於水系載體之水溶性膠合劑，並無特別限定，使用例如，聚乙烯醇、纖維素、水溶性丙烯酸樹脂等即可。

內部電極層用糊料，係將上述各種導電性金屬或合金所構成之導電材，或者於燒成後會成為上述導電材之各種氧化物、有機金屬化合物、樹脂酸鹽等，與上述有機載體混練調製。

外部電極用糊料，只要與上述內部電極層用糊料同樣地調製即可。

上述各糊料中的有機載體的含量，並無特別限定，通常的含量，例如，膠合劑以 1~5 重量%程度，溶劑以 10~50 重量%程度即可。又，於各糊料中，亦可按照需要含有選自由各種分散劑、可塑劑、介電體、絕緣體等之添加物。該等的總含量，以 10 重量%以下為佳。

使用印刷法時，將介電體層用糊料及內部電極層用糊料，積層印刷於 PET 等的基板上，裁切成既定形狀後，由基板剝離作成胚晶片。

又，使用薄片法時，使用介電體層用糊料形成胚片，於其上印刷內部電極層用糊料後，將該等積層為胚積層體，裁切成既定尺寸，作成胚晶片。

於燒成前，對胚晶片施以脫膠合劑處理。作為脫膠合劑條件，使升溫速度以 5~300℃/小時為佳，以 10~100℃/小時更佳，保持溫度以 180~400℃為佳，以 200~300℃更

佳，溫度保持時間以 0.5~24 小時為佳，以 5~20 小時更佳。
又，脫膠合劑之氣氛，以空氣中為佳。

接著，將施以脫膠合劑之胚晶片燒成。胚晶片之燒成時之氣氛，只要按照內部電極層用糊料中的導電材之種類適宜決定即可，作為導電材使用 Ni 或 Ni 合金等俾金屬時，燒成氣氛中的氧分壓，以 10^{-14} ~ 10^{-9} 大氣壓為佳。氧分壓未滿上述範圍，則內部電極層的導電材發生異常燒結，有斷裂之情形。或，氧分壓超過上述範圍，則有使內部電極層氧化之傾向。

又，燒成時之保持溫度，以 1000~1400℃ 為佳，以 1100~1350℃ 更佳。保持溫度未滿上述範圍，則緻密化不充分，超過上述範圍，則容易產生因內部電極層之異常燒結之電極斷裂，或因為內部電極層構成材料之擴散之容量溫度特性之惡化，介電體陶瓷器組合物之還原。

作為此外的燒成條件，升溫速度以 100~900℃/小時為佳，以 200~900℃/小時更佳，溫度保持時間以 0.5~8 小時為佳，以 1~3 小時更佳，冷卻速度以 50~500℃/小時為佳，以 200~300℃/小時更佳。又，燒成氣氛以還原性氣氛為佳，作為氣氛氣體，可使用例如將 N_2 與 H_2 之混合氣體加濕使用為佳。

於還原性氣氛中燒成時，對電容器元件本體施以退火為佳。退火，係為將介電體層再氧化之處理，藉此可使 IR 壽命顯著地變長，故可提升可靠度。

退火氣氛中的氧分壓，為 10^{-8} 大氣壓以上，特別是以

10^{-7} ~ 10^{-4} 大氣壓為佳。氧分壓未滿上述範圍，則難以使介電體層再氧化，超過上述範圍，則內部電極層有氧化之傾向。

退火時之保持溫度，為 1200°C 以下，特別是以 $500\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 為佳。保持溫度未滿上述範圍，則介電體層的氧化會變的不充分，故容易使 IR 低，或 IR 加速壽命變短。另一方面，保持溫度，超過上述範圍，則內部電極層不僅氧化而使容量降低，內部電極層與介電體素材反應，容易使容量溫度特性惡化，降低 IR，降低 IR 壽命。

作為此外之退火條件，升溫速度以 $100\sim 900^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 為佳， $200\sim 900^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 更佳，溫度保持溫度，以 $0.5\sim 12$ 小時為佳，以 $1\sim 10$ 小時更佳，冷卻速度以 $50\sim 600^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 為佳，以 $100\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 更佳。又，作為退火之氣氛氣體，例如使用加濕之 N_2 氣體為佳。

於上述脫膠合劑處理，燒成及退火，對 N_2 氣體或混合氣體等之加濕，只要使用例如加濕器即可。此時，水溫以 $5\sim 75^{\circ}\text{C}$ 程度為佳。

脫膠合劑處理、燒成及退火，可連續進行，以可獨立進行。

對如上述所得之電容器元件本體，例如藉由滾筒研磨或噴砂等施以端面延磨，塗佈或印刷外部電極用糊料，燒成，形成外部電極 4。外部電極用糊料之燒成條件，例如於加濕之 N_2 與 H_2 之混合氣體中以 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、 10 分鐘~ 1 小時程度為佳。然後，按照需要，於外部電極 4 表面，藉

由鍍敷等形成被覆層。

如此製造之本發明之積層陶瓷電容器，藉由焊接等構裝於印刷電路板上，使用於各種電子機器等。

以上，說明了關於本發明之實施形態，惟本發明，並非任何限定於上述實施形態者，在於不脫離本發明之要旨之範圍內可有各種改變。

例如，於上述實施形態，作為關於本發明之電子零件例示積層陶瓷電容器，惟作為關於本發明之電子零件，並非限定於積層陶瓷電容器，只要具有以上述組成之介電體陶瓷器組合物構成之介電體層者，可為任何。

實施例

以下，將本發明根據更詳細的實施例說明，惟本發明，並非限定於該等實施例。

實施例 1

首先，作為主成分之原料，準備平均粒徑 0.30 微米之 BaTiO_3 粉末，作為預先反應之原料(前添加原料)，準備第 4 副成分之 Y_2O_3 粉末。接著，將準備之 BaTiO_3 粉末與 Y_2O_3 粉末之一部分藉由球磨濕式混合粉碎漿料化，將該漿料乾燥後，預燒・粉碎，得到已反應原料。再者，預燒條件，為升溫速度：200℃/小時、保持溫度：500℃、溫度保持時間：2 小時、氣氛：空氣中。又，預先反應之 Y_2O_3 之量，對主成分 100 莫耳，以 Y 原子換算(本案說明書之實施例、比較例及參考例，以下相同)，為 0.02 莫耳。即，以 Y_2O_3 換算，則為 0.01 莫耳。

接著，作為添加於所得已反應原料之原料(後添加原料)，使用 Y_2O_3 (第 4 副成分)及 Gd_2O_3 (第 5 副成分)，使 Y_2O_3 之添加量，以 Y 原子換算為 0.58 莫耳(Y_2O_3 換算之添加量為 0.29 莫耳)、 Gd_2O_3 之添加量以 Gd 原子換算為 0.06 莫耳(Gd_2O_3 換算之添加量為 0.03 莫耳)。又，添加於所得已反應原料之原料之第 1~3、6 副成分的原料及各副成分的添加量，如下。即， MgO (第 1 副成分)為 1.0 莫耳、 $(Ba, Ca)SiO_3$ (第 2 副成分)為 0.875 莫耳、 V_2O_5 (第 3 副成分)為 0.044 莫耳、 MnO (第 6 副成分)為 0.1 莫耳。將添加上述副成分原料之已反應原料以球磨濕式混合粉碎漿料化，將該漿料乾燥後，預燒・粉碎，得到介電體陶瓷器組合物粉末。再者，各副成分的添加量，對主成分 100 莫耳，為各氧化物換算之添加量(惟， Y_2O_3 係以 Y 原子換算之添加量， Gd_2O_3 係以 Gd 原子換算之添加量)。

再者，於實施例 1，預先反應(前添加)之 Y_2O_3 量與添加於已反應原料(後添加)之 Y_2O_3 量之合計量，成為含於最終所得介電體陶瓷器組合物之 Y_2O_3 量，添加於已反應原料之 Gd_2O_3 量，成為含於最終所得介電體陶瓷器組合物之 Gd_2O_3 量。即，於實施例 1，在於最終所得介電體陶瓷器組合物中之第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1(前添加 0.02 莫耳+後添加 0.58 莫耳=0.6 莫耳)，與第 5 副成分之 R2 之莫耳數之 M2(0.06 莫耳)之比 M1/M2 為 10。

將上述所得介電體陶瓷器組合物粉末 100 重量部、丙烯酸樹脂 4.8 重量部、醋酸乙酯 100 重量部、礦油精 6 重

量部、甲苯 4 重量部以球磨混合漿料化，得到介電體層用糊料。

其次，將 Ni 粒子 44.6 重量部、松油醇 52 重量部、乙基纖維素 3 重量部、苯併三唑 0.4 重量部、以 3 輥輪混練，漿料化得到內部電極層用糊料。

使用該等糊料，如下製造圖 1 所示積層陶瓷晶片電容器 1。

首先，使用所得介電體層用糊料於 PET 膜上形成胚片。在此上印刷內部電極用糊料後，將片由 PET 膜剝離。接著，將該等胚片與保護用胚片（未印刷內部電極層用糊料者）積層，壓接，得到胚積層體。接著，將胚積層體裁切成既定尺寸作成胚晶片，將脫膠合劑處理、燒成及退火以下述條件進行，得到積層陶瓷燒成體。

脫膠合劑處理條件，為升溫速度：32.5℃/小時、保持溫度：260℃、溫度保持時間：8 小時、氣氛：空氣中。

燒成條件，為升溫速度：200℃/小時、保持溫度：1260~1280℃、溫度保持時間：2 小時、冷卻速度：200℃/小時、氣氛氣體：加濕之 N_2+H_2 混合氣體（氧分壓： 10^{-12} 大氣壓）。

退火條件，為升溫速度：200℃/小時、保持溫度：1050℃、溫度保持時間：2 小時、冷卻速度：200℃/小時、氣氛氣體：加濕之 N_2 氣體（氧分壓： 10^{-5} 大氣壓）。

再者，燒成及退火時之氣氛氣體之加濕，使用水溫為 20℃ 之加濕器。

接著，將所得積層陶瓷燒成體之端面以噴砂研磨後，作為外部電極塗布 In-Ga 合金，得到圖 1 所示實施例 1 之積層陶瓷電容器之試料。

所得電容器試料的尺寸為 3.2 毫米×1.6 毫米×0.6 毫米，夾於內部電極層之介電體層之數為 4，1 層之介電體層之厚度(層間厚度)為 3.5 微米，內部電極層之厚度為 1.2 微米。接著，對所得電容器試料，藉由以下所示方法，進行介電體粒子之平均結晶粒徑、相對介電常數 ϵ 、介電損失 $\tan \delta$ 、絕緣電阻 IR、CR 積、靜電容量之溫度特性及 IR 加速壽命之評價。又，關於使 BaTiO₃ 與 Y₂O₃ 反應之上述已反應試料，進行 XPS 測定之結果，確認到 Ba、Ti、Y 之各元素，均勻地分布於粒子內部。

介電體粒子之平均結晶粒徑

作為介電體粒子之平均結晶粒徑之測定方法，首先，將所得電容器試料以與內部電極垂直之面切斷，將該切斷面研磨，然後，對該研磨面，進行化學蝕刻或熱蝕刻，之後，藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)進行觀察，以編碼法將介電體粒子之形狀假定為球算出。結果示於表 1。

相對介電常數 ϵ

對於電容器試料，於基準溫度 20℃，以數位 LCR 測試儀(橫河電機(股)製，YHP4274A，以頻率 120 赫茲、輸入信號位準(測定電壓)0.5 伏特均方根/微米之條件下，測定靜電容量 C。然後，由所得靜電容量、積層陶瓷電容器之介電體層之厚度及內部電極相互重疊之面積，算出相對介電

常數。相對介電常數，越高越好。結果示於表 1。

介電損失 $\tan \delta$

對電容器試料，於基準溫度 20°C ，以數位 LCR 測試儀（橫河電機（股）製 YHP4274A，以頻率 120 赫茲，輸入信號位準（測定電壓）0.5 伏特均方根/微米之條件下，測定介電損失 $\tan \delta$ 。介電損失越小越好。結果示於表 1。

絕緣電阻 IR

對電容器試料，使用絕緣電阻計（ADVANTEST 公司製 R8340A），於 20°C 將 4 伏特/微米之直流電壓，對電容器試料施加 1 分鐘後，測定絕緣電阻 IR。絕緣電阻 IR 越大越好。結果示於表 1。

CR 積

CR 積，係藉由求得上述測定之靜電容量 C（單位為微法拉第），與絕緣電阻 IR（單位為百萬歐姆）之積而測定。CR 積越大越好。結果示於表 1。

靜電容量之溫度特性

對電容器試料，測定在於 $-55\sim 125^{\circ}\text{C}$ 之靜電容量，算出靜電容量的變化率 ΔC ，評價是否滿足 EIA 規格之 X7R 特性。即，評價於 $-55\sim 125^{\circ}\text{C}$ ，變化率 ΔC 是否在於 $\pm 15\%$ 以內。結果示於表 1。再者，表 1 中，滿足 X7R 特性者為「Good」，不滿足之試料為「NG」。

IR 加速壽命

對於電容器試料，於 180°C 以 12 伏特/微米之電場下進行加速試驗，算出絕緣電阻 IR 成 10^8 歐姆以下之時間（單

位為小時)。IR 加速壽命，越長越好。結果示於表 1。

實施例 2~4、比較例 1 及 2、參考例 1

與主成分原料預先反應之 Y_2O_3 (第 4 副成分) 的量及添加於已反應原料之 Y_2O_3 (第 4 副成分) 的量，以 Y 原子換算，成表 1 所示之量以外，與實施例 1 同樣地，得到實施例 2~4、比較例 1 及 2、參考例 1 之電容器試料。即，於比較例 1，不將主成分原料與 Y_2O_3 預先反應，直接混合主成分原料與第 1~第 6 副成分之原料。又，於比較例 2，將與主成分原料，預先反應之 Y_2O_3 之量，以 Y 原子換算，以 0.60 莫耳 (以 Y_2O_3 換算則為 0.30 莫耳) 得到已反應原料，對於所得已反應原料，並不添加第 4 副成分，僅添加第 1~3、5、6 副成分。即，於比較例 2，使預先反應之原料，並非第 4 副成分的一部分而是全部。對所得實施例 2~4、比較例 1 及 2、參考例 1 之電容器試料，進行與實施例 1 同樣的評價。結果示於表 1。

表 1

	副成分				燒結體 結晶粒徑 [微米]	相對介電 常數 ϵ	$\tan \delta$ (%)	IR [歐姆· 公尺]	CR 積 [達法拉第· 百萬歐姆]	X7R 特性	IR 壽命 [小時]
	前添加	後添加		R1 與 R2 之莫耳比							
		第 4(R1)	第 4(R1)								
	Y [莫耳]	Y [莫耳]	Gd [莫耳]	M1/M2							
比較例 1	0	0.60	0.06	10	0.39	2650	3.9	1.0E+11	2340	×	6
實施例 1	0.02	0.58	0.06	10	0.37	3400	7.3	1.2E+11	3610	○	12
實施例 2	0.05	0.55	0.06	10	0.35	4100	9.6	1.3E+11	4790	○	17
實施例 3	0.10	0.50	0.06	10	0.35	4300	9.7	1.5E+11	5710	○	25
實施例 4	0.25	0.35	0.06	10	0.34	4320	10.0	1.4E+11	5350	○	20
參考例 1	0.50	0.10	0.06	10	0.37	3630	11.5	8.5E+10	2730	×	16
比較例 2	0.60	0	0.06	10	0.48	5200	15.2	8.8E+09	405	×	6

對於主成分(BaTiO₃)100 莫耳

第 1 副成分: MgO 1.0 莫耳

第 2 副成分: (Ba, Ca)SiO₃ 0.875 莫耳

第 3 副成分: V₂O₅ 0.044 莫耳

第 6 副成分: MnO 0.1 莫耳

主成分原料之平均粒徑 0.30 微米

介電體層之 1 層之厚度(層間厚度)=3.5 微米

表中，「mE+n」係「 $\text{m} \times 10^n$ 」之意思

評價 1

由表 1，使預先與主成分反應之第 4 副成分(Y_2O_3)之量，在以 Y 原子換算之本發明之較佳的範圍內，之後，對所得已反應原料添加剩下的第 4 副成分(Y_2O_3)及第 5 副成分(Gd_2O_3)之實施例 1~4 之電容器試料，確認到相對介電常數均很高，靜電容量之溫度特性良好，且，其他的電氣特性(介電損失 $\tan \delta$ 、絕緣電阻 IR、CR 積及 IR 加速壽命)均良好。

另一方面，未預先使主成分與 Y_2O_3 反應之比較例 1，相對介電常數變低為 2650，確認到難以對應小型・大容量化。再者，比較例 1，相當於日本特開 2005-29423 號公報之實施例之試料。

又，將預先與主成分反應之 Y_2O_3 之量，以 Y 原子換算為 0.60 莫耳(以 Y_2O_3 換算則為 0.30 莫耳)，之後對所得已反應原料，未添加 Y_2O_3 之比較例 2，燒結後的介電體粒子之平均結晶粒徑大到 0.48 微米，確認到介電損失、IR、CR 積、靜電容量之溫度特性及 IR 加速壽命差。

再者，使預先與主成分反應之 Y_2O_3 之量，以 Y 原子換算在本發明之較佳的範圍外之 0.50 莫耳之參考例 1，結果 IR、CR 積及靜電容量之溫度特性差。

由以上結果，比較實施例 1~4 與比較例 1 及 2，則可確認到，藉由使主成分與第 4 副成分(Y_2O_3)之一部分預先反應，可將其他的電氣特性(介電損失 $\tan \delta$ 、絕緣電阻 IR、CR 積及 IR 加速壽命)保持良好，且可實現高相對介電常數

及良好的靜電容量之溫度特性。又，比較實施例 1~4 與參考例 1，則可確認到，使主成分與第 4 副成分(Y_2O_3)之一部分預先反應以製造已反應原料時，使第 4 副成分(Y_2O_3)之量，以 Y 原子換算，在於上述較佳範圍為佳。

實施例 5~8、比較例 3、參考例 2

代替作為預先與主成分原料反應之原料之 Y_2O_3 (第 4 副成分)，使用 Yb_2O_3 (第 4 副成分)，使預先與主成分原料反應之 Yb_2O_3 (第 4 副成分)之量及添加於已反應原料之 Y_2O_3 (第 4 副成分)之量，以 R1 換算，為表 2 所示之量以外，與實施例 1 同樣地，得到實施例 5~8、比較例 3、參考例 2 之電容器試料。

又，於表 2，在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1，與第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比 M1/M2 為 10。對所得各試料，進行與實施例 1 同樣的評價。結果示於表 2。再者， Yb_2O_3 之添加量，與 Y_2O_3 同樣地，以 Yb 原子換算。

表 2

	副成分				燒結體 結晶粒徑 [微米]	相對介電 常數 ϵ	$\tan \delta$ (%)	IR [歐姆· 公尺]	CR 積 [達法拉第· 百萬歐姆]	X7R 特性	IR 壽命 [小時]
	前添加	後添加		R1 與 R2 之莫耳比							
	第 4(R1)	第 4(R1)	第 5(R2)								
	Yb [莫耳]	Y [莫耳]	Gd [莫耳]	M1/M2							
實施例 5	0.02	0.58	0.06	10	0.38	3620	7.3	1.2E+11	3850	○	7
實施例 6	0.05	0.55	0.06	10	0.36	4350	9.6	1.3E+11	5000	○	14
實施例 7	0.10	0.50	0.06	10	0.35	4210	9.7	1.5E+11	5590	○	14
實施例 8	0.25	0.35	0.06	10	0.35	4070	10.0	1.4E+11	5050	○	21
參考例 2	0.50	0.10	0.06	10	0.35	3760	11.5	8.5E+10	2830	×	10
比較例 3	0.60	0	0.06	10	0.52	4820	16.2	7.9E+09	340	×	3

對於主成分($BaTiO_3$)100 莫耳

第 1 副成分： MgO 1.0 莫耳

第 2 副成分： $(Ba, Ca)SiO_3$ 0.875 莫耳

第 3 副成分： V_2O_5 0.044 莫耳

第 6 副成分： MnO 0.1 莫耳

主成分原料之平均粒徑 0.30 微米

介電體層之1層之厚度(層間厚度)=3.5微米
表中,「mE+n」係「 $m \times 10^n$ 」之意思

評價 2

由表 2, 可確認到作為與主成分原料預先反應之副成分原料, 代替 Y_2O_3 (第 4 副成分)使用 Yb_2O_3 (第 4 副成分)時, 亦有同樣的傾向。

實施例 9a~9e、比較例 4、5

作為與主成分原料預先反應之副成分原料, 代替 Y_2O_3 (第 4 副成分)使用 Tb_2O_3 (第 5 副成分), 使預先與主成分原料反應之 Tb_2O_3 (第 5 成分)之量及添加於已反應原料之 Y_2O_3 (第 4 副成分)之量, 以 R1 及 R2 換算, 為表 3 所示之量以外, 與實施例 1 同樣地, 得到實施例 9a~9e、比較例 4、5 之電容器試料。

又, 於表 3, 在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1, 與第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比 $M1/M2$ 為實施例 9a~9e 在於本發明之範圍內、比較例 4 及 5 為本發明之範圍外。對所得各試料, 進行與實施例 1 同樣的評價。結果示於表 3。再者, Tb_2O_3 之添加量, 與 Y_2O_3 同樣地, 以 Tb 原子換算。

表 3

	副成分				燒結體 結晶粒徑 [微米]	相對介電 常數 ϵ	$\tan \delta$ (%)	IR [歐姆· 公尺]	CR 積 [達法拉第· 百萬歐姆]	X7R 特性	IR 壽命 [小時]	
	前添加		後添加									R1 與 R2 之莫耳比
	第 5(R2)		第 4(R1) 第 5(R2)									
	Tb [莫耳]	Y [莫耳]	Gd [莫耳]	M1/M2								
實施例 9a	0.02	1.50	0.02	37.5	0.31	3900	6.9	1.3E+11	4490	○	92	
實施例 9b	0.02	1.00	0.02	25.0	0.32	4330	7.4	1.2E+11	4600	○	53	
實施例 9c	0.02	0.58	0.02	14.5	0.34	4750	8.3	1.4E+11	5880	○	12	
實施例 9d	0.02	0.58	0.06	7.3	0.35	4600	8.4	1.4E+11	5700	○	13	
實施例 9e	0.05	0.55	0.06	5.0	0.36	4250	10.0	1.4E+11	5270	○	15	
比較例 4	0.50	0.10	0.06	0.2	0.34	4500	11.2	8.9E+10	3540	×	12	
比較例 5	0.60	0	0.06	0	0.57	5200	17.0	8.0E+10	3680	×	8	

對於主成分(BaTiO₃)100 莫耳

第 1 副成分: MgO 1.0 莫耳

第 2 副成分: (Ba, Ca)SiO₃ 0.875 莫耳

第 3 副成分: V₂O₅ 0.044 莫耳

第 6 副成分: MnO 0.1 莫耳

主成分原料之平均粒徑 0.30 微米

介電體層之 1 層之厚度(層間厚度)=3.5 微米

表中, 「mE+n」係「m×10ⁿ」之意思

評價 3

由表 3, 可確認如下。即作為與主成分原料預先反應之原料, 代替 Y₂O₃(第 4 副成分)使用 Tb₂O₃(第 5 副成分)時, 亦可確認有同樣的傾向。

實施例 13~15

作為添加於已反應原料之第 5 副成分之原料, 代替 Gd₂O₃ 使用 Dy₂O₃(實施例 13)、Tb₂O₃(實施例 14)、Eu₂O₃(實施例 15), 將該等之添加量, 以 R2 換算, 為表 4 所示之量以外, 與實施例 2 同樣地, 得到實施例 13~15 之電容器試料, 在於所有實施例 13~15 之情形, 作為預先反應之副成分使用 Y₂O₃(第 4 副成分)。

又, 於表 4, 在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1, 與第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比 M1/M2 為 10。對所得各試料, 進行與實施例 1 同樣的評價。結果示於表 4。再者, Gd₂O₃、Dy₂O₃、Tb₂O₃、Eu₂O₃ 之添加量, 分別以原子換算示於表。

表 4

	副成分				燒結體結 晶粒徑 [微米]	相對介電 常數 ε	tan δ (%)	IR [歐姆· 公尺]	CR 積 [達法拉第· 百萬歐姆]	X7R 特性	IR 壽命 [小時]
	前添加	後添加		R1 與 R2 之莫耳比							
	第 4(R1)	第 4(R1)	第 5(R2)								
	Y [莫耳]	Y [莫耳]	R2 [莫耳]	M1/M2							
實施例 2	0.05	0.55	Gd:0.06	10	0.35	4100	9.6	1.3E+11	4790	○	17
實施例 13	0.05	0.55	Dy:0.06	10	0.36	4050	9.4	1.4E+11	5020	○	15
實施例 14	0.05	0.55	Tb:0.06	10	0.34	4180	9.7	1.5E+11	5550	○	18
實施例 15	0.05	0.55	Eu:0.06	10	0.35	4200	9.5	1.3E+11	4830	○	17

對於主成分(BaTiO_3)100 莫耳

第 1 副成分： MgO 1.0 莫耳

第 2 副成分： $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ 0.875 莫耳

第 3 副成分： V_2O_5 0.044 莫耳

第 6 副成分： MnO 0.1 莫耳

主成分原料之平均粒徑 0.30 微米

介電體層之 1 層之厚度(層間厚度)=3.5 微米

表中，「 $\text{mE}+\text{n}$ 」係「 $\text{m} \times 10^{\text{n}}$ 」之意思

評價 4

由表 4，可確認，作為添加於已反應原料之第 5 副成分之原料，代替 Gd_2O_3 使用，上述稀土類氧化物時，亦得到與 Gd_2O_3 時同樣的結果。

實施例 16~19、比較例 6~9

於本實施例，研究於最終所得之介電體陶瓷器組合物中含有第 5 副成分時之本發明之效果。又，亦研究主成分原料之平均粒徑及改變各副成分之添加量時之本發明之效果。

即，實施例 16~19，作為與主成分原料預先反應之原料，使用 Y_2O_3 (第 4 副成分)，作為添加於已反應之原料使用 Y_2O_3 (第 4 副成分)及 Eu_2O_3 (第 5 副成分)。又，於比較例 6~9 作為添加於已反應之原料使用 Y_2O_3 (第 4 副成分)。使用第 4 副成分及第 5 副成分之添加量，以 R1 及 R2 換算，為表 5 所示之量。

再者，作為主成分原料，使用平均粒徑為 0.35 微米之 BaTiO_3 ，第 1~3、6 副成分之添加量，為如下所示。即 MgO (第 1 副成分)為 1.2 莫耳、 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ (第 2 副成分)為 0.875 莫耳、 V_2O_5 (第 3 副成分)為 0.033 莫耳、 MnO (第 6 副成分)為 0.1 莫耳。

使用上述主成分及 1~6 副成分原料，進行與實施例 1

同樣的處理，製作介電體陶瓷器組合物粉末，進一步得到得到實施例 16~19、比較例 6~9 之電容器試料。

又，於表 5，在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1，與第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比 M1/M2 為 13.3。對所得各試料，進行與實施例 1 同樣的評價。結果示於表 5。

表 5

表 5

	副成分				燒結體結 晶粒徑 [微米]	相對介電 常數 ϵ	$\tan \delta$ (%)	IR [歐姆· 公尺]	CR 積 [達法拉第· 百萬歐姆]	X7R 特性	IR 壽命 [小時]
	前添加	後添加		R1 與 R2 之莫耳比							
	第 4(R1)	第 4(R1)	第 5(R2)								
	Y [莫耳]	Y [莫耳]	Eu [莫耳]								
				M1/M2							
實施例 16	0.04	0.76	0.06	13.3	0.31	4050	6.7	1.1E+11	3940	○	2.5
比較例 6	0.04	0.76	0	—	0.30	4000	6.8	1.2E+11	4250	○	1.1
實施例 17	0.10	0.70	0.06	13.3	0.31	4900	8.0	1.3E+11	5640	○	3.8
比較例 7	0.10	0.70	0	—	0.31	4800	8.2	1.2E+11	5270	○	1.6
實施例 18	0.20	0.60	0.06	13.3	0.32	4950	11.7	1.3E+11	5700	○	1.8
比較例 8	0.20	0.60	0	—	0.31	4928	11.7	1.2E+11	5240	○	0.8
實施例 19	0.30	0.50	0.06	13.3	0.34	4710	10.1	1.0E+11	4710	○	1.0
比較例 9	0.30	0.50	0	—	0.35	4600	10.0	1.2E+11	4890	○	0.16

對於主成分(BaTiO₃)100 莫耳

第 1 副成分：MgO 1.2 莫耳

第 2 副成分：(Ba, Sr)SiO₃ 0.875 莫耳

第 3 副成分：V₂O₅ 0.033 莫耳

第 6 副成分：MnO 0.1 莫耳

主成分原料之平均粒徑 0.35 微米

介電體層之 1 層之厚度(層間厚度)=3.5 微米

表中，「mE+n」係「m×10ⁿ」之意思

評價 5

由表 5，可確認如下結果。即，藉由分別比較實施例 16~19，與比較例 6~9，可確認到，在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中不含有第 5 副成分時，相對介電常數及 IR 加速壽命會惡化。又，由實施例 16~19，確認到改變主成分原料之平均粒徑，改變各副成分之組合時，亦可得到良好的結果。

實施例 20~24、比較例 10、11

於本實施例，研究藉由改變於最終所得之介電體陶瓷器組合物中之第 4 副成分及第 5 副成分之含量，以改變第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1，與第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比 M1/M2 時之本發明之效果。又，亦研究改變各副成分之添加量時之本發明之效果。

即，作為與主成分原料預先反應之原料，使用 Y_2O_3 (第 4 副成分)，作為添加於已反應原料之原料使用 Y_2O_3 (第 4 副成分) 及 Gd_2O_3 (第 5 副成分)，第 4 副成分及第 5 副成分之添加量，以 R1 及 R2 換算，為表 6 所示之量。在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1，與第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比 M1/M2，於比較例 10 及 11 為本發明之範圍外，而實施例 20~24 則在於本發明之範圍內。

再者，第 1~3、6 副成分之添加量，為如下所示。即 MgO (第 1 副成分) 為 0.75 莫耳、 $(Ba, Ca)SiO_3$ (第 2 副成分) 為 0.875 莫耳、 V_2O_5 (第 3 副成分) 為 0.74 莫耳、 MnO (第 6 副成分) 為 0.1 莫耳。

使用上述主成分及 1~6 副成分原料，進行與實施例 1 同樣的處理，製作介電體陶瓷器組合物粉末，進一步得到得到實施例 20~24、比較例 10、11 之電容器試料。對所得各試料，進行與實施例 1 同樣的評價。結果示於表 6。

表 6

	副成分				燒結體結 晶粒徑 [微米]	相對介電 常數 ϵ	$\tan \delta$ (%)	IR [歐姆· 公尺]	CR 積 [達法拉第· 百萬歐姆]	X7R 特性	IR 壽命 [小時]
	前添加	後添加		R1 與 R2 之莫耳比							
	第 4(R1)	第 4(R1)	第 5(R2)								
	Y [莫耳]	Y [莫耳]	Gd [莫耳]	M1/M2							

比較例 10	0.05	0.55	0	—	0.35	3350	6.5	6.2E+10	1840	○	52
比較例 11	0.05	0.55	0.21	2.9	0.32	3370	6.2	6.1E+10	1820	○	74
實施例 20	0.05	0.55	0.14	4.3	0.33	3560	7.0	6.4E+10	2020	○	129
實施例 21	0.05	0.55	0.07	8.6	0.35	3600	6.9	6.3E+10	2000	○	110
實施例 22	0.05	0.55	0.035	17.1	0.34	3490	6.6	6.3E+10	1950	○	85
實施例 23	0.05	1.00	0.035	30	0.29	3350	5.1	6.1E+10	1810	○	153
實施例 24	0.05	2.00	0.035	58.6	0.26	2920	3.8	6.0E+10	1550	○	242

對於主成分(BaTiO₃)100 莫耳

第 1 副成分: MgO 0.75 莫耳

第 2 副成分: (Ba, Ca)SiO₃ 0.875 莫耳

第 3 副成分: V₂O₅ 0.074 莫耳

第 6 副成分: MnO 0.1 莫耳

主成分原料之平均粒徑 0.30 微米

介電體層之 1 層之厚度(層間厚度)=3.5 微米

表中, 「mE+n」係「m×10ⁿ」之意思

評價 6

由表 6, 可確認如下結果。即, 藉由比較實施例 20~24、比較例 10、11, 可確認到, 在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1, 與第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比 M1/M2, 脫離本發明之範圍時, 無法實現高的相對介電常數及良好的 IR 加速壽命。又, 由實施例 20~24, 可確認到即使, 改變各副成分之組合時, 亦可得到良好的結果。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示關於本發明之一實施形態之積層陶瓷電容器之剖面圖。

【主要元件符號說明】

1~積層陶瓷電容器;

2~介電體層;

3~內部電極層;

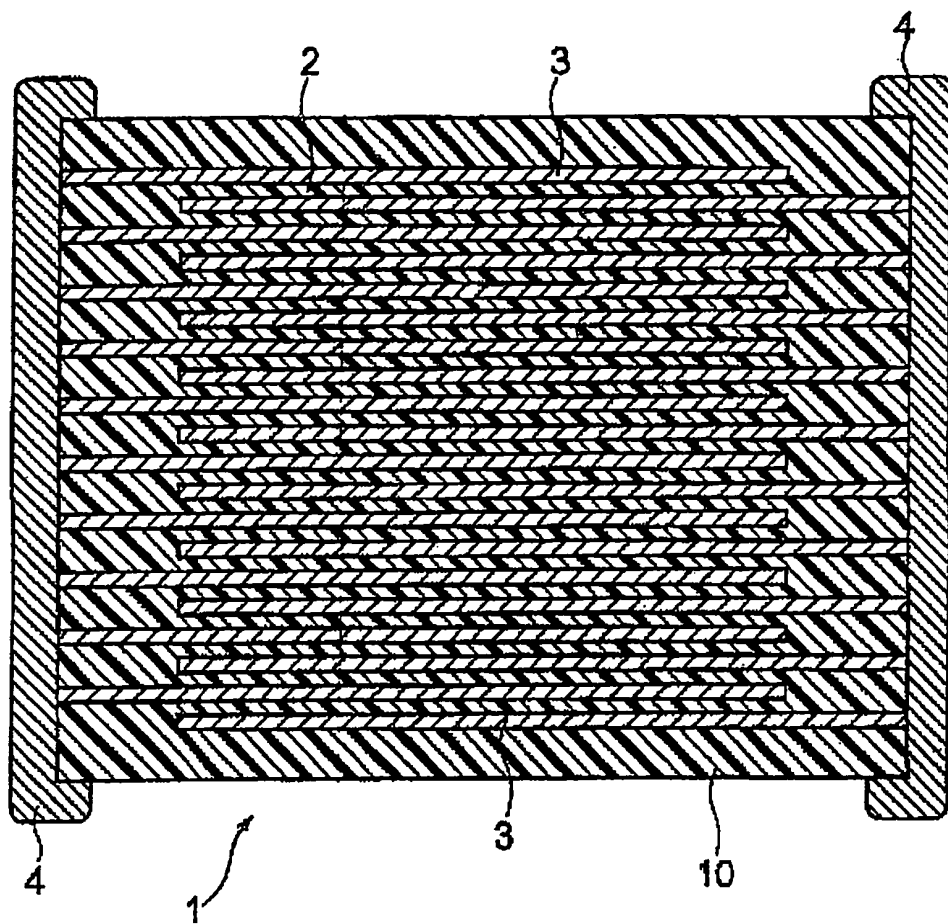
4~外部電極;

10~電容器元件本體。

五、中文發明摘要：

本發明係一種介電體陶瓷器組合物之製造方法，其包含：主成分，其包含 BaTiO_3 ；第 4 副成分，其包含 R1 之氧化物 (R1，係選自由 9 配位時之離子半徑未滿 108 皮米之稀土類元素之至少 1 種)；及第 5 副成分，其包含 R2 之氧化物 (R2，係選自由 9 配位時之離子半徑為 108~113 皮米之稀土類元素之至少 1 種)，其具有：使主成分原料，與第 4 及或第 5 副成分的原料的一部分預先反應，得到已反應原料之步驟；及對已反應原料，添加剩下的第 4 及/或第 5 副成分之原料之步驟，在於最終所得之介電體陶瓷器組合物中的 R1 之莫耳數 M1 與 R2 之莫耳數 M2 之比 $M1/M2$ ，為 $4 < M1/M2 \leq 100$ 。根據本發明，可提供即使將介電體薄層化，仍可使相對介電常數與容量溫度特性並存之介電體陶瓷器組合物及其製造方法。

六、英文發明摘要：



第1圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1~積層陶瓷電容器；

2~介電體層；

3~內部電極層；

4~外部電極；

10~電容器元件本體。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

十、申請專利範圍：

1. 一種介電體陶瓷器組合物之製造方法，上述介電體陶瓷器組合物包含：

主成分，其包含鈦酸鋇；

第 1 副成分，其包含選自由 MgO 、 CaO 、 BaO 及 SrO 之至少 1 種；

第 2 副成分，其主要含有 SiO_2 ，且包含選自由 MO (其中， M 為選自由 Mg 、 Ca 、 Ba 及 Sr 之至少 1 種)、 Li_2O 及 B_2O_3 之至少 1 種；及

第 3 副成分，其包含選自由 V_2O_5 、 MoO_3 、及 WO_3 之至少 1 種，

第 4 副成分，其包含 $R1$ 之氧化物 (其中， $R1$ 係選自由 9 配位時之有效離子半徑未滿 108 皮米之稀土類元素所組成之第 1 元素群之至少 1 種)；

第 5 副成分，其包含 $R2$ 之氧化物 (其中， $R2$ 係選自由 9 配位時之有效離子半徑為 108~113 皮米之稀土類元素組成之第 2 元素群之至少 1 種)，

使各副成分對上述主成分 100 莫耳之比例為：

第 1 副成分：0.1~5 莫耳，

第 2 副成分：0.1~12 莫耳，

第 3 副成分：0~0.3 莫耳 (但不含 0)，

上述製造方法具有：

使上述主成分原料，與將含於上述介電體陶瓷器組合物之上述第 4 及 / 或上述第 5 副成分的原料的一部分預先反

應，得到已反應原料之步驟；及

對上述已反應原料，添加將含於上述介電體陶瓷器組合物之剩下的上述第 4 及/或上述第 5 副成分之原料之步驟，

在於最終所得之上述介電體陶瓷器組合物中的上述第 4 副成分之 R1 之莫耳數 M1 與上述第 5 副成分之 R2 之莫耳數 M2 之比 ($M1/M2$)，為 $4 < M1/M2 \leq 100$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷器組合物之製造方法，其中得到上述已反應原料之步驟，係使上述主成分的原料，與將含於上述介電體陶瓷器組合物之上述第 4 副成分的原料的一部分及/或上述第 5 副成分的原料的一部分，預先固溶，以得到已反應原料之步驟。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷器組合物之製造方法，其中在於最終所得之上述介電體陶瓷器組合物中的上述第 4 副成分的含量，對上述主成分 100 莫耳，以 R1 換算，為 0~10 莫耳為(但不包含 0)，

在於最終所得之上述介電體陶瓷器組合物中的上述第 5 副成分的含量，對上述主成分 100 莫耳，以 R2 換算，為 0~2 莫耳(但不包含 0)。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷器組合物之製造方法，其中與上述主成分原料預先反應之上述第 4 副成分及/或上述第 5 副成分，對上述主成分 100 莫耳，以 R1 及/或 R2 換算，為 0~0.5 莫耳(但不包含 0 及 0.5)。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷器組合物

之製造方法，其中使構成上述第 1 元素群之稀土類元素之 9 配位時之有效離子半徑為 r_1 ，使構成上述第 2 元素群之稀土類元素之 9 配位時之有效離子半徑為 r_2 時， r_1 與 r_2 之比(r_2/r_1)，以滿足 $1.007 < r_2/r_1 < 1.06$ 地，構成上述第 1 元素群及上述第 2 元素群。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷器組合物之製造方法，其中上述 R1 為選自由 Y、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 之至少 1 種。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷器組合物之製造方法，其中上述 R2 為選自由 Dy、Tb、Gd 及 Eu 之至少 1 種。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷器組合物之製造方法，其中上述介電體陶瓷器組合物，進一步包含：第 6 副成分，其包含 MnO 及 / 或 Cr_2O_3 ，

第 6 副成分對上述主成分 100 莫耳之比例為 0.05~1.0 莫耳。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的介電體陶瓷器組合物之製造方法，其中作為上述主成分之原料，使用平均粒徑為 0.05~0.5 微米之原料。

10. 一種介電體陶瓷器組合物，以申請專利範圍第 1 至 9 項中何一項所述的方法製造者。

11. 一種電子零件，具有以申請專利範圍第 10 項所述的介電體陶瓷器組合物構成之介電體層。