

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01G 4/12

H01C 13/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801480.7

[43]公开日 2000年1月12日

[11]公开号 CN 1241284A

[22]申请日 1998.10.6 [21]申请号 98801480.7

[30]优先权

[32]1997.10.6 [33]JP [31]289110/97

[32]1997.10.27 [33]JP [31]311460/97

[32]1997.12.10 [33]JP [31]361775/97

[32]1998.3.30 [33]JP [31]102168/98

[86]国际申请 PCT/JP98/04521 1998.10.6

[87]国际公布 WO99/18588 日 1999.4.15

[85]进入国家阶段日期 1999.6.4

[71]申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 五十岚克彦 增田淳 内田知子

德冈保导 佐藤茂树

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王以平

权利要求书 6 页 说明书 43 页 附图页数 11 页

[54]发明名称 电子器件及其制作方法

[57]摘要

本发明提供一种电子器件,它包括:含有在氧化性气氛中烧制时会转化成氧化物的第一金属的第一金属层,以及通过烧制含有在氧化性气氛中烧制时不会转化成氧化物的金属的第二金属粒子形成的第二金属层,以及夹在这两个金属层之间的中间氧化物层。该中间氧化物层含有第一金属层中所含第一金属的氧化物。优选地,第二金属层中所含的第二金属粒子分散在该中间氧化物层。可用简单步骤得到均匀的氧化物层,且由该氧化物层形成的电阻值易于高精度地控制。从而可以得到一种电子器件,其中氧化物层与其它的含有金属的层的结合强度得到提高,且与导线的结合强度也得到提高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种电子器件，它包括：含有至少一种金属的第一金属层和通过烧制金属粒子形成的第二金属层，且在所述两金属层之间夹有中间氧化物层，其中：

所述第二金属层所含金属粒子的氧化-还原平衡曲线位于所述第一金属层所含金属的氧化-还原平衡曲线之上，且

所述中间氧化物层包含所述第一金属层所含金属的氧化物。

2. 根据权利要求1的电子器件，其中：

通过所述中间氧化物层形成所述第一金属层与所述第二金属层之间的电传导，且

所述中间氧化物层用作电阻元件。

3. 根据权利要求1或2的电子器件，其中：

所述第二金属层包含 Fe, Co, Cu, 和 Ni 中的一种、两种或多种，且

所述第一金属层包含 Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ir 和 Ru 中的一种、两种或多种。

4. 根据权利要求1-3中任一项的电子器件，其中：所述中间氧化物层包含作为氧化物的 FeO, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO, Co₃O₄, Cu₂O, Cu₃O₄, CuO 和 NiO 中的一种、两种或多种。

5. 根据权利要求1-4中任一项的电子器件，其中所述第一金属层，所述中间氧化物层和所述第二金属层包含 0-20wt% 的玻璃。

6. 根据权利要求1-5中任一项的电子器件，其中：

介电层和内部电极交替层叠而形成多层结构，

在所述多层结构的两端形成的端电极与所述内部电极电连接以形成电容器，以及

至少一个所述端电极从内部电极侧依次包括：所述第一金属层，所述中间氧化物层及所述第二电极层。

7. 根据权利要求6的电子器件，其中：等效电路包括串联 CR

或 (LC) R 电路。

8. 根据权利要求 6 或 7 的电子器件, 其中: 所述内部电极的层包含 Ni。

9. 根据权利要求 6-8 中任一项的电子器件, 其中: 在每一所述端电极的外表面上形成一敷镀层。

10. 一种电子器件, 它包括: 含有在氧化性气氛中烧制会形成氧化物的第一金属的第一金属层, 以及通过烧制即使在氧化性气氛中烧制也不会氧化的第二金属的粒子而形成的第二金属层, 且在所述两金属层之间夹有中间氧化物层, 其中:

所述中间氧化物层包含所述第一金属层中的第一金属的氧化物, 且所述第二金属层中包含的第二金属粒子分散在所述中间氧化物层中。

11. 根据权利要求 10 的电子器件, 其中: 在所述中间氧化物层中分散的所述第二金属粒子以金属粒子的形态和/或以一些金属粒子凝聚在一起的形态存在。

12. 根据权利要求 10 或 11 的电子器件, 其中: 所述中间氧化物层具有导电路径, 分散在其中的一些所述第二金属粒子在此凝聚在一起。

13. 根据权利要求 10-12 中任一项的电子器件, 其中: 如果通过从所形成的中间氧化物层的截面观察来确定含量, 且所述第二金属粒子的氧化物所占据的面积相对于所述中间氧化物层的全部面积的比值用 $\frac{\text{分散粒子的全部面积}}{\text{所述中间氧化物层的全部面积}} \times 100$ 表示, 那么, 分散进入所述中间氧化物层的所述第二金属粒子的含量为 20-99%。

14. 根据权利要求 10-13 中任一项的电子器件, 其中: 包含在所述第二金属层中的第二金属粒子的平均粒径尺寸为 $0.01-10 \mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求 10-14 中任一项的电子器件, 其中: 包含在所述第一金属层中的第一金属粒子的平均粒径尺寸为 $0.1-5 \mu\text{m}$, 且包含在所述第二金属层中的第二金属粒子的平均粒径尺寸为 $0.05-5 \mu\text{m}$ 。

m.

16. 根据权利要求 10-15 中任一项的电子器件, 其中:

包含在所述第二金属层中的第二金属粒子包含从 Ag, Pt, Rh, Ru, Ir, Au 和 Pd 中选择的一种、两种或多种金属元素, 且

所述第一金属层包含与所述第二金属成分不同的金属, 或包含所述金属与所述第二金属成分的合金。

17. 根据权利要求 10-16 中任一项的电子器件, 其中: 所述第二金属层包含相对于金属总量为 0-20wt% 的玻璃糊。

18. 根据权利要求 17 的电子器件, 其中: 所述玻璃糊的软化点为 350-500°C (含 350°C 和 500°C)。

19. 根据权利要求 17 的电子器件, 其中: 所述玻璃糊的软化点大于等于 300°C 且小于 350°C, 或者大于 500°C 且小于等于 1000°C。

20. 根据权利要求 10-19 中任一项的电子器件, 其中: 所述第一金属层包含 Fe, Co, Cu 和 Ni 中的一种、两种或多种。

21. 根据权利要求 10-20 中任一项的电子器件, 其中: 所述中间氧化物层包含作为氧化物的 FeO, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO, Co₃O₄, Cu₂O, Cu₃O₄, CuO 和 NiO 中的一种、两种或多种。

22. 根据权利要求 10-21 中任一项的电子器件, 其中:

通过所述中间氧化物层形成所述第一金属层与所述第二金属层之间的电传导, 且

所述中间氧化物层用作电阻元件。

23. 根据权利要求 22 的电子器件, 其中: 从所述第一金属层到所述第二金属层形成的电阻元件部分具有 0 或正的温度系数。

24. 根据权利要求 22 或 23 的电子器件, 其中:

介电层和内部电极交替层叠起来以形成多层结构,

在所述多层结构的两端形成的端电极与所述内部电极电连接以形成电容器, 以及

至少一个所述端电极从内部电极侧依次包括: 所述第一金属层, 所述中间氧化物层及所述第二电极层。

25. 根据权利要求 22-24 中任一项的电子器件，其中：等效电路包括串联 CR 或 (LC) R 电路。

26. 根据权利要求 24 或 25 的电子器件，其中：所述内部电极的层包含 Ni。

27. 根据权利要求 24-26 中任一项的电子器件，其中：在每一所述端电极的外表面上形成一敷镀层。

28. 一种制作电子器件的方法，其中包括下列步骤：

准备用于第一和第二金属层的浆料，其中至少有金属粒子分散在载体中，且用于第二金属层的所述浆料中包含的金属的氧化-还原平衡曲线位于用于第一金属层的所述浆料中包含的金属的氧化-还原平衡曲线，

在基片上涂敷并烘干用于第一金属层的所述浆料，

在中性或还原性气氛中进行烧制，在该气氛中用于第一金属层的所述浆料中包含的金属不会氧化，由此得到第一金属层母体，

在所述第一金属层母体上涂敷并烘干用于第二金属层的所述浆料，以及

在氧化分压条件下进行烧制，在该条件下所述第一金属层母体中包含的金属发生氧化但用于第二金属层的所述浆料中包含的金属不会氧化，由此，在所述第一金属层母体与用于第二金属层的所述浆料的界面上形成中间氧化物层并得到第一金属层和第二金属层。

29. 根据权利要求 28 的电子器件制作方法，其中包括下列步骤：

涂敷、烘干和烧制用于第一金属层的所述浆料以形成底金属层

用敷镀法在所述底层上形成金属薄膜从而形成第一金属层，以及

在第一金属层上涂敷用于第二金属层的所述浆料。

30. 一种制作电子器件的方法，其中包括下列步骤：

准备用于第一金属层的浆料，其中在氧化性气氛中烧制时会转化成氧化物的第一金属粒子至少分散在载体中，并准备用于第二金属层的浆料，其中即使在氧化性气氛中烧制时也不会转化成氧化物的第二金属粒子至少分散在载体中，

在基片上涂敷并烘干用于第一金属层的所述浆料，

在中性或还原性气氛中进行烧制，在该气氛中包含在用于第一金属层的所述浆料中的金属不会氧化，由此形成第一金属层母体，

在所述第一金属层母体上涂敷并烘干用于第二金属层的所述浆料，以及

在氧化性气氛中进行烧制，使所述第一金属层母体与用于第二金属层的所述浆料之间的界面发生氧化，由此，中间氧化物层在其上形成并且第二金属层所含的第二金属粒子分散进入所述中间氧化物层中，从而得到第一金属层，中间氧化物层和第二金属层。

31. 根据权利要求 30 的电子器件制作方法，其中包括下列步骤：

涂敷烘干和烧制用于第一金属层的所述浆料形成底金属层

用敷镀法在所述底金属层上形成金属薄膜从而形成第一金属层，以及

在第一金属层上涂敷用于第二金属层的所述浆料。

32. 根据权利要求 30 或 31 的电子器件制作方法，其中：用于第二金属层的所述浆料中包含的第二金属粒子的平均粒径尺寸在 $0.01-20\ \mu\text{m}$ 之间变化以控制所述中间氧化物层的电阻值。

33. 根据权利要求 30-32 中任一项的电子器件制作方法，其中：用于第二金属层的所述浆料包含相对于金属总量为 $0-20\text{wt}\%$ 的玻璃糊，并

控制所述玻璃糊的软化点来控制所述中间氧化物层的电阻值。

34. 根据权利要求 30-33 中任一项的电子器件制作方法，其中：包含在第一金属层中的第一金属粒子的平均粒径尺寸为 $0.1-5\ \mu\text{m}$ ，第二金属层中的第二金属粒子的平均粒径尺寸为 $0.05-5\ \mu\text{m}$ ，且包含在第二金属层中的第二金属粒子从第二金属层分散到第一金属层从而形成第二金属粒子的（导电）路径。

35. 根据权利要求 30-34 中任一项的电子器件制作方法，其中：

介电层和内部电极层交替层叠起来以形成未成品芯片，

所述未成品芯片烧制成芯片元件，

在所述芯片元件上涂敷用于第一金属层的所述浆料并在中性或还原性气氛中进行烧制以形成第一金属层母体和中间氧化物层，

在所述母体上涂敷用于第二金属层的所述浆料，以及

在氧化性气氛中进行烧制，使所述第一金属层母体和相对于第二金属层的中间氧化物层之间的界面发生氧化，由此形成端电极。

36. 根据权利要求 30-34 中任一项的电子器件制作方法，其中：介电层和内部电极层交替地一个叠一个地层叠起来形成未成品芯片，

将所述未成品芯片烧制成芯片元件，

在所述芯片元件上涂敷用于第一金属层的所述浆料，

在用于第一金属层的所述浆料上涂敷用于第二金属层的所述浆料，

在中性或还原性气氛中进行烧制得到烧制组件，

将所述烧制组件置于氧化性气氛中，在冷却工艺中使烧制成的用于第一金属层的浆料与第二金属层的界面发生氧化，由此形成端电极层。

37. 根据权利要求 30-34 中任一项的电子器件制作方法，其中：介电层和内部电极层交替层叠起来以形成未成品芯片，

在所述未成品芯片上涂敷用于第一电极层的所述浆料，

在用于第一电极层的所述浆料上涂敷用于第二金属层的所述浆料，

在还原性气氛中进行烧制得到烧制组件，以及

在冷却过程中将所述烧制组件置于氧化性气氛中，使烧制成的用于第一金属层的浆料与第二金属层的界面发生氧化，由此形成端电极层。

38. 根据权利要求 35- 37 中任一项的电子器件制作方法，其中：第一金属层包含 Cu 和/或 Ni，第二金属层包含从 Ag, Pd, Pt, Rh, Ir 和 Ru 中选择的一种、两种或多种。

说明书

电子器件及其制作方法

技术领域

本发明一般地涉及一种电子器件，该器件包括如电阻元件、磁性元件、绝缘体元件和半导体元件等具有薄膜结构的元件，更具体地，本发明涉及一种在两个金属层之间有一中间氧化物层的电子器件及其制作方法。

发明背景

迄今为止，所谓的真空薄膜形成技术如溅射技术已广泛用于在金属层之间形成薄而均匀的氧化物膜。当用此技术在亚毫米级的超小电子元件内的某一限定位置上形成氧化膜时，需要专用掩模，这导致规模生产能力的下降，从而使成本增加。

还有一种所谓厚膜形成技术，其中用丝网印制法、转移法、浸渍法等形成由包括分散在载体中的氧化物的浆料形成的厚膜。在这种情况下，对亚微米级均匀厚膜的形成有一定的限制。进一步地，此技术包括复杂的工艺步骤，因为先形成一个金属层，再形成氧化物层，最后形成另一个金属层。更进一步地，获得任意的氧化物膜经常不太可能，因为依赖于氧化物组成的烧制气氛经常受到限制。

在此需指出的是氧化物普遍具有负温度特性。然而，对于在温度条件不断变化的环境中使用的系统，需要在其中使用具有稳定温度特性或正温度特性的设备。

顺便说，一般可通过在绝缘体例如氧化铝绝缘体上形成电阻(膜)获得电阻片。为此，先将电阻制浆，再通过丝网印制法形成浆料，接着将它烘焙成氧化铝基片。对这种电阻，优选使用钽氧化物基电阻，其中也可选择将其与锡氧化物，钽氧化物等一起使用。该电阻包括高电阻导电粒子、玻璃和粘合剂的混合物，将其制浆，印制于或以其它

方式形成于氧化铝基片的预定位置上，并在 600℃或更高的温度下烧制，以使它能烘焙到基片上。

然而，电阻值可能会随烘焙温度而变化，尤其在烘焙需要控制气氛时，电阻值将大幅变化。另外，由于混合有大量玻璃成分也会产生问题。也就是说，当为形成其它元件而再次进行烘焙时，在再次烘焙的影响下玻璃扩散进入基片中，导致电阻值的大幅变化。

当对电阻片的端电极部分进行敷镀时，由于其中混合有大量玻璃成分，需要在烘焙成的电阻元件上涂以树脂或其它的保护膜以对其保护而免受敷镀影响。否则，敷镀会腐蚀玻璃等，并且由此导致电阻值的大幅变化。

对于用于现今电子器件的大多数电源来说，采用开关电源或 DC-DC 转换器，在这些电源所使用的电容器中，有一种电源旁路电容器。对于这种电源旁路电容器，根据功率容量和其开关频率以及与之配合使用的平滑扼流线圈的电路参数，可选用低电容的多层陶瓷电容器和高电容的铝或钽电解电容器。在这一点上，由于可轻易获得大电容，电解电容器能很好地用作电源旁路(平滑)电容器。然而，这种电容器所带来的问题是，尺寸太大并且低温特性较差有短路的风险。另外，不仅由于热量产生带来相对较大的内电阻而导致等效串联电阻(ESR)造成的损耗不断发生，而且较差的频率特性导致平滑特性变得更差。由于最近引进的革新技术能使多层陶瓷电容器中的介电材料或内部电极变得越来越薄并有越来越多的层，多层陶瓷电容器中的静电电容接近于电解电容器的静电电容。由于此原因，已作了各种尝试来用多层陶瓷电容器替代电解电容器。

在电源旁路电容器中对平滑效果起作用的诸多因素中，波纹噪声因素是很重要的。将波纹噪声减少到何种程度取决于电容器中等效串联电阻(ESR)。这里用 ΔV_r 表示波纹电压， Δi 表示通过扼流线圈的电流，ESR 表示等效串联电阻。那么，

$$\Delta V_r = \Delta i \times ESR$$

该式表示波纹电压随 ESR 的减小而降低。因而对于电源旁路电

路优选使用低 ESR 的电容器。为此，应致力于在电源电路中应用低 ESR 的多层陶瓷电容器。

然而，在 DC-DC 转换器、开关电源等的辅助电路中，平滑电路的 ESR 对反馈电路的相位特性有很大影响，尤其会导致 ESR 变得极低。即，当把低 ESR 的多层陶瓷电容器用作平滑电容器时，辅助平滑电路等效于仅由 L 和 C 元件构成，由于电路中的相位分量仅限于 $\pm 90^\circ$ 和 0° 分量或者根本就没有相位余量，从而使振荡易于发生。在使用三端稳压器的电源电路中，在负荷变化时也会出现与振荡现象相似的现象。

由于此原因，已提出了包括具有增强等效串联电阻的多层陶瓷电容器的电子元件。例如，日本专利 No.2578264 描述了一种在多层陶瓷电容器外部电极表面上形成的金属氧化膜，该金属氧化膜可用作电阻以增强 ESR，且其电阻值可以由氧化膜的厚度来控制。然而，使用形成此电容器的方法难以控制端电极的氧化。甚至氧化程度的轻微增加也会引起电极内部氧化而不能起到所希望的电容器的作用。即使只有端电极能以某种方式氧化，但由于端电极被氧化还存在不便之处。即，镀膜是由无电敷镀法形成的。然而，当根据该方法进行敷镀时，需要在陶瓷材料上涂以树脂等以防止陶瓷材料被敷镀。这不仅使形成方法复杂，还使氧化物与镀膜(镍膜)之间的结合力变得极低。结果，镀膜从氧化物表层脱落，不能使电子元件得到所需的足够的机械强度。换言之，导线有可能在附着在镀镍层后又从其上分离。

如 JP-A 59-225509 中所典型描述地，还可知道，将钎氧化物或其它电阻浆料层叠在多层陶瓷电容器上并将它们一起烧制能得到一种电阻元件。然而，当在这种电阻元件上直接设置端电极，等效电路是由 C/R 或(LC)/R 并联电路构成，不能得到任何串联电路。如果想要得到串联电路，那么端电极的形状变得复杂，相应地制作方法也变得复杂。

本发明的内容

本发明的一个目的是提供一种制作电子器件的方法及这样一种电子器件，该方法使得均匀的氧化物层可用简单的工艺步骤得到，使由该氧化物层形成的电阻值易于控制从而得到高精度，以及提高氧化物层与其它的含有金属的层的结合强度。

本发明的另一个目的是提供一种电子器件及制作这样一种设备的方法，其电阻元件不暴露在电镀槽中即可得到该电子器件，从而使其电阻值基本上不随敷镀变化，并且可与其它元件配合使其中的电阻作用易于合并。

本发明还有另一个目的是提供一种具有零或正的温度特性的电子器件。

本发明更还有另一个目的是提供一种电子器件，它不依靠任何专用的烧制条件且以更低的成本用简单的工艺步骤即可制作，它使串联 CR 或 (L/C) R 电路容易得到，使电阻值易于控制，并包括导线以高的结合强度牢固地结合在其上的端电极。

这些目的可通过本发明定义的 1-38 实现。

(1). 一种电子器件，它包括：含有至少一种金属的第一金属层和通过烧制金属粒子形成的第二金属层，且在所述两金属层之间夹有中间氧化物层，其中：

所述第二金属层所含金属粒子的氧化-还原平衡曲线位于所述第一金属层所含金属的氧化-还原平衡曲线之上，且

所述中间氧化物层包含所述第一金属层所含金属的氧化物。

(2). 根据 (1) 的电子器件，其中：

通过所述中间氧化物层形成所述第一金属层与所述第二金属层之间的电传导，且

所述中间氧化物层用作电阻元件。

(3). 根据 (1) 或 (2) 的电子器件，其中：

所述第二金属层包含 Fe, Co, Cu, 和 Ni 中的一种、两种或多种，且

所述第一金属层包含 Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ir 和 Ru 中的一种、

两种或多种。

(4). 根据(1)-(3)中任一项的电子器件,其中:所述中间氧化物层包含作为氧化物的:FeO, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO, Co₃O₄, Cu₂O, Cu₃O₄, CuO和NiO中的一种、两种或多种。

(5). 根据(1)-(4)中任一项的电子器件,其中所述第一金属层,所述中间氧化物层和所述第二金属层包含0-20wt%的玻璃。

(6). 根据(1)-(5)中任一项的电子器件,其中:
介电层和内部电极交替层叠而形成多层结构,
在所述多层结构的两端形成的端电极与所述内部电极电连接以形成电容器,以及

至少一个所述端电极从内部电极侧依次包括:所述第一金属层,所述中间氧化物层及所述第二电极层。

(7). 根据(6)的电子器件,其中:等效电路包括串联CR或(LC)R电路。

(8). 根据(6)或(7)的电子器件,其中:所述内部电极的层包含Ni。

(9). 根据(6)-(8)中任一项的电子器件,其中:在每一所述端电极的外表面上形成一敷镀层。

(10). 一种电子器件,它包括:含有在氧化性气氛中烧制会形成氧化物的第一金属的第一金属层,以及通过烧制即使在氧化性气氛中烧制也不会氧化的第二金属的粒子而形成的第二金属层,且在所述两金属层之间夹有中间氧化物层,其中:

所述中间氧化物层包含所述第一金属层中的第一金属的氧化物,且所述第二金属层中包含的第二金属粒子分散在所述中间氧化物层中。

(11). 根据(10)的电子器件,其中:在所述中间氧化物层中分散的所述第二金属粒子以金属粒子的形态和/或以一些金属粒子凝聚在一起的形态存在。

(12). 根据(10)或(11)的电子器件,其中:所述中间氧化

物层具有导电路径，分散在其中的一些所述第二金属粒子在此凝聚在一起。

(13). 根据 (10) - (12) 中任一项的电子器件，其中：如果通过从所形成的中间氧化物层的截面观察来确定含量，且所述第二金属粒子的氧化物所占据的面积相对于所述中间氧化物层的全部面积的比值用分散粒子的全部面积/所述中间氧化物层的全部面积 \times (100 表示，那么，分散进入所述中间氧化物层的所述第二金属粒子的含量为 20-99%。

(14). 根据 (10) - (13) 中任一项的电子器件，其中：包含在所述第二金属层中的第二金属粒子的平均粒径尺寸为 $0.01-10 \mu\text{m}$ 。

(15). 根据 (10) - (14) 中任一项的电子器件，其中：包含在所述第一金属层中的第一金属粒子的平均粒径尺寸为 $0.1-5 \mu\text{m}$ ，且包含在所述第二金属层中的第二金属粒子的平均粒径尺寸为 $0.05-5 \mu\text{m}$ 。

(16). 根据 (10) - (15) 中任一项的电子器件，其中：
包含在所述第二金属层中的第二金属粒子包含从 Ag, Pt, Rh, Ru, Ir, Au 和 Pd 中选择的一种、两种或多种金属元素，且
所述第一金属层包含与所述第二金属成分不同的金属，或包含所述金属与所述第二金属成分的合金。

(17). 根据 (10) - (16) 中任一项的电子器件，其中：所述第二金属层包含相对于金属总量为 0-20wt% 的玻璃糊。

(18). 根据 (17) 的电子器件，其中：所述玻璃糊的软化点为 $350-500^\circ\text{C}$ (含 350°C 和 500°C)。

(19). 根据 (17) 的电子器件，其中：所述玻璃糊的软化点大于等于 300°C 且小于 350°C ，或者大于 500°C 且小于等于 1000°C 。

(20). 根据 (10) - (19) 中任一项的电子器件，其中：所述第一金属层包含 Fe, Co, Cu 和 Ni 中的一种、两种或多种。

(21). 根据 (10) - (20) 中任一项的电子器件，其中：所述中间氧化物层包含作为氧化物的 FeO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CoO ,

Co_3O_4 , Cu_2O , Cu_3O_4 , CuO 和 NiO 中的一种、两种或多种。

(22). 根据 (10) - (21) 中任一项的电子器件, 其中:

通过所述中间氧化物层形成所述第一金属层与所述第二金属层之间的电传导, 且

所述中间氧化物层用作电阻元件。

(23). 根据 (22) 的电子器件, 其中: 从所述第一金属层到所述第二金属层形成的电阻元件部分具有 0 或正的温度系数。

(24). 根据 (22) 或 (23) 的电子器件, 其中:

介电层和内部电极交替层叠起来以形成多层结构,

在所述多层结构的两端形成的端电极与所述内部电极电连接以形成电容器, 以及

至少一个所述端电极从内部电极侧依次包括: 所述第一金属层, 所述中间氧化物层及所述第二电极层。

(25). 根据 (22) - (24) 中任一项的电子器件, 其中: 等效电路包括串联 CR 或 (LC) R 电路。

(26). 根据 (24) 或 (25) 的电子器件, 其中: 所述内部电极的层包含 Ni。

(27). 根据 (24) - (26) 中任一项的电子器件, 其中: 在每一所述端电极的外表面上形成一敷镀层。

(28). 一种制作电子器件的方法, 其中包括下列步骤:

准备用于第一和第二金属层的浆料, 其中至少有金属粒子分散在载体中, 且用于第二金属层的所述浆料中包含的金属的氧化-还原平衡曲线位于用于第一金属层的所述浆料中包含的金属的氧化-还原平衡曲线,

在基片上涂敷并烘干用于第一金属层的所述浆料,

在中性或还原性气氛中进行烧制, 在该气氛中用于第一金属层的所述浆料中包含的金属不会氧化, 由此得到第一金属层母体,

在所述第一金属层母体上涂敷并烘干用于第二金属层的所述浆料, 以及

在氧化分压条件下进行烧制，在该条件下所述第一金属层母体中包含的金属发生氧化但用于第二金属层的所述浆料中包含的金属不会氧化，由此，在所述第一金属层母体与用于第二金属层的所述浆料的界面上形成中间氧化物层并得到第一金属层和第二金属层。

(29). 根据(28)的电子器件制作方法，其中包括下列步骤：

涂敷、烘干和烧制用于第一金属层的所述浆料以形成底金属层
用电镀法在所述底层上形成金属薄膜从而形成第一金属层，以及在第一金属层上涂敷用于第二金属层的所述浆料。

(30). 一种制作电子器件的方法，其中包括下列步骤：

准备用于第一金属层的浆料，其中在氧化性气氛中烧制时会转化成氧化物的第一金属粒子至少分散在载体中，并准备用于第二金属层的浆料，其中即使在氧化性气氛中烧制时也不会转化成氧化物的第二金属粒子至少分散在载体中，

在基片上涂敷并烘干用于第一金属层的所述浆料，

在中性或还原性气氛中进行烧制，在该气氛中包含在用于第一金属层的所述浆料中的金属不会氧化，由此形成第一金属层母体，

在所述第一金属层母体上涂敷并烘干用于第二金属层的所述浆料，以及

在氧化性气氛中进行烧制，使所述第一金属层母体与用于第二金属层的所述浆料之间的界面发生氧化，由此，中间氧化物层在其上形成并且第二金属层所含的第二金属粒子分散进入所述中间氧化物层中，从而得到第一金属层，中间氧化物层和第二金属层。

(31). 根据(30)的电子器件制作方法，其中包括下列步骤：

涂敷烘干和烧制用于第一金属层的所述浆料形成底金属层

用电镀法在所述底金属层上形成金属薄膜从而形成第一金属层，
以及

在第一金属层上涂敷用于第二金属层的所述浆料。

(32). 根据(30)或(31)的电子器件制作方法，其中：用于第二金属层的所述浆料中包含的第二金属粒子的平均粒径尺寸在

0.01-20 μm 之间变化以控制所述中间氧化物层的电阻值。

(33). 根据 (30) - (32) 中任一项的电子器件制作方法, 其中: 用于第二金属层的所述浆料包含相对于金属总量为 0-20wt% 的玻璃糊, 并

控制所述玻璃糊的软化点来控制所述中间氧化物层的电阻值。

(34). 根据 (30) - (33) 中任一项的电子器件制作方法, 其中: 包含在第一金属层中的第一金属粒子的平均粒径尺寸为 0.1-5 μm , 第二金属层中的第二金属粒子的平均粒径尺寸为 0.05-5 μm , 且包含在第二金属层中的第二金属粒子从第二金属层分散到第一金属层从而形成第二金属粒子的 (导电) 路径。

(35). 根据 (30) - (34) 中任一项的电子器件制作方法, 其中: 介电层和内部电极层交替层叠起来以形成未成品芯片,

所述未成品芯片烧制成芯片元件,

在所述芯片元件上涂敷用于第一金属层的所述浆料并在中性或还原性气氛中进行烧制以形成第一金属层母体和中间氧化物层,

在所述母体上涂敷用于第二金属层的所述浆料, 以及

在氧化性气氛中进行烧制, 使所述第一金属层母体和相对于第二金属层的中间氧化物层之间的界面发生氧化, 由此形成端电极。

(36). 根据 (30) - (34) 中任一项的电子器件制作方法, 其中: 介电层和内部电极层交替地一个叠一个地层叠起来形成未成品芯片,

将所述未成品芯片烧制成芯片元件,

在所述芯片元件上涂敷用于第一金属层的所述浆料,

在用于第一金属层的所述浆料上涂敷用于第二金属层的所述浆料,

在中性或还原性气氛中进行烧制得到烧制组件,

将所述烧制组件置于氧化性气氛中, 在冷却工艺中使烧制成的用于第一金属层的浆料与第二金属层的界面发生氧化, 由此形成端电极层。

(37). 根据(30) - (34)中任一项的电子器件制作方法, 其中:
介电层和内部电极层交替层叠起来以形成未成品芯片,
在所述未成品芯片上涂敷用于第一电极层的所述浆料,
在用于第一电极层的所述浆料上涂敷用于第二金属层的所述浆料,

在还原性气氛中进行烧制得到烧制组件, 以及

在冷却过程中将所述烧制组件置于氧化性气氛中, 使烧制成的用于第一金属层的浆料与第二金属层的界面发生氧化, 由此形成端电极层。

根据(35) - (37)中任一项的电子器件制作方法, 其中: 第一金属层包含 Cu 和/或 Ni, 第二金属层包含从 Ag, Pd, Pt, Rh, Ir 和 Ru 中选择的一种、两种或多种。

附图的简要解释

图 1 是对根据本发明的 CR 组合电子元件的基本结构的剖面简图。

图 2 是对应用本发明的片状电阻元件的基本结构的剖面简图

图 3 是表示根据本发明的 CR 组合电子元件试样的 ESR 的图。

图 4 是根据本发明的 CR 组合电子元件的端电极部分的截面照片。

图 5 是图 4 的放大照片。

图 6 是根据本发明的电子元件的截面照片。

图 7 是应用本发明的片状电阻元件的截面照片。

图 8 是应用本发明的片状电容器电阻元件的截面照片。

图 9 是应用本发明的片状电容器的截面照片。

图 10 是应用本发明的片状电容器的截面照片。

图 11 是应用本发明的片状电容器的截面照片。

图 12 是应用本发明的片状电容器的截面照片。

图 13 是应用本发明的片状电容器的截面照片。

图 14 是表示应用本发明的电阻元件试样及对比试样的电阻值随

温度的变化的图。

图 15 是表示根据本发明的试样随温度变化的电阻频率特性的图。

图 16 是表示对比试样随温度变化的电阻频率特性的图形。

图 17 是表示中间氧化物层全部面积，从中间氧化物层观察确定的 Ag 粒子所占据的全部面积的比例，以及电阻值之间的关系的关系的图形。

实施本发明的最佳模式

根据本发明的电子器件的一个优选实施方案包括：含有至少一种金属的第一金属层和通过烧制金属粒子形成的第二金属层，且在它们中间夹有中间氧化物层。第二金属层所含金属粒子的氧化-还原平衡曲线位于第一金属层所含金属的氧化-还原平衡曲线之上，并且中间氧化物层包含该金属粒子的氧化物或第一金属层所含金属的氧化物。

这两个不同的金属层，即第一金属层和第二金属层，其中后者所含金属的氧化-还原平衡曲线位于前者所含金属的氧化-还原平衡曲线之上，在仅能使第一金属层所含金属成分氧化的氧化分压的条件下一起烧制。这可以仅使第一金属层和第二金属层之间的界面氧化，而得到均匀的氧化膜。

第一金属层包含金属粒子或金属，而第二金属层包含金属粒子。第一金属层通过烧制法或敷镀法形成，而第二金属层通过烧制形成。只要第二金属层所含金属成分的氧化-还原平衡曲线位于第一金属层所含金属成分的氧化-还原平衡曲线之上，对各个金属层所含的金属成分则没有特别的限制；可以根据电子器件需要何种功能，电子器件用于何种用途等等来选定合适的金属成分。此处提到的氧化-还原平衡曲线，例如为，一种众所周知的由 Ellingham 提出并由 Richardson 和 Jeffs 扩充的氧化-还原平衡曲线。

根据本发明，两种金属的这种氧化-还原平衡曲线不能相互重叠；第二金属层所含金属的氧化-还原平衡曲线必须位于第一金属层所含金属的氧化-还原平衡曲线之上。这意味着，在例如 300 到 1400

℃的温度范围内，一条曲线位于另一条曲线之上的这种关系应比 Ellingham 曲线所描述的关系更清楚。从数值方面看，尽管本发明对此无限制，但优选地使第二金属层所含金属和第一金属层所含金属氧化的氧化分压比率，其最小值具体地至少为 10^{-10} ，更具体地为 10^{-5} 。

关于第一金属层所含金属粒子或金属与第二金属层所含金属粒子的典型组合，优选地 Cu-Ag 用于电阻元件，Fe-Pd 用于磁性材料，Ti-Pd 用于介质材料，以及 Zn-Ag, Cu-Ag, Ni-Ag 和 Mn-Pd 用于半导体。尽管这些组合是按具体功能分类的，应当理解作各种变更；例如，半导体也可象在普通电子元件中那样用作电阻元件。

尽管金属粒子的尺寸随金属类型变化，但其尺寸应优选为约 0.01-10 μm ，更优选为约 0.05-5 μm 。如按金属量计算，第一电极层金属成分的含量应优选为约 10-95wt% (重量百分数)，更优选为约 20-90wt%，第二电极层金属成分的含量应优选为约 85-100wt%，更优选为约 90-100wt%。

优选但不唯一地，第一、第二金属层采用普通方法例如浸渍法、丝网印制法、转移法和无水敷镀法，尤其是浸渍法或丝网印制法形成。优选但不唯一地，形成的第一金属层厚度通常为约 5-100 μm ，更具体地为约 10-80 μm 。第二金属层厚度通常为约 5-100 μm ，更具体地为约 10-80 μm 。

当通过丝网印制法，浸渍法等形成第一、第二金属层时，优选地将金属粒子与有机载体一起研磨成浆料。通常，除了金属粒子之外，用于每一金属层的浆料包含用作无机粘合剂的玻璃糊，有机粘合剂和溶剂。

第一、第二金属层可含有玻璃糊。特别是当玻璃糊用于第一金属层时，可能会增强第一金属层对作为底层的基片的粘合力。对于要在中性或还原气氛中烧制的玻璃糊，优选使用即使在这种气氛中也能具有玻璃性能的玻璃糊。

如果玻璃糊满足此要求，那么对它的组成就没有特别限制。例如，可从以下选择使用一种、两种或更多种的玻璃糊：硅酸盐玻璃

(SiO_2 :20-80wt%, Na_2O :80-20wt%), 硼硅酸盐玻璃(B_2O_3 :5-50wt%, SiO_2 :5-70wt%, PbO :1-10wt%, K_2O :1-15wt%), 氧化铝硅酸盐玻璃(Al_2O_3 :1-30wt%, SiO_2 :10-60wt%, Na_2O :5-15wt%, CaO :1-20wt%, B_2O_3 :5-30wt%)。如果需要, 玻璃糊还可按给定的组成比例与其它添加剂混合, 例如, 0.01-50wt%的 CaO , 0.01-70wt% 的 SrO , 0.01-50wt% 的 BaO , 0.01-5wt%的 MgO , 0.01-70wt%的 ZnO , 0.01-5wt%的 PbO , 0.01-10wt%的 Na_2O , 0.01-10wt%的 K_2O 以及 0.01-20wt%的 MnO_2 。这些加入到玻璃糊中的添加剂总量最大为 50wt%。尽管对玻璃含量没有特别地限制, 相对于金属成分, 第一金属层通常应含有大约 0.5 到 20wt%, 优选为约 1 到 10wt%的玻璃, 第二金属层应含有大约 0 到 15wt%, 优选为约 0 到 10wt%的玻璃。

对有机粘合剂没有特别的限制, 它可以从通常用于陶瓷材料的粘合剂中选择。这些有机粘合剂包括乙基纤维、丙烯酸树脂、丁缩醛树脂等, 并且可和萘品醇、丁基卡必醇和煤油这样的溶剂一起使用。优选但不唯一地, 浆料中有机粘合剂和溶剂的含量应该与通常一样。例如, 有机粘合剂的含量应优选为约 1 到 5wt%而溶剂含量应优选为约 10 到 50wt%。

如果需要, 用于金属层的浆料还可包含诸如各种分散剂、塑化剂、介电材料和绝缘材料的添加剂。使用这些添加剂在总量优选为不大于 1wt%。

如前所述, 中间氧化物层中的氧化物为第一金属层中所含的金属粒子或金属的氧化物。并不总是需要将所有的金属粒子或金属氧化, 它们可表现为部分氧化的状态。在此情况下优选地, 如按氧量计算, 氧化物应至少占中间氧化物层总金属量的 10at% (原子百分数), 优选地至少占 25at%。对于形成的中间氧化物层的厚度没有特别的限制; 该厚度尽管依赖于诸如烧制时间和烧制温度的烧制条件, 但通常应控制在大约 $0.01\ \mu\text{m}$ 和大约 $30\ \mu\text{m}$ 之间, 具体地在约 $0.05\ \mu\text{m}$ 和大约 $20\ \mu\text{m}$ 之间。因而有可能控制从中间氧化物层所得到的电阻元件特性、半导体元件特性、磁性元件特性和介电材料元件特性。当要

制作的电子器件是 CR 组合的电子器件时，由于中间氧化物层起电阻元件的作用而得到所需的 ESR 值。尽管没有特别的限制，该 ESR 值应优选在 1-2000mΩ 的范围内。此处应指出，由于第一金属层在氧化时形成，玻璃等还存在于中间氧化物层中。

当中间氧化物层起电阻元件的作用时，所得到的电阻值应优选地为约 1-2000mΩ，并且更优选地为 10-1000mΩ。通常，通过 EPMA 等和 X 射线衍射可分别确定该氧化物的存在及其组成。

根据本发明的电子器件的另一优选实施方案包括：所含金属在氧化性气氛中烧制时会转化成氧化物的第一金属层和通过烧制即使在氧化性气氛中烧制也不会氧化的金属粒子而形成的第二金属层，且在它们之间夹有中间氧化物。中间氧化物层应优选地包含第一金属层所含金属的氧化物，并有第二金属层所含金属分散在其中。

第一金属层包含在氧化性气氛中烧制时会转化成氧化物的第一金属。通过把在氧化性气氛中烧制时会转化成氧化物的第一金属包含进第一金属层，在第二金属层的形成过程中，有可能使第一金属层和第二金属层之间界面的附近区域发生氧化，由此生成中间氧化物层。对这种金属没有特别的限制，只要它在氧化性气氛中烧制时会转化成氧化物即可。例如，可从以下选择使用一种、两种或多种金属：Mn, Fe, Co, Ni, Cu 和 Si，但优选 Ni, Cu 和 Ni-Cu 合金等。此处的术语“氧化性气氛”指可氧化性高于中性的气氛，例如，其氧化分压优选为至少 10^{-3} atm，更优选为至少 10^{-2} atm 的气氛。

该金属可在满足下述关系的氧化分压下进行处理，第二金属层所含第二金属的氧化-还原平衡曲线（例如，一种由 Ellingham 提出并由 Richardson 和 Jeffs 扩充的氧化-还原平衡曲线）位于第一金属层所含第一金属的氧化-还原平衡曲线之上，在此，第一金属层被氧化而第二金属层不被氧化。然而，对于一些金属，需要对氧化分压和温度进行严格控制，这使得制作工艺复杂了。因此，对于第一和第二金属层中所含的金属，为了器件的制作方便，而优选在中性或还原气氛和氧化性气氛中都能处理的金属。

当第一金属层中所含金属表现为粒子状态时，该金属粒子的平均粒径尺寸，尽管随其类型变化，但优选地为约 0.01-100 μm ，更优选为约 0.1-30 μm ，再优选地为约 0.01-10 μm ，以及更优选地为约 0.05-5 μm ，再优选地为约 0.1-5 μm ，还要优选地为约 0.2-3 μm 。第一电极层中金属成分的含量，按金属量计算，应优选地为约 10-95wt%，且更优选地为 20-90wt%。

优选但不唯一地，第一金属层采用普通方法例如浸渍法、丝网印制法、转移法和无水敷镀法形成，然而，更优选浸渍法或丝网印制法。优选但不唯一地，所形成的第一金属层厚度通常为约 5-100 μm ，更具体地为约 10-80 μm 。

当用丝网印制法或浸渍法形成第一金属层时，优选地将金属粒子与有机载体一起研磨成浆料。通常，除了金属粒子之外，用于该金属层的浆料包含用作无机粘合剂的玻璃糊，有机粘合剂和溶剂。

第一、第二金属层可含有玻璃糊。特别是当玻璃糊用于第一金属层时，有可能会增强第一金属层对用作底层的基片的结合力。对于要在中性或还原气氛中烧制的玻璃糊，优选使用即使在这种气氛中也能具有玻璃性能的玻璃糊。

如果玻璃糊满足此要求，那么对它的组成就没有特别限制。例如，可从以下选择使用一种、两种或更多种的玻璃糊：硅酸盐玻璃 (SiO_2 :20-80wt%， Na_2O :80-20wt%)，硼硅酸盐玻璃 (B_2O_3 :5-50wt%， SiO_2 :5-70wt%， PbO :1-10wt%， K_2O :1-15wt%)，氧化铝硅酸盐玻璃 (Al_2O_3 :1-30wt%， SiO_2 :10-60wt%， Na_2O :5-15wt%， CaO :1-20wt%， B_2O_3 :5-30wt%)。如果需要，玻璃糊还可按给定的组成比例与其它添加剂混合，例如，0.01-50wt%的 CaO ，0.01-70wt%的 SrO ，0.01-50wt%的 BaO ，0.01-5wt%的 MgO ，0.01-70wt%的 ZnO ，0.01-5wt%的 PbO ，0.01-10wt%的 Na_2O ，0.01-10wt%的 K_2O 和 0.01-20wt%的 MnO_2 。尽管对玻璃含量没有特别地限制，相对于金属成分，第一金属层通常应含有大约 0.5-20wt%，优选为约 1-10wt%的玻璃。此处应指出，相对于玻璃含量，玻璃中添加剂的总含量优选为 50wt% 或更低。

对所使用的有机粘合剂没有特别的限制，它可从通常用于陶瓷材料的粘合剂中进行适当地选择。这些有机粘合剂包括乙基纤维、丙烯酸树脂、丁缩醛树脂等，并且可和如 α -萜品醇、丁基卡必醇和煤油这样的溶剂一起使用。优选但不唯一地，浆料中有机粘合剂和溶剂的含量应该与通常一样。例如，有机粘合剂的含量应优选为约 1-5wt% 而溶剂含量应优选为约 10-50wt%。

如果需要，用于金属层的浆料还可包含诸如各种分散剂、塑化剂和绝缘材料的添加剂。使用这些添加剂的总量优选为不大于 1wt%。

第二金属层含有即使在氧化性气氛中烧制也不会氧化的第二金属粒子。通过烧制含有即使在氧化性气氛中也不会氧化的第二金属粒子的第二金属层，有可能使第一金属层和第二金属层之间界面的附近区域发生氧化，由此形成中间氧化物层。对这种金属粒子没有特别的限制，只要在氧化性气氛中烧制时不会氧化的金属粒子即可使用。然而，优选使用从以下选择的一种、两种或多种的金属粒子：Ag, Pt, Rh, Ru, Ir, Au 和 Pd，特别优选使用 Ag。

第二金属层中的第二金属粒子的平均粒径尺寸，优选地为约 0.01-20 μm ，更优选地为约 0.01-10 μm ，甚至更优选地为约 0.05-10 μm ，特别优选地为约 0.1-10 μm ，还要优选地为约 0.05-5 μm 。当粒径尺寸小于 0.01 μm 时，金属粒子有可能凝结在一起，所形成的浆料在涂敷和烘干时易于破裂。当粒径尺寸超过 20 μm 时，第一金属层的氧化程度保持不变。这又导致第二电极层的烧结能力降低，并因此导致在烧制后敷镀过程中敷镀溶液腐蚀氧化膜。

通过把第二金属粒子的粒径尺寸控制在上述范围内，可以控制中间氧化物层的电阻值。当在这种情况下使用平均粒径尺寸在 0.01-3.0 μm 的金属粒子时，金属粒子分散进入氧化膜的分散程度增加，而中间氧化物层的电阻值降低。因此，这种粒径尺寸可主要用于低电阻值目的。当粒子平均尺寸超过 3.0 μm 时，由于对金属粒子扩散进入中间氧化物层的一些限制，可得到相对较高的电阻值。在此应当理解，中间氧化物层的电阻值不仅受上述粒径尺寸的控制，而且受以下将要

描述的玻璃的组成、数量等的控制。

当第二金属粒子的平均粒径尺寸在 $0.05-5.0 \mu\text{m}$ ，具体地在 $0.05-3.0 \mu\text{m}$ 的范围内，有可能把它们分散进入中间氧化物层，从而在其中形成了路径。换言之，金属粒子分散进入中间氧化物层的情况相当于第一金属层中形成的氧化层分散或扩散进未凝聚的第二金属粒子中的情况。部分或全部的分散金属粒子置于熔融的、粘合的和凝结的状态，这样，它们通常可表现为细线或细纤维的形态，形成了从第二金属层到第一金属层的导电路径。通常，金属粒子越小，它们就越易于分散进入中间氧化物层。路径的形成随金属粒子的分散程度而变化，并且，分散量越大，路径越易形成。由于此导电路径的截面面积小，导电路径有给定的电阻值。然而，由于该电阻低于中间氧化物层的电阻，相当大部分的电流通过该导电路径从第二金属层到达第一金属层。

当氧化物金属用作电阻元件时，该电阻元件通常具有负温度特性。然而，由以上此种导电路径形成的电阻，由于该金属导体的截面面积小的已知事实，具有近乎零或正的温度特性，而不是这种负温度特性。从而有可能根据形成电阻的介质是由中间氧化物层中的氧化物形成还是由中间氧化物层中形成的导电路径形成，控制电子器件的特性，尤其是温度特性。导电路径在第二金属层和第一金属层之间建立了电连接。关于这一点，并不总是要求在第二金属层和第一金属层之间建立完全的连接；该导电路径可由部分导电通道形成。作为一个替代的办法，第二金属粒子可为离散状态。

由以上此种导电路径得到的电阻值，通常为约 $1\text{m}\Omega-3\Omega$ ，具体地为 $1\text{m}\Omega-2\Omega$ 。

第二金属粒子在中间氧化物层中的含量由从中间氧化物层截面观察确定的面积比表示，该面积比为，所形成的中间氧化物层中由第二金属粒子氧化物占据的那部分的面积（所有单个粒子或凝聚粒子的全部面积），与中间氧化物层全部面积的比值，即，面积比(%) = (扩散粒子的全部面积) / (中间氧化物层的全部面积) $\times 100$ 。在本发明中，

该比值应优选地为约 20-99%，更优选地为约 20-95%，以及甚至更优选地为约 50-95%。该面积比，例如，根据在图像分析仪上的中间氧化物层的图像分析，可通过计算中间氧化物层的全部面积和中间氧化物层中由第二金属粒子占据的部分的面积得到。

第二电极层中金属的含量，按金属量计算，应优选地为约 80-100wt%，更优先地为约 90-100wt%。

优选但不唯一地，第二金属层用普通方法例如浸渍法、丝网印制法和转移法形成，然而，特别优选浸渍法或丝网印制法。优选但不唯一地，第二金属层厚度通常为约 5-100 μm ，具体地为约 10-80 μm 。

当用丝网印制法或浸渍法形成第二金属层时，优选地将上述金属粒子与有机载体一起研磨成浆料。通常，除了上述金属粒子之外，用于该金属层的浆料包含用作无机粘合剂的玻璃糊、有机粘合剂和溶剂。

在第二金属层中，用玻璃糊来控制中间氧化物层的电阻值。通常，对玻璃糊的组成没有特别的限制，因为它在氧化性气氛中烧制。然而，对于电阻控制，例如，为降低中间氧化物层的电阻，优选地，玻璃的软化点为 350-500 $^{\circ}\text{C}$ （含 350 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ ）。为增加中间氧化物层的电阻，优选地，该玻璃的软化点大于等于 300 $^{\circ}\text{C}$ 且小于 350 $^{\circ}\text{C}$ ，或者，大于 500 $^{\circ}\text{C}$ 且小于等于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。例如，采用硼硅酸盐玻璃，铅硼硅酸盐玻璃等，且添加 BaO、CaO、SrO、ZnO、MnO、MnO₂、Ti₂O₃、Bi₂O₃ 和 Al₂O₃ 配制具有上述软化点的玻璃糊。

以下解释把软化点限制在上述温度范围的原因。为得到低的电阻值，要求在第一金属层母体氧化的同时，使第二金属层中的金属粒子分散进入氧化层。为此，第一金属层母体的氧化必须与第二金属层的烧制过程一致。为达到此目的，软化点必须在上述温度范围内。当玻璃软化点在大于等于 300 $^{\circ}\text{C}$ 且小于 350 $^{\circ}\text{C}$ 温度下得到高电阻值时，第二金属层可先于第一金属层的快速氧化反应而烧结好，结果，第二金属层中的金属粒子的扩散得到抑制。通过把软化点控制在大于 500 $^{\circ}\text{C}$ 且小于等于 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，第二金属层的烧制反应延迟，以使第二金属层

中的金属粒子的分散如上所述地得到抑制。在此应当理解，根据该金属层中所用金属的类型，上述范围可有微小变化，以及对于每种所用的金属，其软化点应优选地控制在适当的温度。

对第二金属层的玻璃含量没有特别的限制。然而通常，相对于金属成分，玻璃含量应为约 0-20wt%，及优选地为 0-10wt%。应当理解，对于使用如以上所说明的此种玻璃糊的第二金属层来说，没有必要对促进或延迟其烧制的方法加以限制；使用市场上可买到的树脂酸盐的方法也是可行的或者可对该金属粒子进行烧结延迟处理。还应当理解，上述优选的范围变化大小取决于所用金属粒子的尺寸，所用金属的组成等等。由于此原因，可以根据这些条件将玻璃含量控制在适当的值。

如前所述，中间氧化物层中的氧化物为第一金属层中所含金属粒子或金属的氧化物。并不总是需要将所有的金属粒子或金属氧化；它们可表现为部分氧化的状态。在此情况下优选地，如按氧量计算，氧化物应至少占中间氧化物层总金属量的 10at%，更优选地至少占 25at%。对于形成的中间氧化物层的厚度没有特别的限制；该厚度通常应控制在大约 0.01-30 μm 之间，具体地在 0.05-20 μm 之间，这取决于电子器件所需要的性能。根据烧制条件如烧制时间和烧制温度可控制中间氧化物层的厚度。因而有可能控制从中间氧化物层所得到的电阻元件特性、半导体元件特性、磁性元件特性和介电材料元件特性。通常，通过 EPMA 等和 X 线照射可分别确定该氧化物的存在和组成。

通常，都为层状形式的第一金属层、中间氧化物层、及第二金属层就以这样的次序形成。然而，应当指出，一部分中间氧化物层中的金属可能以氧化形态存在，以及第二金属层中的金属通常以烧结的形态或以将要烧结的粒子形态分散。分散金属的粒径尺寸应为约 0.1-5 μm ，尽管对其并没有特别的限制。在一种情况下，分散金属在中间氧化物层中以层状形态存在，在另一种情况下，分散金属粒子以路径的细线形态存在，在此，它们粘合在一起。在后一种情况下，路径的细线形态经常是复杂的波纹形状而不是直线形式。因此，从第一金属

层到中间氧化物层的过渡状态和/或从中间氧化物层到第二金属层的过渡有一个梯度。

根据本发明的电子器件从基片侧依次包括：第一电极层、中间氧化物层、以及第二电极层。该电子器件可在它的最外侧即第二电极层上形成敷镀层。敷镀层由镍、锡、焊料等形成。然而，敷镀层应优选地由镍敷镀层、锡层或锡-铅合金焊料层形成。在敷镀层中，镍敷镀层在第二电极层上形成，且最外层敷镀层由具有低电阻率和对焊料浸湿性良好的材料形成，该材料优选锡或锡-铅合金焊料，更优选锡-铅合金焊料。所形成的敷镀层不但可改善附着焊料的浸湿性和导线的固定，而且可保证线路与导线之间或接线板与导线之间的连接。此外，敷镀层完全覆盖在第二金属层之上，因而它能使该电子器件的电阻值稳定，使该电子器件的外表美观，并可保护该电子器件。

对于怎样形成敷镀层没有特别的限制，可用溅射或蒸发方法来进行无水电镀。然而，它优选使用在本领域中已知的电解质敷镀或无电敷镀的湿式敷镀方法，因为该敷镀层容易形成。当使用湿式方法时，优选使用电解质敷镀方法，因为镍敷镀层在端电极上形成。可使用电解质敷镀或无电敷镀方法形成锡或锡-铅合金焊料层，因为有敷镀层敷镀在其上的镍层为金属。然而，优选使用电解质敷镀方法。对于每一镍敷镀层和外部敷镀层，其厚度应优选地为约 $0.1-20\ \mu\text{m}$ ，及更优选地为 $1-20\ \mu\text{m}$ 。

对用于电子器件的基片没有特别的限制。即可使用简单的电子器件载体或基片，例如，它们由诸如玻璃、氧化铝和硅或各种树脂材料的无机材料形成。当本发明应用于诸如电阻片、CR 组合元件、LR 组合元件和 LCR 组合元件的芯片元件或组合元件时，多层芯片元件、电容器或包括绝缘体和导体的电感器用作基片。在这种情况下，基片在终端部分形成。

下面，解释怎样制作本发明的电子器件。

每个用于第一和第二金属层的浆料都是通过将上述各种金属粒子与上述有机载体一起研磨而配成。

通过印制、转移或浸渍，将用于第一金属层的浆料涂敷在上述的此种基片上，接着烘干并烧制。对烘干条件没有特别的限制，应当理解，通常在约 50-200℃，具体地在约 60-200℃下进行大约 5-10 分钟或约 10-60 分钟的烘干。烧制必须在这样的条件下进行，即第一金属层在其中不被氧化且在中性或还原性气氛烧制。尽管对烧制气氛没有特别的限制，应当理解，优选氮气或氮-氢混合气。在混合气中氮气的浓度应优选地在 50-99%，更优选地在 80-98% 的范围内。烧制温度应优选地在 300-1500℃，更优选地在 600-1000℃ 的范围内。关于烧制时间，应优选地将浆料在上述温度范围内保持大约 0-1 小时。

接着，通过印制、转移或浸渍，将用于第二金属层的浆料涂敷在通过上述得到的第一金属层的母体上，然后烘干。此时，根据随电子器件功能和电路而定的图案来印制浆料。尽管对烘干条件没有特别的限制，应当理解，通常在约 50-200℃ 下进行大约 5-10 分钟的烘干。

随后，烧制在这样一种氧化分压下进行，即在其中，第一金属层母体所含的金属粒子氧化而第二金属层浆料所含的金属粒子未氧化。因而，应根据金属粒子的型号等来适当地控制氧化分压。烧制温度应优选地在 400-900℃，更优选地在 500-800℃ 的范围内，以及在此温度范围内进行控制电阻值。关于烧制时间，应优选地将浆料在上述温度范围内保持大约 0 到 1 小时。在此方法中，使第一金属层和第二金属层之间界面的附近区域发生氧化。优选地在同时，将第二金属层中的金属分散进中间氧化物层，使中间氧化物层和第一、第二金属层一起完成。

此处应指出，可用敷镀来形成第一金属层。在这种情况下，首先把用于第一金属层的浆料涂敷在基片上形成底层，接着在底层上形成敷镀层。底层的形成使得敷镀层易于形成。可通过诸如电解质敷镀和无电敷镀之类的湿式敷镀或者诸如溅射法和蒸发法之类的无水敷镀方法形成敷镀层。

下面，解释本发明的电子器件在电阻片和多层陶瓷电容器中的应用。在电阻片和多层陶瓷电容器中，钛酸钡用作绝缘体或介电材料，

而通过把镍嵌入其中作为内部导体形成导电片。因而，电阻片的两个端面之间有了电连接，另一方面，可交替地使内部导体与多层陶瓷电容器的两个端面连接在一起。

对于形成绝缘体层的绝缘体材料没有特别的限制；可使用各种绝缘体材料。例如，优选使用钛氧化物，钛酸盐基组合氧化物或它们的混合物。对于钛氧化物，如果需要，向 TiO_2 加入总量为约 0.001-30wt% 的 NiO 、 CuO 、 Mn_3O_4 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 等得到的混合物通常被采用，对于钛酸盐基组合氧化物，通常使用钛酸钡 (BaTiO_3)，其中 Ba/Ti 原子比优选地为约 0.95-1.20。钛酸盐基组合氧化物 (BaTiO_3) 可包含 MgO 、 CaO 、 Mn_3O_4 、 Y_2O_3 、 V_2O_5 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 SrO 、 Na_2O 、 K_2O 等，其总量为约 0.001-30wt%。另外，为控制烧制温度、线性膨胀系数等，钛酸盐基组合氧化物可包含 (BaCa) SiO_3 玻璃等。尽管对绝缘体层的厚度没有特别的限制，但其厚度通常应为约 10-1000 μm 。

对于形成介电层的介电材料没有特别的限制；可使用各种介电材料。然而，介电层优选地由以下材料形成：例如，钛氧化物，钛酸盐基组合氧化物或它们的混合物，它们可参考上述内容。对于钛氧化物，可使用与上述相同的材料。另外，为控制烧制温度、线性膨胀系数等，钛氧化物还可包含诸如 (BaCa) SiO_3 玻璃的玻璃。尽管对单个介电层的厚度没有特别的限制，但其厚度通常应为约 5-20 μm 。尽管对层叠起来的介电层的数量也没有特别的限制，但其数量通常应为约 2-300。

对内部导体所含的导电材料没有特别的限制。然而，如果抗还原材料用作形成绝缘体层的材料，那么优选地使用廉价的基片材料等。对于用作导电材料的金属，优选地使用镍或镍合金。优选含有从 Mn 、 Cr 、 Co 、 Al 等中选出的至少一种元素的镍合金。在这种情况下优选地，在该镍合金中镍的含量应为 95wt% 或更大。

此处应当理解，镍或镍合金还可包含诸如 P 之类的各种微量成分，其含量最高为约 0.1wt%。

内部导体的厚度由它的用途等决定，并且通常为约 $0.5-5\ \mu\text{m}$ 。

在下面，解释怎样制作电阻片和多层陶瓷电容器。

为制作根据本发明的电阻片和多层陶瓷电容器，用普通印制法或薄片形成方法用浆料配制未成品芯片，接着烧制未成品芯片。随后，用于第一金属层的浆料用浸渍法等方法在未成品芯片上涂敷形成，并在中性或还原性气氛中烧制以在它的端面上形成第一金属层的母体，由此得到芯片元件，它的两个端面之间建立了电连接。用于第二金属层的浆料在所得芯片元件的两个端面上涂敷形成，并在氧化性气氛中烧制以使第一金属层母体所含金属氧化，由此，在第一金属层母体和第二金属层浆料之间界面的附近区域形成中间氧化物层。同时，氧化层扩散进入第二金属层所含的未凝聚的金属中，这导致，第二金属层所含金属分散进入氧化层。通过控制分散金属的量，那么有可能如以下详细描述那样控制中间氧化物层的电阻值。

通过将用于绝缘体层或介电层的原料与有机载体一起研磨，配制成用于绝缘体层的浆料或用于介电层的浆料。

将与绝缘体层或介电层的组成相对应的粉末用于原料，该原料用于绝缘体层或介电层。对怎样制造用于绝缘体层或介电层的原料没有特别的限制。例如，当钛酸钡用作钛酸盐基组合氧化物时，优选地使用这样一种方法，其中，将用热水合成法等合成的 BaTiO_3 与辅助原料一起混合。还优选地使用无水合成法或热水合成法，在无水合成法中，将 BaCO_3 、 TiO_2 和辅助原料的混合物为进行固相反应而煅烧。另一方面，将由共同沉淀作用法、溶胶-凝胶法、碱性水解法、沉淀混合法等方法所得到的沉淀物与辅助原料的混合物，为进行合成而煅烧。对辅助原料来说，使用至少一种的氧化物或烧制时会转化为氧化物的各种化合物，例如碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、氢氧化物以及有机金属化合物。

用于绝缘体层或介电层的原料的平均粒径尺寸取决于端面绝缘体层或介电层的平均粒径尺寸。然而通常，应使用平均粒径尺寸为约 $0.3-1.0\ \mu\text{m}$ 的粉末。

有机载体通过将粘合剂溶解在有机溶剂中形成。对用于有机载体的粘合剂没有特别的限制；可从诸如乙基纤维之类的普通粘合剂范围内进行适当的选择。对所用的有机溶剂也没有特别的限制；可从诸如萘品醇、丁基卡必醇、丙酮、以及甲苯之类的各种有机溶剂范围内进行适当的选择，这取决于所用的诸如印制法或薄片形成法之类的方法。

用于内部导体的浆料通过将前述的各种导电金属或合金，或者在与前述有机载体一起烧制后会转化成前述导电材料的各种氧化物，有机金属化合物，树脂酸盐等研磨形成。

对前述的每一个浆料中的有机载体的含量没有特别的限制；每个浆料可包含通常含量的有机载体。例如，优选地使用约 1-5wt% 的粘合剂和约 10-50wt% 的溶剂。如果需要，每个浆料可包含从各种分散剂、塑化剂、绝缘体等中选择的添加剂。在这种情况下优选地，这些添加剂的总量应不大于 10wt%。

当通过薄片形成方法得到电阻片时，首先将用于形成绝缘体层的浆料形成未加工薄片。将这些未加工薄片一个叠一个地层叠到给定厚度，并且将用于内部导体的浆料印制在该层叠片上。接着，包含层叠到给定厚度的未加工薄片的层叠片加在印制浆料上。当多层陶瓷电容器由薄片形成方法得到时，把用于介电层的浆料用来形成未加工薄片。将一些这样的未加工薄片一个叠一个地层叠起来，并且将用于内部电极的浆料印制在该层叠片上。接着，把一未加工薄片层叠在印制浆料上。以这种方式，将有内部电极印制在其每一片上的薄片与未加工薄片交替地层叠起来。最后，给定数量的未加工薄片层叠在该层叠片上。把最后得到的层叠片进行热压，并接着切割成给定形状而得到未成品芯片。为使电阻片中的内部导体的导电性更完美，将绝缘体薄片和内部导体形成于其每一片上的薄片交替地层叠起来是可接受的。

在烧制之前，在普通条件下将粘合剂去掉。当把诸如 Ni 之类的基体金属和 Ni 合金用于内部导体的导电材料时，应优选地在下列条件下将粘合剂去掉：

加热速率：5-300℃/小时，具体地，10-100℃/小时

保持温度：200-400℃，具体地，250-300℃

温度保持时间：0.5-24小时，具体地，5-20小时

气氛：空气

根据内部导体浆料中导电材料的型号可适当地确定用于烧制未成品芯片的气氛。然而当把诸如 Ni 或 Ni 合金的基片材料用作导电材料时，优选地将这样一种气体混合物用作烧制气氛，该气体混合物包含有主要成分为 N_2 并进一步包含 1-10% 的 H_2 和在 10-35℃ 下由水蒸汽压力得到的 H_2O 气体的。优选地，氧化分压在 10^{-8} - 10^{-12} atm 的范围内。当氧化分压低于下限压力时，内部导体的导电材料异常烧结，经常导致内部导体中的断裂。当氧化分压高于上限压力时，内部导体易于氧化。

烧制保持温度应优选地在 1100-1400℃，及更优选地在 1200-1300℃ 的范围内。当保持温度低于下限时，致密化较差，当保持温度高于上限时，内部电极有可能断裂。烧制温度保持时间应优选地在 0.5-8 小时，以及更优选地在 1-3 小时的范围内。

当在还原性气氛中进行烧制时，给电阻片或电容器片退火是优选地。进行退火以使绝缘体层再氧化，由此显著地延长 IR 加速寿命。

优选地，退火气氛中的氧化分压应为至少 10^{-6} atm，及具体地为 10^{-6} atm- 10^{-8} atm。当氧化分压低于下限时，它难以使绝缘体层或介电层再氧化，当氧化分压高于上限时，内部导体易于氧化。

优选地，退火保持温度应小于等于 1100℃，具体地在 500-1000℃。当保持温度低于下限时，绝缘体层或介电层的氧化势必变得不足，导致寿命受损，而当保持温度高于上限时，发生内部导体的氧化，导致载流量和电容器电容的减小。此外，内部导体与绝缘材料或介电材料相互作用，又导致寿命受损。

在此应当理解，退火步骤可以仅包括加热步骤和冷却步骤。在这种情况下，温度保持时间为零，保持温度相当于最高温度。优选地，温度保持时间应为 0-20 小时，更优选地为 2-10 小时。对于气氛气体，

优选地使用加湿 H_2 气体等。

还应当理解，在前述的去除粘合剂、烧制和退火步骤中，可用增湿剂等给 N_2 、 H_2 、混合气体等增加水分。在这种情况下优选地，水的温度应为约 $5-75^\circ C$ 。

去除粘合剂、烧制和退火步骤可连续或独立地实施。

当这些步骤连续实施时，优选地在粘合剂移动之后，改变气氛，不进行冷却。接着，把温度增到烧制保持温度，在此温度进行烧制。接着，实施冷却，并在达到退火保持温度时，将气氛改变到退火气氛。

当这些步骤独立实施时，在粘合剂去除步骤，温度增到给定的保持温度，保持给定的时间，并接着将温度降到室温。在这种情况下，粘合剂移动时气氛应与上述连续步骤中所用气氛相同。在退火步骤，温度增到给定的保持温度，保持给定的时间，并接着将温度降到室温。在这种情况下，退火气氛应与上述连续步骤中所用气氛相同。也可以，粘合剂移动步骤和烧制步骤连续实施，只有退火步骤独立实施，或者，只有粘合剂移动步骤独立实施，而烧制和退火步骤依次实施。

下面，解释怎样形成金属层和中间氧化物层。

在氧化性气氛中烧制而氧化的金属粒子，如果需要，与玻璃糊一起，分散进入载体以得到用于第一金属层的浆料。

即使在上述氧化性气氛中烧制也不会氧化的金属粒子，如果需要，与玻璃糊一起分散进入载体以得到用于第二金属层的浆料。

用浸渍方法，将用于第一金属层的浆料涂敷在如上述所得到的芯片元件之上，并接着烘干。尽管对烘干条件没有特别的限制，应当理解，通常应在大约 $50-200^\circ C$ 内烘干大约 0-1 小时。

将如此涂敷的用于第一金属层的浆料烘焙（通过烧制）到芯片元件上。优选地，应在中性的 N_2 气氛或包括 N_2+H_2 还原性混合气体的气氛中，在大约 $600-1000^\circ C$ 内烧制大约 0-1 小时。

在第一电极层的母体如上述形成之后，用于第二金属层的浆料在与用于第一金属层的浆料的情况相同的条件下涂敷形成。

在用于第二金属层的浆料如上述通过涂敷形成之后，它在氧化性

气氛如空气中在大约 400-900℃内烧制大约 0-1 小时。在此烧制方法中，只有第一金属层母体的表面层氧化，因而在第一金属层和第二金属层之间形成包含第一金属层所含金属的氧化物的均匀中间氧化物层。在这种情况下优选地，第二金属层所含金属粒子应分散进中间氧化物层。

进一步地，具有在其上形成的金属层等的芯片元件，可浸渍或以其它方式放入镀镍槽、锡焊料镀槽或锡-铅合金焊料镀槽中，形成包含镍层/锡或锡-铅合金层的敷镀层。通过敷镀层的形成，有可能提高抗焊料侵蚀性和可焊性。尽管对镍层/锡或锡-铅合金层的厚度没有特别的限制，应当理解，每层通常应为约 1-20 μm。

图1示出了 CR 组合电子元件的一个典型结构，该元件是按上述内容和根据本发明制作的。在图 1 中，CR 组合电子元件包括介电层 2，内部电极层 3，第一金属层 4，中间氧化物层 5，以及第二金属层 6。在这种情况下优选地，由第一金属层 4，第二金属层 6 和中间氧化物层 5 构成的端电极都应在外部形成敷镀层。应当理解，中间氧化物层 5 的电阻值取决于受到最小厚度、金属氧化物等限制的导电率。

在图 1 所示的实施方案中，中间氧化物层 5 在 CR 组合电子元件的两端上制作。然而，中间氧化物层也可在 CR 组合电子元件的一端上单独形成。在这种情况下，只有一个端电极对等效串联电阻起作用。然而，在普通方法中，中间氧化物层在 CR 组合电子元件的两端上形成。

图 2 示出了片状电阻元件器的一个典型结构，该元件根据上述内容和根据本发明形成。在图 2 中，片状电阻元件器包括绝缘体层 12，内部导体层 13，第一金属层 14，中间氧化物层 15，以及第二金属层 16。在这种情况下优选地，由第一金属层，第二金属层和中间氧化物层构成的端电极都应在外部形成敷镀层 17。

实例

参考实例更直观地解释本发明。

实例 1

介电层

BaCO_3 (平均粒径尺寸 $2.0 \mu\text{m}$) 和 TiO_2 (平均粒径尺寸 $2.0 \mu\text{m}$) 用作介电层的主要原料。Ba/Ti 的原子比为 1.00。进一步地, 所用添加剂 MnCO_3 、 MgCO_3 、 Y_2O_3 及 $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$ 各自的量相对于 BaTiO_3 分别为 0.2wt%、0.2wt%、2.1wt% 及 2.2wt%。这些原料粉末在水下球磨机中混合在一起, 并烘干。所得粉末混合物在 1250°C 下煅烧 2 小时。煅烧产品在水下球磨机中研磨, 并烘干。将所得煅烧粉末与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的亚甲氯化物和丙酮混合以配制介电稀浆。用刮片工艺将所得介电稀浆形成为未加工介电薄片。

内部电极

基体金属 Ni 的粉末 (平均粒径尺寸 $0.8 \mu\text{m}$) 用作内部电极材料。接着, 粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的乙基纤维和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于内部电极的浆料。

用于第一金属层的浆料

Cu 粉 (平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$) 和其中添加有 7wt% 铈基玻璃的 Cu 粉用作用于第一金属层的浆料材料。该粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于每一端电极的浆料。

用于第二金属层的浆料

Ag 粉 (平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$) 和其中添加有 1wt% 铅硼硅酸盐玻璃的 Ag 粉用作用于第二金属层的浆料材料。该粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于每一端电极的浆料。

CR 设备的制备

将未加工薄片一个叠一个地层叠起来达到给定的厚度。将用丝网印制法印制成的给定数量的未加工薄片层叠在层叠片上, 该层叠方式为: 用于内部电极的浆料的两端交替地从用于介电层的浆料的两端外露。最后, 将在其每片上没有印制内部电极的给定数量的未加工薄片

层叠在层叠片上。接着，将组合成的层叠片热压，并切割成烧制后为 $3.2 \times 1.6 \times 1.0 \text{mm}$ 大小的未成品芯片，由此得到未成品芯片。

将由此得到的未成品芯片置于空气中在 80°C 下烘干 30 分钟。接着，未成品芯片在增加水分的 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ($\text{H}_2:3\%$) 还原性气氛中保持在 1300°C 下烧制 3 小时。进一步地，未成品芯片在增加水分的氧化分压为 10^{-7}atm 的 H_2 气氛中保持在 1000°C 温度下 2 小时，由此得到芯片元件。

用于第一金属层的浆料通过把其中添加有相对于金属成分 7wt% 的玻璃糊的 Cu 分散进入有机载体中得到，把浆料涂敷在所得到的芯片元件的两端上，烘干，且在 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 气氛中保持在 770°C 下烧制 10 分钟，由此形成第一金属层。

接着，用于第二金属层的浆料通过把其中添加有相对于金属成分 1wt% 的玻璃糊的 Ag 分散进入有机载体中得到，把浆料用浸渍法涂敷在第一金属层形成于此的芯片元件的两端上，烘干，且在空气中保持在 $600\text{--}750^\circ\text{C}$ 下烧制 10 分钟，由此形成第二金属层，并且在同时，使第一金属层表面氧化形成中间氧化物层。此时，保持在 600°C 、 650°C 、 700°C 和 750°C 温度下 1 分钟、5 分钟和 10 分钟，以控制第二金属层的厚度。对第二金属层的 X 射线衍射分析法表明存在有 Cu_2O 、 Cu_3O_4 和 CuO 。

接着，镍敷镀层和锡-铅合金敷镀层用电解法在每一个所得到的含有如上所述的这些添加成分的试样上依次形成，而得到有 $22 \mu\text{F}$ 静电电容量的 CR 组合电子元件试样。还测量了每个所得到的试样的 ESR。该结果绘于图 3 中。保持在 650°C 下烧制 10 分钟得到的一个试样的端部的截面照片在此附上作为图 4，并且图 4 的放大照片在此附上作为图 5。

如图 4 和图 5 所示，中间氧化物层（用在端电极中间部分的附近区域内的黑色带状区域表示）在第一金属层和第二金属层之间形成。进一步地，所得到的 CR 组合电子元件用作 DC-DC 转换器的电源旁路电容器，其开关频率在 $1\text{KHz}\text{--}10\text{MHz}$ 内变化。结果，发现该 CR

组合电子元件可以不产生例如振荡的电压波动，正常地发挥作用。

如在实例 1 中那样制备了一个试样，不同的是使用了 $4.5 \times 3.2 \times 2.0 \text{ mm}$ 的未成品芯片。此试样发现能进一步增强电路的稳定性。

如图 3 所示，可通过在烧制第二金属层时改变烧制温度和保持时间来改变或控制 ESR。

实例 2

除了用 Ni 粉（平均粒径尺寸 $0.4 \mu\text{m}$ ）、Ni-Cu 粉（平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$ ）、Fe 粉（平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$ ）及 Co 粉（平均粒径尺寸 $0.01\text{-}10 \mu\text{m}$ ）代替 Cu 粉用作用于第一金属层的材料，如在实例 1 中那样得到了一些试样。

每个所得到的试样的 ESR 如在实例 1 中那样测量。结果，尽管所测得的 ESR 与实例 1 略有不同，但得到了大体相似的结果。

实例 3

除了用 Au 粉（平均粒径尺寸 $1.0 \mu\text{m}$ ）、Pt 粉（平均粒径尺寸 $0.1\text{-}5 \mu\text{m}$ ）、Pd 粉（平均粒径尺寸 $0.01\text{-}5 \mu\text{m}$ ）、Rh 粉（平均粒径尺寸 $0.1\text{-}10 \mu\text{m}$ ）及 Ir 粉（平均粒径尺寸 $0.1\text{-}10 \mu\text{m}$ ）用作用于第二金属层的材料之外，如在实例 1 中那样得到了一些试样。

每个所得到的试样的 ESR 如在实例 1 中那样测量。从而，尽管所测得的 ESR 与实例 1 略有不同，但得到了大体相似的结果。

实例 4

在实例 1 中，用于第一金属层的金属的 Ni 粉（平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$ ）和其中添加有 7wt% 锶基玻璃的 Ni 粉用作第一金属层的浆料材料。该粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于每一端电极的浆料。

作为用于第二金属层的金属的 Pd 粉（平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$ ）和

其中添加有 1wt% 铅硼硅酸盐玻璃的 Pd 粉用作第二金属层的浆料材料。该粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于每一端电极的浆料。

将如在实例 1 中那样得到的未成品芯片在 80℃ 下置于空气中 30 分钟，并烘干。接着，未成品芯片在增加水分的 $N_2+H_2(H_2:3\%)$ 还原性气氛中保持在 1300℃ 下烧制 3 小时。进一步地，未成品芯片在增加水分的氧化分压为 10^{-7} atm 的 H_2 气氛中保持在 1000℃ 下 2 小时，由此得到芯片元件。

把用于第一金属层的浆料涂敷在所得到的芯片元件的两端上，烘干，且在中性或还原性气氛中在 1000℃ 下烧制 10 分钟而得到 Ni 端电极（第一电极层）。

接着，把用于第二金属层的浆料用浸渍法涂敷在第一金属层上，烘干，且在空气中保持在 800℃ 下烧制 1 分钟，由此形成第二金属层，并且在同时，使第一金属层表面氧化形成中间氧化物层。用中间氧化物层的 X 射线衍射分析来确定 NiO 的存在。

接着，镍敷镀层和锡-铅合金敷镀层用电解法在每一个所得到的含有如上所述的这些添加成分的试样上依次形成，而得到有 $1\mu F$ 静电电容量的 CR 组合电子元件试样。通过测量，发现每个试样都有 $500m\Omega$ 的 ESR。当把第二金属层的浆料中的金属从 Pd 改变为 Pt，也得到了大体相同的结果。进一步地，所得到的 CR 组合电子元件作用于 DC-DC 转换器的电源旁路电容器。结果，发现该 CR 组合电子元件可以不产生例如振荡的电压波动，正常地发挥作用。如在实例 4 中那样制备了一个试样，不同的是使用了 $4.5\times 3.2\times 2.0mm$ 的未成品芯片。通过测量，发现该试样有 $1000m\Omega$ 的 ESR。此试样用作如上所述的旁路电容器。从而发现电路的稳定性得到进一步的提高。

实例 5

在实例 4 中，把用于第一金属层的浆料涂敷在所得到的未成品芯片的两端上，并烘干。在其上涂敷有第一金属层的未成品芯片上，把

用于第二金属层的浆料用浸渍法涂敷在用于第一金属层的浆料之上，并烘干。

将其上涂敷有端电极浆料（用于第一和第二金属层）的未成品芯片置于空气中在 80℃ 下烘干 30 分钟。随后，未成品芯片在增加水分的 $N_2+H_2(H_2:3\%)$ 还原性气氛中保持在 1300℃ 下烧制 3 小时，接着，未成品芯片在增加水分的氧化分压为 10^{-7} atm 的 H_2 气氛中保持在 1000℃ 下 2 小时，以及最后，保持在 700℃ 下冷却 10 分钟，由此形成芯片元件，并且在同时，在第一金属层表面氧化的同时形成第一和第二金属层，由此形成中间氧化物层。用中间氧化物层的 X 射线衍射分析法来确定 NiO 的存在。

接着，镍敷镀层和锡-铅合金敷镀层用电解法在每一个所得到的含有如上所述的这些添加成分的试样上依次形成，而得到有 1 μ F 静电电容量的 CR 组合电子元件试样。通过测量，发现每个试样都有 200m Ω 的 ESR。进一步地，所得到的 CR 组合电子元件作用于 DC-DC 转换器的电源旁路电容器。结果，发现该 CR 组合电子元件可以不产生例如振荡的电压波动，正常地发挥作用。如在实例 4 中那样制备了一个试样，不同的是使用 4.5 \times 3.2 \times 2.0mm 的未成品芯片。通过测量，发现该试样有 900m Ω 的 ESR。此试样用作如上所述的旁路电容器。从而发现电路的稳定性得到进一步的提高。

以上实例都致力于本发明在多层陶瓷电容器中的应用。然而，本发明决不局限于这样的多层陶瓷电容器；本发明可广泛地应用在导体元件、半导体元件和其它组合电子元件。

实例 6

用于第一金属层的浆料

把其中有 7wt% 锶基玻璃（平均粒径尺寸 0.5 μ m）的 Cu 粉（平均粒径尺寸 0.3 μ m）分散进入载体以得到用于第一金属层的浆料。

用于第二金属层的浆料

把其中有 1wt% 铅基玻璃（平均粒径尺寸 1.0 μ m）的 Ag 粉（平

均粒径尺寸 $3.0\ \mu\text{m}$) 分散进入载体以得到用于第二金属层的浆料。

基片

使用市场上可买到的 99.6%氧化铝基片。

电子器件的制备

用于第一金属层的浆料用丝网印制法根据给定的图案印制在基片上，烘干，在 $\text{N}_2+\text{H}_2(\text{H}_2:3\%)$ 混合气氛中在 770°C 下烧制 10 分钟，由此，形成第一电极层的母体。此时，用于第一金属层的浆料的厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 。把用于第二金属层的浆料以将第一金属层的母体完全覆盖的方式，印制在烧结的第一金属层的母体上，烘干，并在空气中在 650°C 烧制 10 分钟。从而，得到了一种电子器件，它包括：包含第一金属层母体所含 Cu 的氧化物的中间氧化物层，第一金属层和第二金属层。

所得到的电子器件的截面照片在此附上作为图 6。如图 6 所示，形成了在其上按所述顺序有作为第一金属层的 Cu 金属层 22、作为中间氧化物层的 Cu 氧化物层 23 以及作为第二金属层的 Ag 金属层 24 的基片 21。用 EPMA 确定在 Cu 氧化物层 23 中氧的存在，并用 X 射线衍射法确定 Cu 氧化物为 Cu_2O 。

实例 7

用于第一金属层的浆料

把其中有 7wt% 锶基玻璃（平均粒径尺寸 $0.5\ \mu\text{m}$ ）的 Ni 粉（平均粒径尺寸 $0.2\ \mu\text{m}$ ）分散进入载体以得到用于第一金属层的浆料。

用于第二金属层的浆料

把其中有 1wt% 铅基玻璃（平均粒径尺寸 $1.0\ \mu\text{m}$ ）的 Ag 粉（平均粒径尺寸 $3.0\ \mu\text{m}$ ）分散进入载体以得到用于第二金属层的浆料。

基片

使用市场上可买到的 99.6%氧化铝基片。

电子器件的制备

用于第一金属层的浆料用丝网印制法根据给定的图案印制在基片

上，烘干，在 $N_2+H_2(H_2:3\%)$ 混合气氛中在 $900^\circ C$ 下烧制 10 分钟，由此，形成第一电极层的母体。此时，用于第一金属层的浆料的厚度为 $20\ \mu m$ 。把用于第二金属层的浆料以将第一金属层的母体完全覆盖的方式，印制在烧结的第一金属层的母体上，烘干，并在空气中在 $750^\circ C$ 烧制 10 分钟。从而，得到了一种电子器件，它包括：包含第一金属层母体所含 Ni 的氧化物的中间氧化物层，第一金属层和第二金属层。

从而，Ni 氧化物层即厚度为 $3\ \mu m$ 的中间氧化物层可在 Ni 金属层即第一金属层和 Ag 金属层即第二金属层之间形成。用 EPMA 确定在 Ni 氧化物层中氧的存在，并用 X 射线衍射法确定 Ni 氧化物为 NiO。

实例 8

用于第一金属层的浆料

把其中有 7wt% 锶基玻璃（平均粒径尺寸 $0.5\ \mu m$ ）的 Mn 粉（平均粒径尺寸 $1.0\ \mu m$ ）分散进入载体以得到用于第一金属层的浆料。

用于第二金属层的浆料

把其中有 1wt% 铅基玻璃（平均粒径尺寸 $1.0\ \mu m$ ）的 Pd 粉（平均粒径尺寸 $0.5\ \mu m$ ）分散进入载体以得到用于第二金属层的浆料。

基片

使用市场上可买到的 99.6% 氧化铝基片。

电子器件的制备

用于第一金属层的浆料用丝网印制法根据给定的图案印制在基片上，烘干，在 $N_2+H_2(H_2:3\%)$ 混合气氛中在 $900^\circ C$ 下烧制 10 分钟，由此，形成第一电极层的母体。此时，用于第一金属层的浆料的厚度为 $20\ \mu m$ 。把用于第二金属层的浆料以将第一金属层的母体完全覆盖的方式，印制在烧结的第一金属层的母体上，烘干，并在空气中在 $800^\circ C$ 烧制 10 分钟。从而，得到了一种电子器件，它包括：包含第一金属层母体所含 Mn 的氧化物的中间氧化物层，第一金属层和第二金属

层。

从而，Mn 氧化物层即厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的中间氧化物层可在 Mn 金属层即第一金属层和 Pd 金属层即第二金属层之间形成。用 EPMA 确定在 Mn 氧化物层中氧的存在，并用 X 射线衍射法确定 Mn 氧化物为 MnO。

实例 9

用于底金属层的浆料

把其中有 7wt% 锶基玻璃（平均粒径尺寸 $0.5\ \mu\text{m}$ ）的 Cu 粉（平均粒径尺寸 $0.3\ \mu\text{m}$ ）分散进入载体以得到用于第一金属层的浆料。

用于第二金属层的浆料

把其中有 1wt% 铅基玻璃（平均粒径尺寸 $1.0\ \mu\text{m}$ ）的 Ag 粉（平均粒径尺寸 $3.0\ \mu\text{m}$ ）分散进入载体以得到用于第二金属层的浆料。

基片

使用市场上可买到的 99.6% 氧化铝基片。

电子器件的制备

用于底金属层的浆料用丝网印制法根据给定的图案印制在基片上，烘干，在 $\text{N}_2+\text{H}_2(\text{H}_2:3\%)$ 混合气氛中在 770°C 下烧制 10 分钟，由此，形成底金属层。此时，用于底金属层的浆料的厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 。接着， $5\ \mu\text{m}$ 厚的镍膜，即形成第一金属层的敷镀层，用一已知的电解敷镀法在烧结的底金属层上形成。进一步地，把用于第二金属层的浆料以将第一金属层完全覆盖的方式，印制在烧结的第一金属层上，烘干，并在空气中在 700°C 烧制 10 分钟。从而，得到了一种电子器件，它包括：包含第一金属层所含 Ni 的氧化物的中间氧化物层，底金属层，第一金属层和第二金属层。

从而，Ni 氧化物层即厚度为 $10\ \mu\text{m}$ 的中间氧化物层可在 Cu 金属层即底金属层上形成，该 Ni 氧化物层位于 Ni 金属层即第一金属层和 Ag 金属层即第二金属层之间。用 EPMA 确定在 Ni 氧化物层中氧的存在，并用 X 射线衍射法确定 Ni 氧化物为 NiO。

实例 10

在此实例中，用制备电阻片来解释根据本发明的电子器件的应用实例。

绝缘体层

BaCO_3 (平均粒径尺寸为 $2.0 \mu\text{m}$) 和 TiO_2 (平均粒径尺寸为 $2.0 \mu\text{m}$) 用作绝缘体层的主要原料。 Ba/Ti 的原子比为 1.00。而且，所用添加剂 MnCO_3 、 MgCO_3 、 Y_2O_3 及 $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$ 各自的量相对于 BaTiO_3 分别为 0.2wt%、0.2wt%、2.1wt% 及 2.2wt%。这些原料粉末在水下球磨机中混合在一起，并烘干。所得粉末混合物在 1250°C 下煅烧 2 小时。煅烧产品在水下球磨机中研磨，并烘干。将所得煅烧粉末与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的亚甲氯化物和丙酮混合以配制绝缘体稀浆。用刮片工艺将所得绝缘体稀浆形成为未加工绝缘体薄片。

内部导体

基体金属 Ni 的粉末 (平均粒径尺寸 $0.8 \mu\text{m}$) 用作内部导体材料。接着，粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的乙基纤维和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于内部导体的浆料。

用于第一金属层的浆料

Cu 粉 (平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$) 和其中添加有 7wt% 锶基玻璃的 Cu 粉用作第一金属层的浆料材料。该粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于第一金属层的浆料。

用于第二金属层的浆料

Ag 粉 (平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$) 用作第二金属层的浆料材料。该粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于第二金属层的浆料。

电阻片的制备

将未加工薄片一个叠一个地层叠起来达到给定的厚度。将内部导

体浆料用丝网印制法印制在该层叠片上。最后，将给定数量的未加工薄片层叠在该层叠片上。接着，将组合成的层叠片热压，并切割成烧制后为 $3.2 \times 1.6 \times 1.0 \text{ mm}$ 大小的未成品芯片，由此得到未成品芯片。

将由此得到的未成品芯片置于空气中在 80°C 下烘干 30 分钟。接着，未成品芯片在增加水分的 $\text{N}_2 + \text{H}_2 (\text{H}_2: 3\%)$ 还原性气氛中保持在 1300°C 下烧制 3 小时。进一步地，未成品芯片在增加水分的氧化分压为 10^{-7} atm 的 H_2 气氛中保持在 1000°C 下 2 小时，由此得到芯片元件。

把用于第一金属层的浆料涂敷在所得到的芯片元件的两端上，烘干，且在 $\text{N}_2 + \text{H}_2 (\text{H}_2: 4\%)$ 气氛中保持在 770°C 下烧制 10 分钟，由此形成第一金属层的母体（含 Cu 层）。

接着，把用于第二金属层的含 Ag 浆料用浸渍法涂敷在第一金属层母体形成于其上的芯片元件的两端上，烘干，且在空气中在 620°C 下保持 10 分钟，由此形成第二金属层，并且在同时，使第一金属层母体表面氧化形成含有较高电阻的铜氧化物的中间氧化物层。在这种情况下，有效电阻膜厚度减小，其电阻低于仅由铜氧化物形成的中间氧化物层的电阻，这是因为第二金属层所含银粒子以层状形式分散进入中间氧化物层。

在切割后观察所得到的片状电阻元件的端部。切割后的片状电阻元件的截面照片在此附上作为图 7。如图 7 所示，在芯片元件 31 上依次形成了都为层状的含铜的第一金属层 32、含有铜氧化物的中间氧化物层 33、以及含银的第二金属层 34。在第二金属层中的金属 (Ag) 35 扩散进入中间氧化物层 33。此时，第一金属层厚度为约 $50 \mu\text{m}$ ，中间氧化物层厚度为约 $10 \mu\text{m}$ ，第二金属层厚度为约 $20 \mu\text{m}$ 。用 EPMA 分析法确定中间氧化物层中氧的存在，用 X 射线衍射分析法确定中间氧化物层中 Cu_2O 、 Cu_3O_4 和 CuO 的存在。这里，中间氧化物层中 Ag 的扩散程度用中间氧化物层 33 的平均厚度相对于中间氧化物层中 Ag 层的平均厚度的比值表示。应当理解用 SEM 截面观察也可得到每层的平均厚度。在下表中，上述扩散程度用 Ag 扩散层的比值表示。

然后，用电解法在每一个所得到的含有如上所述的这些添加成分

的试样上依次形成镍敷镀层和锡-铅合金敷镀层。把导线焊接在每个试样的两端。当把连有导线的芯片元件置于负荷试验器上时，它在垂直方向受到拉伸，并在端部断裂的一瞬间测量抗拉强度。每一试样的电阻也得到测量。结果如表 1 中所示。

实例 11

如在实例 10 中那样制备和评估了一个试样，不同的是将第二金属层中 Ag 粉的平均粒径尺寸改变为 $3.0\ \mu\text{m}$ 。结果如表 1 中所示。

实例 12

如在实例 10 中那样制备和评估了一个试样，不同的是将第二金属层中 Ag 粉的平均粒径尺寸改变为 $5.0\ \mu\text{m}$ 。结果如表 1 中所示。

实例 13

如在实例 10 中那样制备和评估了一个试样，不同的是将第二金属层中 Ag 粉的平均粒径尺寸改变为 $9.0\ \mu\text{m}$ 。结果如表 1 中所示。

对比例 1

如在实例 10 中那样制备和评估了一个试样，不同的是将第二金属层中 Ag 粉的平均粒径尺寸改变为 $12.0\ \mu\text{m}$ 。结果如表 1 中所示。

实例 14

如在实例 10 中那样制备和评估了一个试样，不同的是将 1wt% 的 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 基玻璃糊（软化点为 $303\ ^\circ\text{C}$ ）加入到用于第二金属层的浆料中。结果如表 1 中所示。

实例 15

如在实例 10 中那样制备和评估了一个试样，不同的是将 1wt% 的 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 基玻璃糊（软化点为 $470\ ^\circ\text{C}$ ）加入到用于第二金属

层的浆料中。结果如表 1 中所示。

实例 16

如在实例 10 中那样制备和评估了一个试样，不同的是将 1wt% 的 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 基玻璃糊（软化点为 610°C ）加入到用于第二金属层的浆料中。结果如表 1 中所示。

表 1

试样号	Ag 粒径尺寸(μm)	玻璃	中间氧化物层 中 Ag 的比值	电阻 (Ω)	抗拉强度 (kg)
Ex.10	0.5	-	0.95	0.03	3.0
Ex.11	3	-	0.8	0.1	3.0
Ex.12	5	-	0.5	0.24	3.1
Ex.13	9	-	0.1	0.66	3.0
对比 Ex.1	12	-	0	0.74	1.1
Ex.14	0.5	$\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$	0.2	0.61	3.0
Ex.15	0.5	$\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	0.97	0.02	3.1
Ex.16	0.5	$\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	0.1	0.7	2.9

如表 1 中所示，本发明试样甚至能易于得到较低的电阻值，并在两端有足够的抗拉强度。尽管从表 1 中可得到 Ag 扩散层比值与电阻值之间在某种程度上的相关性，但在此应指出，对基于上述方法的 Ag 扩散比值难以有充分的理解。换言之，表 1 中给出的氧化物层中 Ag 的比值仅仅是该层中 Ag 含量的一个指标。

实例 17

如在实例 10-16 中那样制备和评估了一些试样，不同的是将第一金属层所含的 Cu 和第二金属层中所含的 Ag 分别改变为 Ni 和 Pd。尽管电阻值等因使用了不同的金属而有微小的变化，但还是得到了大

体相似的结果。

实例 18

其次，用制备多层片状电容器来解释根据本发明的电子器件的另一应用实例。

介电层

BaCO_3 (平均粒径尺寸为 $2.0 \mu\text{m}$) 和 TiO_2 (平均粒径尺寸为 $2.0 \mu\text{m}$) 用作介电层的主要原料。 Ba/Ti 的原子比为 1.00。而且，所用添加剂 MnCO_3 、 MgCO_3 、 Y_2O_3 及 $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$ 各自的量相对于 BaTiO_3 分别为 0.2wt%、0.2wt%、2.1wt% 及 2.2wt%。这些原料粉末在水下球磨机中混合在一起，并烘干。所得粉末混合物在 1250°C 下煅烧 2 小时。煅烧产品在水下球磨机中研磨，并烘干。将所得煅烧粉末与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的亚甲氯化物和丙酮混合以配制介电稀浆。用刮片工艺将所得介电稀浆形成为未加工介电薄片。

内部导体

基体金属 Ni 的粉末 (平均粒径尺寸 $0.8 \mu\text{m}$) 用作内部导体材料。接着，粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的乙基纤维和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于内部导体的浆料。

用于第一金属层的浆料

Cu 粉 (平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$) 和其中添加有 7wt% 镉基玻璃的 Cu 粉用作第一金属层的浆料材料。该粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于第一金属层的浆料。

用于第二金属层的浆料

其中添加有 1wt% 铅硼硅酸盐玻璃的 Ag 粉 (平均粒径尺寸 $0.5 \mu\text{m}$) 用于第二金属层的浆料材料。该粉末在三辊破碎机中与用作有机粘合剂的丙烯酸树脂和用作有机溶剂的萘品醇一起研磨以配制用于第二金属层的浆料。

电容器片的制备

将未加工薄片一个叠一个地层叠起来达到给定的厚度。将内部导体浆料用丝网印制法印制在层叠片上。接着，将未加工薄片层叠在该印制的层叠片上。以此方式，在其每片上都印制有内部电极的薄片和未加工薄片交替地层叠起来。最后，将给定数量的未加工薄片层叠在层叠片上。接着，将得到的层叠片热压，并切割成使其烧制后为 $3.2 \times 1.6 \times 1.0 \text{mm}$ 大小的尺寸，由此得到未成品芯片。

将由此得到的未成品芯片置于空气中在 80°C 下烘干 30 分钟。接着，未成品芯片在增加水分的 $\text{N}_2 + \text{H}_2 (\text{H}_2: 3\%)$ 还原性气氛中保持在 1300°C 下烧制 3 小时。进一步地，未成品芯片在增加水分的氧化分压为 10^{-7}atm 的 H_2 气氛中保持在 1000°C 下 2 小时，由此得到芯片元件。

把用于第一金属层的浆料涂敷在所得到的芯片元件的两端上，烘干，且在 $\text{N}_2 + \text{H}_2 (\text{H}_2: 4\%)$ 气氛中保持在 770°C 下烧制 10 分钟，由此形成第一金属层的母体（含 Cu 层）。

接着，把用于第二金属层的含 Ag 浆料用浸渍法涂敷在第一金属层母体形成于其上的芯片元件的两端上，烘干，以 $1800^\circ\text{C}/\text{h}$ （试样 1）、 $2400^\circ\text{C}/\text{h}$ （试样 2）和 $3000^\circ\text{C}/\text{h}$ （试样 3）的加热速率加热，且在空气中在 650°C 下保持 10 分钟，由此形成第二金属层，并且在同时，使第一金属层母体表面氧化形成含有较高电阻的铜氧化物的中间氧化物层。在这种情况下，第二金属层中所含 Ag 粒子分散进入中间氧化物层形成路径。有效电阻值取决于 Ag 粒子扩散进入中间氧化物层而形成的路径，并变小。

观察切割后所得到的试样 1-3 的端部。切割后的试样 1-3 的截面照片在此附上作为图 8-10。图 10 的放大照片在此附上作为图 11，图 9 中对其上铜氧化物用氢氟酸腐蚀过的端面的照片在此附上作为图 12，图 12 的放大照片在此附上作为图 13。如图 8-10 所示，在芯片元件 41 上形成了含铜的第一金属层 42、含有铜氧化物的中间氧化物层 43、以及含银的第二金属层 44，每个都为层状。还可以看出（尤其从图 13），第二金属层中的金属（Ag）分散进入中间氧化物层 43，

分散的金属粒子以线状形式粘合在一起形成了从第一金属层 42 到第二金属层 44 的路径。此时，第一金属层厚度为约 $20\ \mu\text{m}$ ，中间氧化物层厚度为约 $12\ \mu\text{m}$ ，以及第二金属层厚度为约 $30\ \mu\text{m}$ 。用 EPMA 分析法确定中间氧化物层中氧的存在，并用 X 射线衍射分析法确定中间氧化物层中 Cu_2O 、 Cu_3O_4 和 CuO 的存在。

接着，在通过在加热速率 $2400\ ^\circ\text{C}/\text{h}$ 下加热并在保持温度 $680\ ^\circ\text{C}$ 下烧制得到的试样，以及没有第一金属层、中间氧化物层和第二金属层的对比试样上用电解法依次形成镍敷镀层和锡-铅合金敷镀层。把导线焊接在每个试样的两端。当把连有导线的芯片元件置于负荷试验器上时，它在垂直方向受到拉伸，并在端部断裂的一瞬间测量抗拉强度。每一试样的 ESR 也得到测量。结果如下表所示。

	拉伸强度 (kg)	ESR ($\text{m}\Omega$)
试样	4	20
对比试样	4	0.5

实例 19

对在实例 10 中制备的基片上形成实例 18 中制备的第一金属层、中间氧化物层和第一金属层而得到的试样，和不含上述层的试样测量了温度特性。其结果绘制在图 14-16 中。图 14 示出本发明试样和对比试样的电阻值随温度的变化，图 15 示出本发明试样随温度变化的电阻频率特性，图 16 示出对比试样随温度变化的电阻频率特性。

如图 14-16 中所示，本发明试样不易受温度影响，因此是稳定的。

在图像分析仪 (IP1000, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造) 上分析如上述得到的具有不同的银分散率的每个试样，测量了含有铜氧化物的中间氧化物层的全部面积和中间氧化物层中被 Ag 粒子占据的全部面积，由此得到了它们之间的面积比 ($\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}+\text{Ag}$)。每一试样的电阻值也得到了测量。其结果在图 17 中绘制。

如图 17 所示，具有大的 Ag 粒子面积比 (分散率) 的试样具有

较低的电阻值，而具有小的 Ag 粒子面积比（分散率）的试样具有较高的电阻值，且它们都有基本成正比的关系。

本发明的优点

根据以上解释的本发明，可以得到一种制作电子器件的方法及这样的一种电子器件，该方法能用简单的工艺步骤得到均匀的氧化物层，使由该氧化物层形成的电阻值易于控制从而得到高的精确度，并提高该氧化物层相对于其它的含有金属的层及与这样一种电子器件的结合强度，以及提供导线之间的好结合强度。

还有可能得到一种制作具有稳定温度特性的电子器件的方法以及得到这样一种电子器件。

说明书附图

图 1

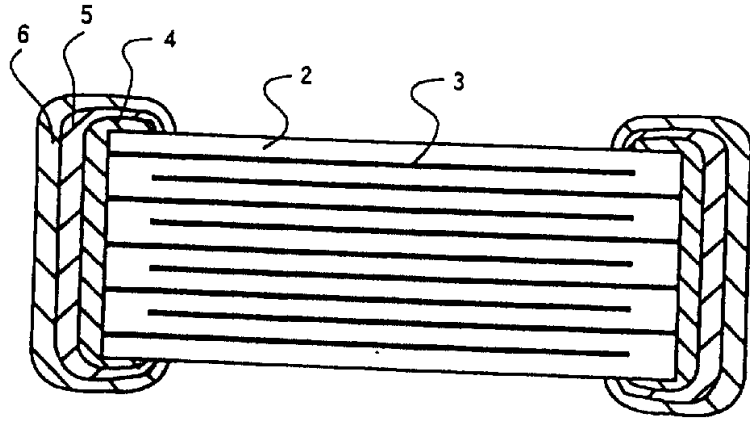


图 2

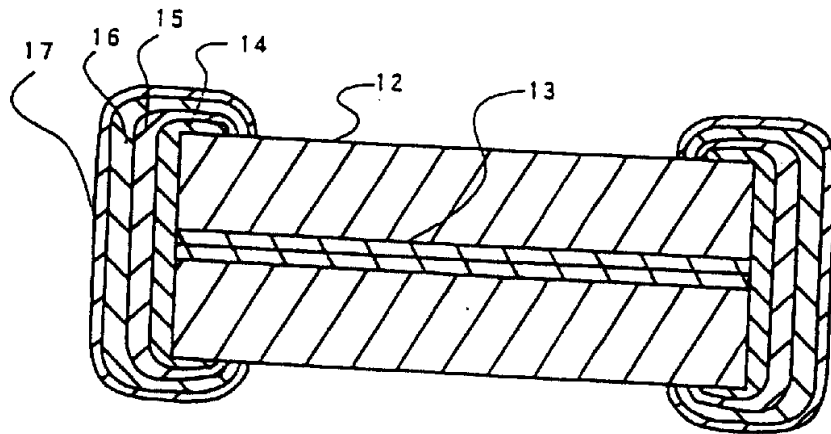


图 3

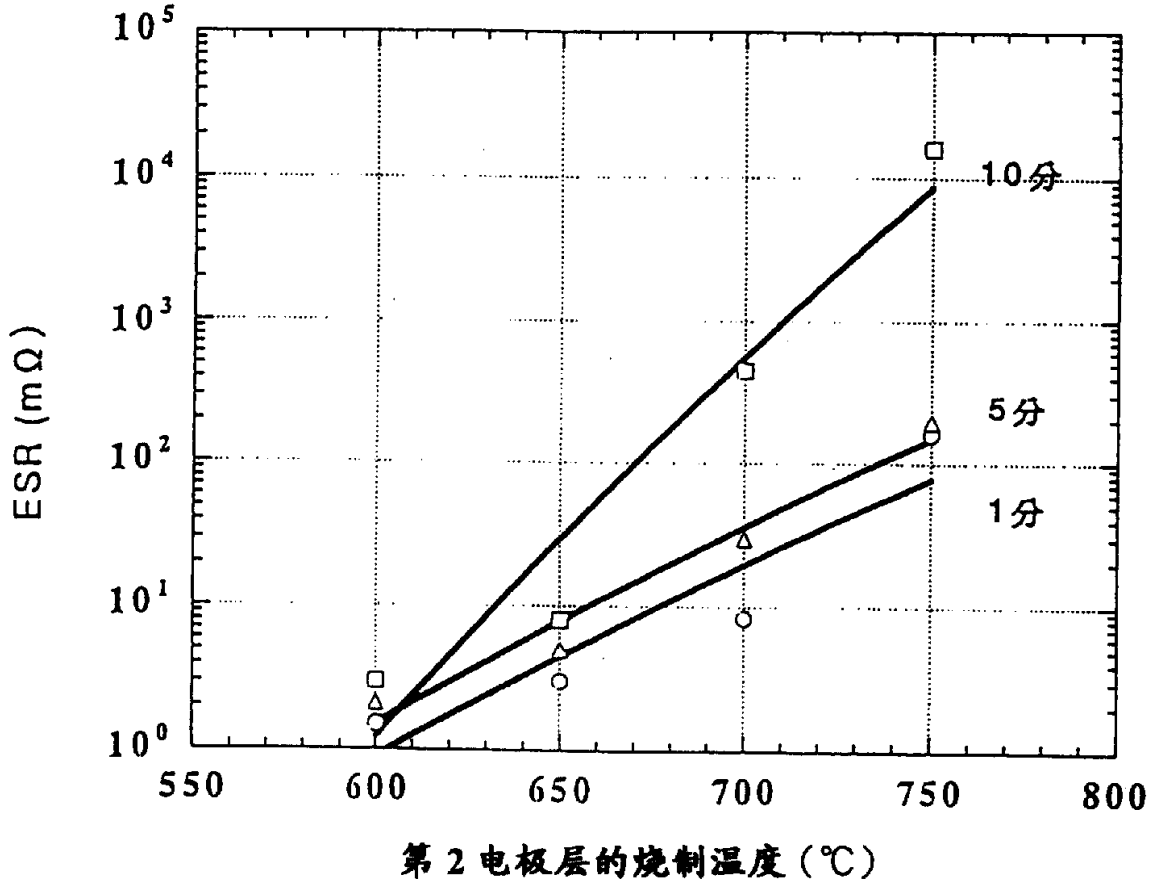
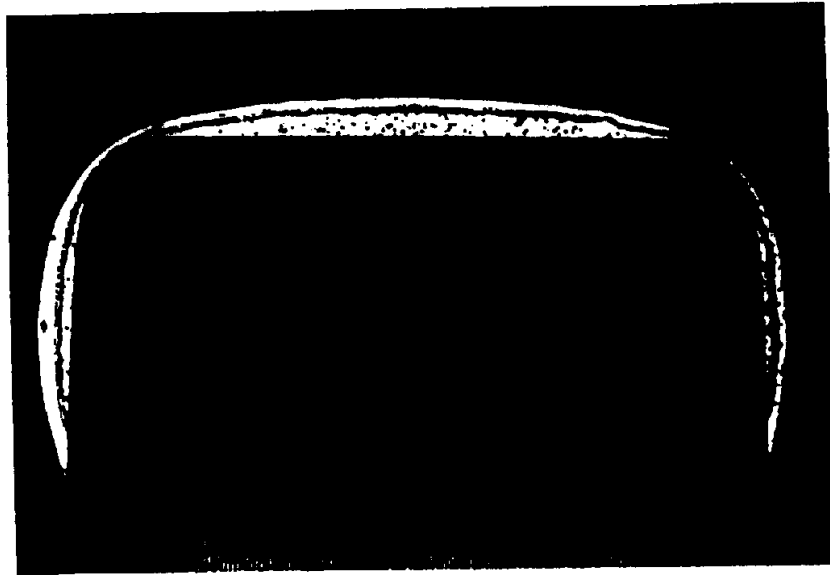
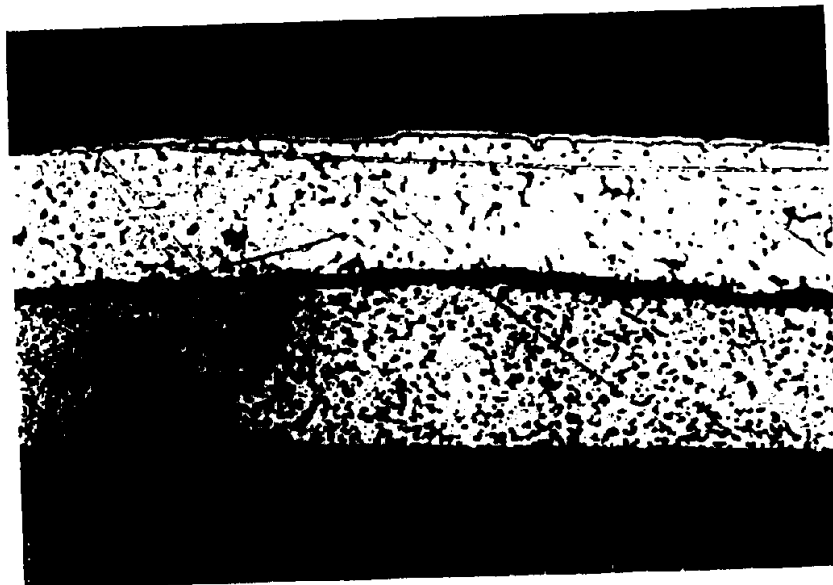


图 4



×20

图 5



×200

图 6

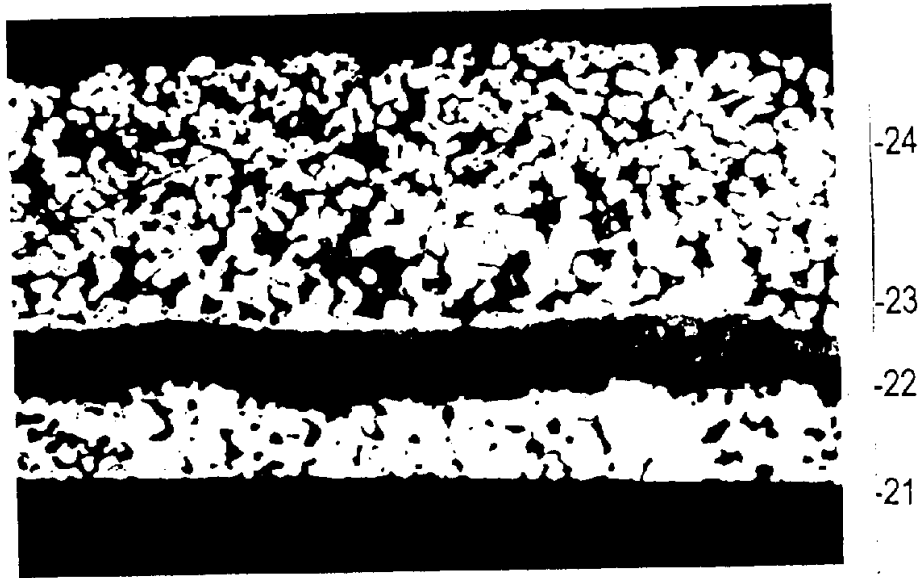


图 7

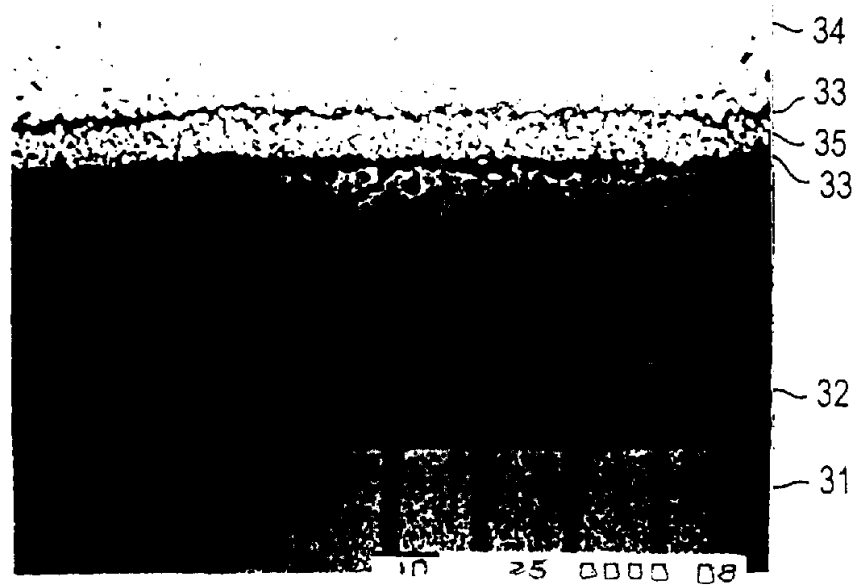


图 8

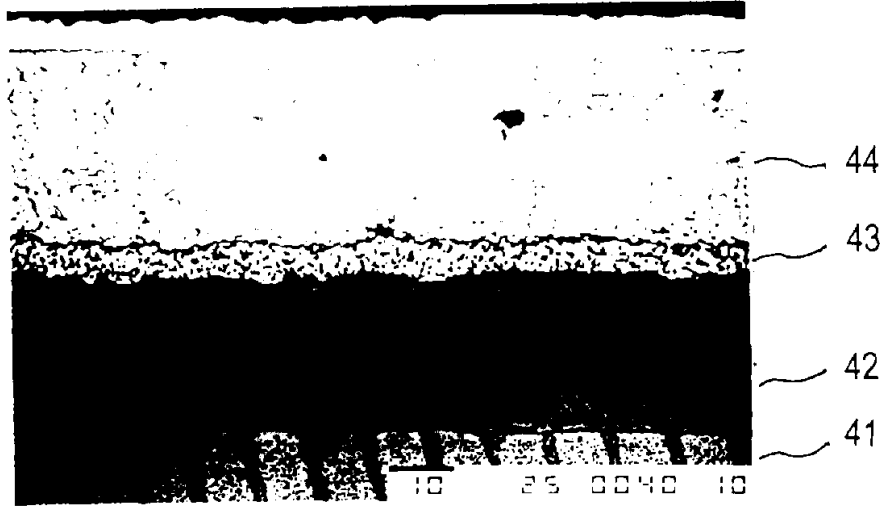


图 9

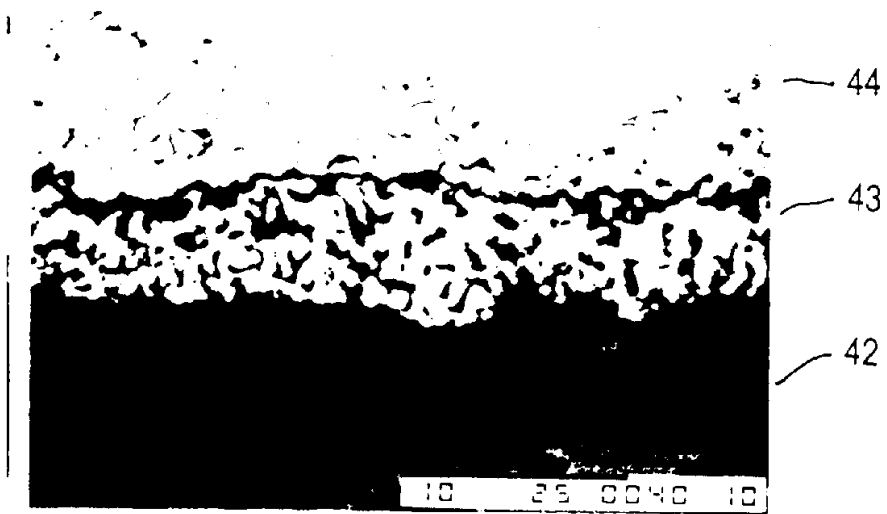


图 10

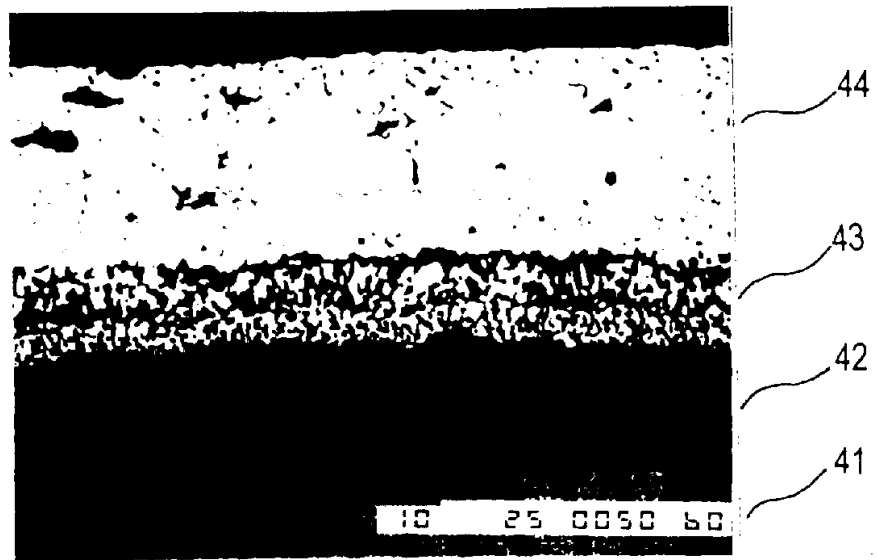


图 11

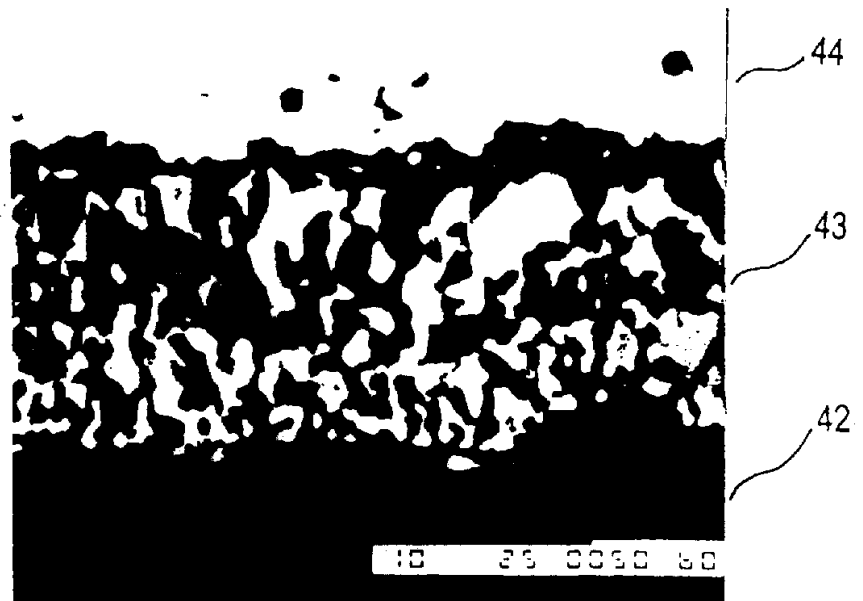


图 12

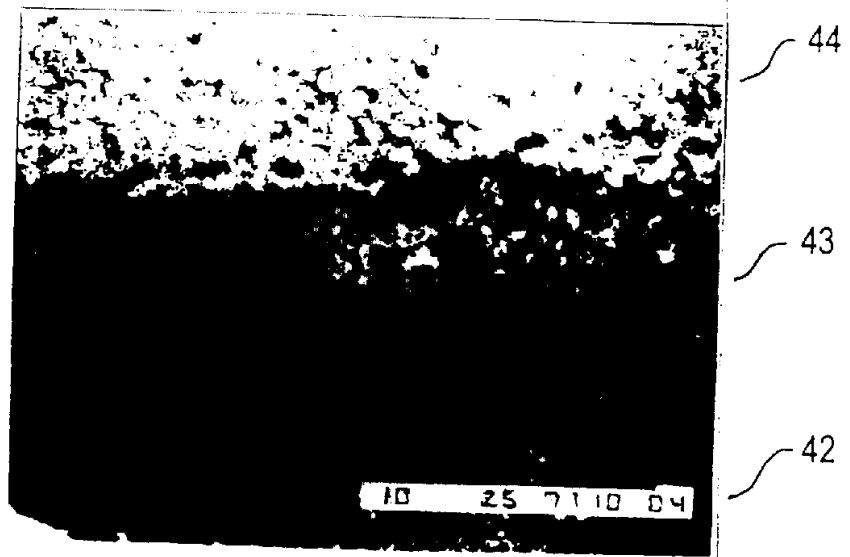


图 13

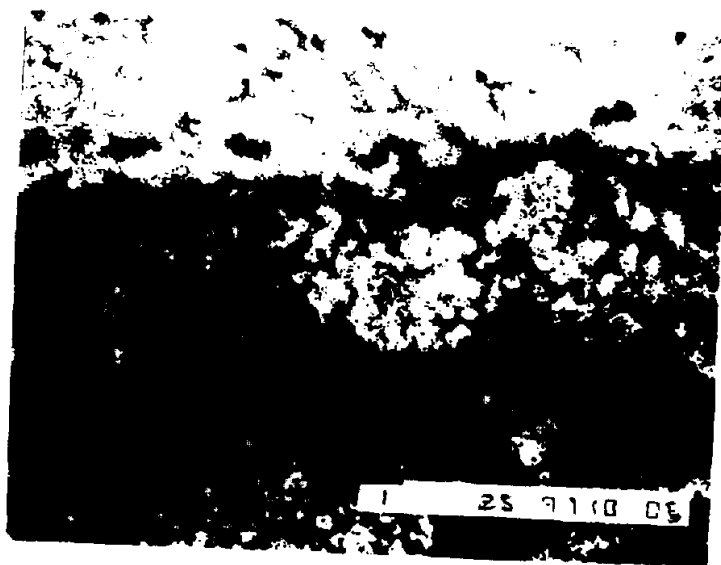
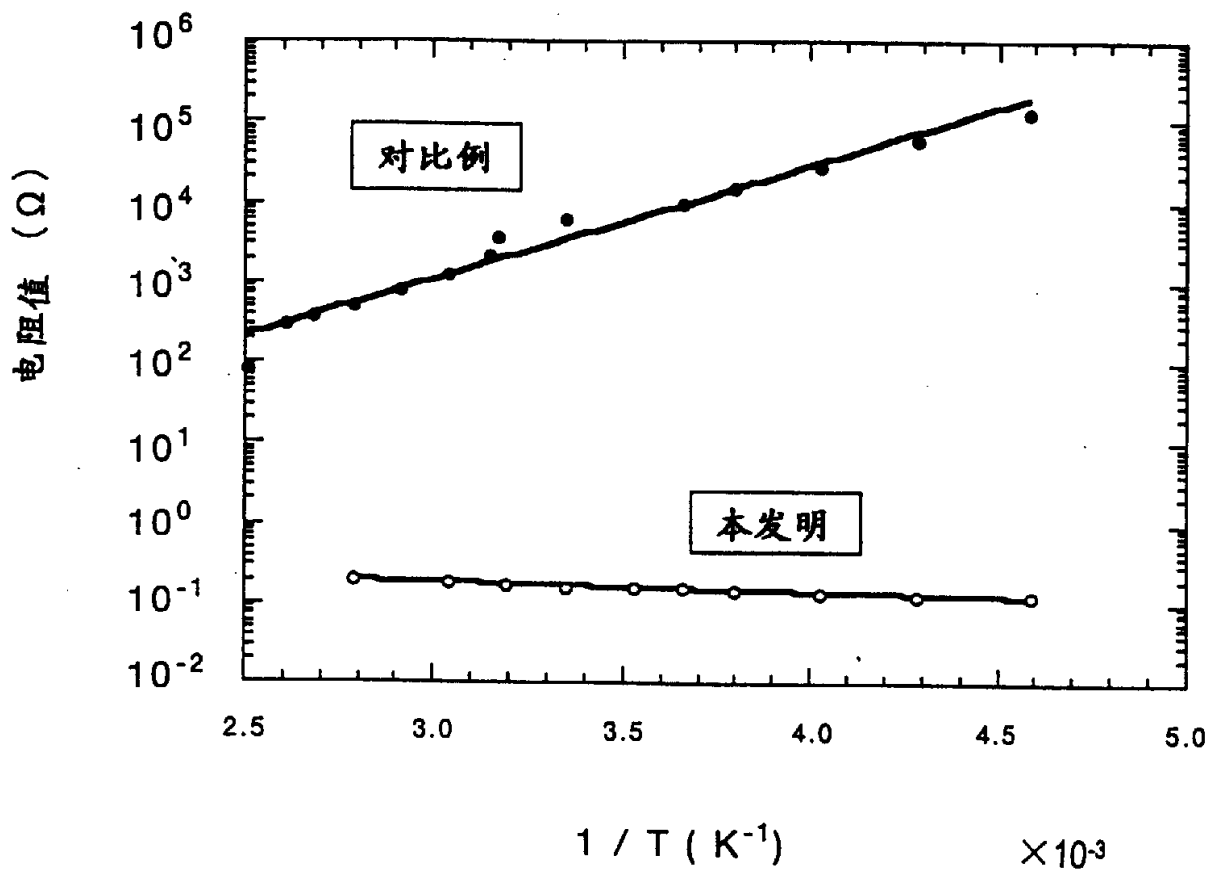
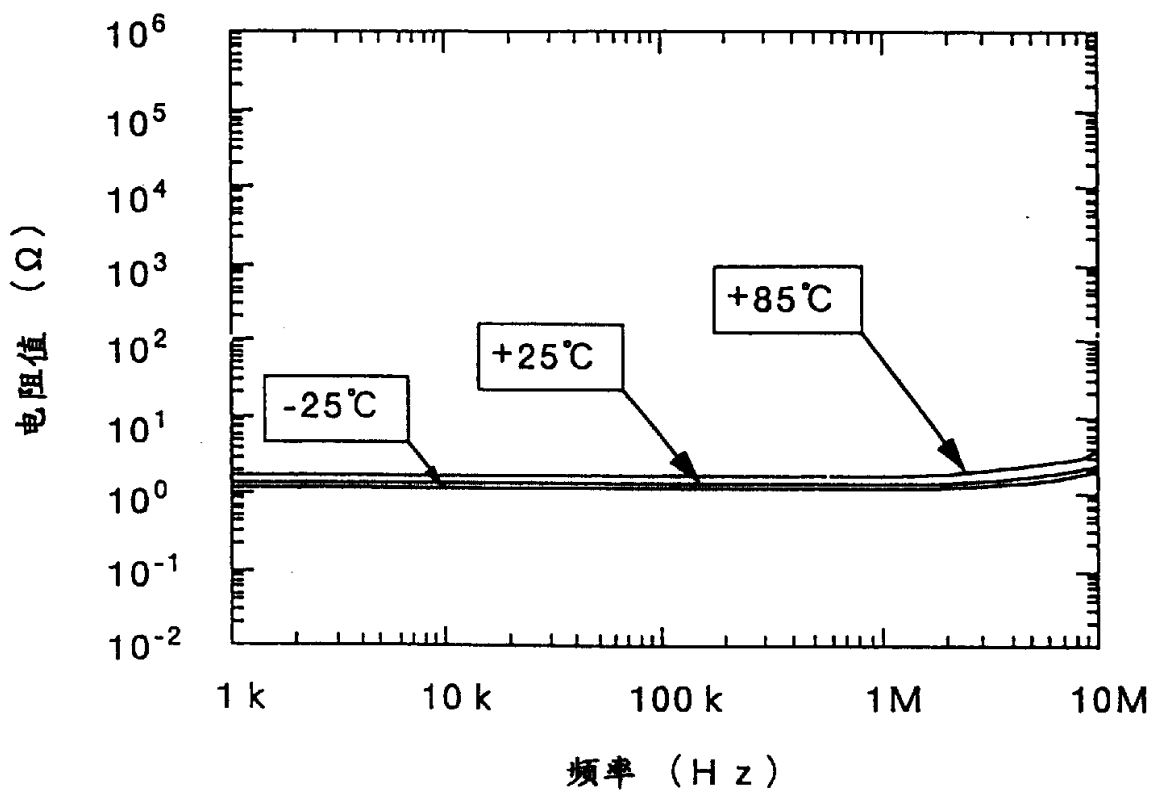


图 14



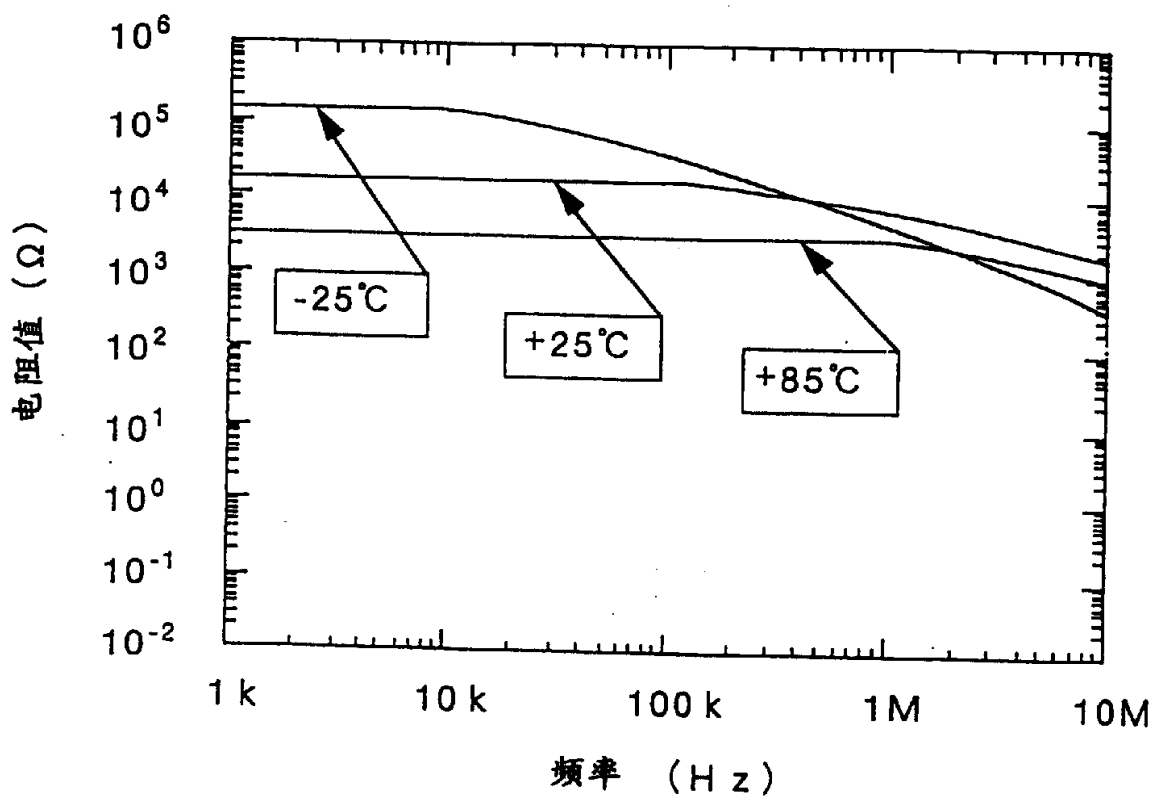
电阻值随温度的变化

图 15



本发明的电阻元件的电阻值随频率的变化

图 16



对比例的电阻元件的电阻值随频率的变化

图 17

