



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01808236. X

[43] 公开日 2003 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 1424991A

[22] 申请日 2001.10.10 [21] 申请号 01808236. X  
 [30] 优先权  
 [32] 2000.12.25 [33] JP [31] 392673/2000  
 [86] 国际申请 PCT/JP01/08888 2001.10.10  
 [87] 国际公布 WO02/051770 日 2002.7.4  
 [85] 进入国家阶段日期 2002.10.17  
 [71] 申请人 TDK 株式会社  
 地址 日本东京都  
 [72] 发明人 小林央始 内田知子 佐藤茂树  
 野村武史

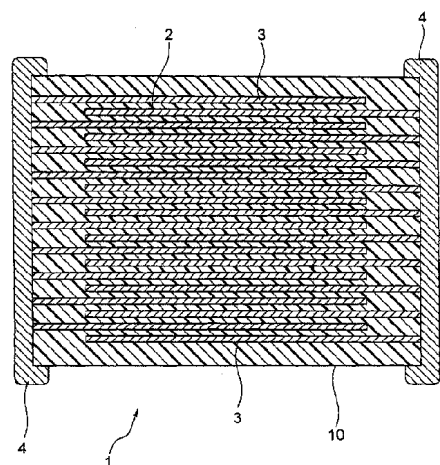
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 代理人 曾祥凌 黄力行

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 7 页

[54] 发明名称 介电陶瓷组合物和电子装置

[57] 摘要

一种介电陶瓷组合物，它包括包含钛酸钡的主成分，包含 AE 的氧化物的第一子成分(其中 AE 表示至少从 Mg、Ca、Ba 和 Sr 中选择的一种元素)，和包含 R 的氧化物的第二子成分(其中 R 表示至少从 Y、Dy、Ho 和 Er 中选择的一种元素)，其中，第一子成分和第二子成分相对于 100 克分子的主成分的数量分别是 0 克分子 < 第一子成分 < 0.1 克分子和 1 克分子 < 第二子成分 < 7 克分子。该成分显示出提高的相对介电常数，可以得到长时期的初始绝缘电阻，显示出满足 EIA 性能说明的 X8R 特性的电容—温度特性，和可以在还原大气中承受烧制处理。



ISSN 1008-4274

1. 一种介电陶瓷组合物，包括：  
包含钛酸钡的主成分，  
包含 AE（注意 AE 至少是从 Mg、Ca、Ba 和 Sr 中选择的一种元素）  
5 的氧化物的第一子成分，  
包含 R（注意 R 至少是从 Y、Dy、Ho 和 Er 中选择的一种元素）的  
氧化物的第二子成分，  
其中，子成分对 100 克分子的主成分的比率：  
第一子成分：0 克分子 < 第一子成分 < 0.1 克分子，以及  
10 第二子成分：1 克分子 < 第二子成分 < 7 克分子。
2. 根据权利要求 1 所述介电陶瓷组合物，其特征在于，第二子  
成分的克分子数对第一子成分的克分子数的比率（第二子成分/第一子  
成分）是  $10 < (\text{第二子成分}/\text{第一子成分}) < 500$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述介电陶瓷组合物，其特征在于，另  
15 外包括包含  $\text{CaZrO}_3$  或  $\text{CaO}+\text{ZrO}_2$  的第六子成分，其特征在于，所述第六  
子成分对 100 克分子的所述主成分的比率是 0 克分子 < 第六子成分 <  
5 克分子。
4. 根据权利要求 1 到 3 中任何一个权利要求所述介电陶瓷组  
合物，另外包括包含  $\text{MxSiO}_3$ （注意 M 至少是从 Ba、Ca、Sr、Li 和 B 中  
20 选择的一种元素，当 M=Ba 时， $x=1$ ，当 M=Ca 时， $x=1$ ，当 M=Sr 时， $x=1$ ，  
当 M=Li 时， $x=2$ ，当 M=B 时， $x=2/3$ ）的第三子成分，其特征在于，所  
述第三子成分对 100 克分子的所述主成分的比率是 2 克分子 < 第三子  
成分 < 10 克分子。
5. 根据权利要求 1 到 4 中任何一个权利要求所述介电陶瓷组  
25 合物，另外包括包含 MnO 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的至少一种化合物的第四子成分，其特  
征在于，所述第四子成分对 100 克分子的所述主成分的比率是 0 克分  
子 < 第四子成分 < 0.5 克分子。
6. 根据权利要求 1 到 5 中任何一个权利要求所述介电陶瓷组  
合物，另外包括包含至少从  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、和  $\text{WO}_3$  中选择的一种化合物的第  
30 五子成分，其特征在于，所述第五子成分对 100 克分子的所述主成分  
的比率是 0.01 克分子 < 第五子成分 < 0.5 克分子。
7. 一种电子装置，具有由介电陶瓷组合物组成的介电层，其特

征在于，

所述介电陶瓷组合物包括包含钛酸钡的主成分，

包含 AE (注意 AE 至少是从 Mg、Ca、Ba 和 Sr 中选择的一种元素) 的氧化物的第一子成分，以及

5 包含 R (注意 R 至少是从 Y、Dy、Ho 和 Er 中选择的一种元素) 的氧化物的第二子成分，

其中，子成分对 100 克分子的主成分的比率：

第一子成分：0 克分子 < 第一子成分 < 0.1 克分子，以及

第二子成分：1 克分子 < 第二子成分 < 7 克分子。

10 8. 根据权利要求 7 所述电子装置，其特征在于，第二子成分的克分子数对第一子成分的克分子数的比率 (第二子成分/第一子成分) 是  $10 < (\text{第二子成分}/\text{第一子成分}) < 500$ 。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述电子装置，另外包括包含  $\text{CaZrO}_3$  或  $\text{CaO}+\text{ZrO}_2$  的第六子成分，其特征在于，所述第六子成分对 100 克分子的所述主成分的比率是 0 克分子 < 第六子成分 < 5 克分子。

15 10. 根据权利要求 7 到 9 中任何一个权利要求所述电子装置，另外包括包含  $\text{MxSiO}_3$  (注意 M 至少是从 Ba、Ca、Sr、Li 和 B 中选择的一种元素，当 M=Ba 时， $x=1$ ，当 M=Ca 时， $x=1$ ，当 M=Sr 时， $x=1$ ，当 M=Li 时， $x=2$ ，当 M=B 时， $x=2/3$ ) 的第三子成分，其特征在于，所述第三子成分对 100 克分子的所述主成分的比率是 2 克分子 < 第三子成分 < 10 克分子。

20 11. 根据权利要求 7 到 10 中任何一个权利要求所述电子装置，另外包括包含 MnO 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的至少一种化合物的第四子成分，其特征在于，所述第四子成分对 100 克分子的所述主成分的比率是 0 克分子 < 第四子成分 < 0.5 克分子。

12. 根据权利要求 7 到 11 中任何一个权利要求所述电子装置，另外包括包含至少从  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、和  $\text{WO}_3$  中选择的一种化合物的第五子成分，其特征在于，所述第五子成分对 100 克分子的所述主成分的比率是 0.01 克分子 < 第五子成分 < 0.5 克分子。

## 介电陶瓷组合物和电子装置

## 技术领域

- 5 本发明涉及一种用以减小电阻的介电陶瓷组合物，和涉及使用这种介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器或其它电子装置。

## 背景技术

10 多层陶瓷电容器是一种电子装置，它广泛用作紧凑、大容量、高可靠性电子装置。在每一个电子装置中使用的电容器的数目也在增加。近年来，随着装置的日益微型化和性能改善，对多层陶瓷电容器进一步减小尺寸、增加容量、降低价格、改善可靠性的要求日益增强。

通常，使用薄片方法或者印刷方法等，叠置用于内部电极层的软膏 (paste) 和用于介电层的软膏，然后把堆叠在一起的内部电极层和介电层共同烧制来制造多层陶瓷电容器。

15 作为用于内部电极层的导电材料，一般使用 Pd 或 Pd 合金，但是因为 Pd 价格很高，因此开始使用 Ni、Ni 合金和其它贱金属。当使用一种贱金属作为内部电极层的导电材料时，在空气中的烧制氧化内部电极层，因此，介电层和内部电极层的共同烧制必须在还原大气内进行。当在还原大气中烧制时，然而，介电层最终被还原，电阻率降低。因此，正在开发不还原类型的介电材料。

在使用不还原介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器中，当施加电场时，绝缘电阻 (IR) 显著变差，具体说，存在短 IR 寿命或低可靠性的缺点。

25 还产生这样的缺点，即当介电组合物暴露在直流电场时，比介电常数  $\epsilon_r$  随时间减小。另外，直流电压可以加在一个电容器上，而在直流电压加在一个具有介电组合物的电容器上 (其中强介电组合物是主成分) 时有这样的缺点，电容一般减小 (DC 偏置特性)。当使介电组合物层做得较薄以便芯片电容更紧凑和电容量更大时，在施加直流电压时影响介电组合物层的电场变得很强，所以介电常数  $\epsilon_r$  随时间的改变，亦即电容随时间的改变变得相当大，而直流偏置特性减小。

30 另外，还需要电容器具有极好的温度特性。特别是，在某些应用

中，希望温度特性在苛刻的条件下要平滑。近年来，多层陶瓷电容器开始用于各种类型的电子装置，诸如在汽车发动机舱内安装的发动机电子控制单元（ECU）、曲柄角传感器、防抱死制动系统（ABS）模块等。使用这些类型的电子装置来稳定发动机控制、驱动控制和制动控制，因此，需要它们具有极好的电路温度稳定性。

这些类型的电子装置在这样的环境中使用，在冬天寒冷区域温度降低到 $-20^{\circ}\text{C}$ ，而在夏天发动机工作时温度上升到高达 $+130^{\circ}\text{C}$ 。近来，有一种减少用于连接电子装置和控制设备的线束数目的趋势。在一些场合，电子装置也安装在车辆的外部。因此，对电子装置的环境正在变得更加严酷。因此，用于这些电子装置的电容器必须具有在广阔温度范围上的平滑的温度特征。

一般公知温度特性相当好的温度补偿的电容器材料，诸如基于 $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 的，基于 $\text{CaTi}_2\text{ZrO}_3$ 的，基于 $\text{Nd}_2\text{O}_3-2\text{TiO}_2$ 的，基于 $\text{La}_2\text{O}_3-2\text{TiO}_2$ 的，和其它材料，但是这些组合物具有极低的比介电常数（通常为100或更小），所以基本不可能产生具有大电容的电容器。

为建立具有高介电常数和平滑电容温度特性的介电陶瓷组合物，公知包含以 $\text{BaTiO}_3$ 作为主成分、加上 $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MgO}-\text{Y}$ 、稀土元素（ $\text{Dy}$ ， $\text{Ho}$ 等）、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 等的成分。平滑电容温度特性的机理未充分公开，但是日本审查过的专利公开（kokoku）No. 7-118431提出平滑电容温度特性的方式，通过在一个核-壳结构内溶解 $\text{Mg}$ 和稀土元素。然而，在文章“关键工程材料，卷17到24，第157到158页（1999）；关于在 $\text{Ni}$ 电极、以 $\text{BaTiO}_2$ 作为基础的具有X7R特性的MLCC中的电容老化的研究”中，报告了核-壳结构对满足EIA标准的X7R特性（ $-55$ 到 $125^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta\text{C}/\text{C} = \pm 15\%$ 或更小）不是必需的。

另外，当观察包含 $\text{BaTiO}_3$ 作为主成分的介电陶瓷组合物的温度特性时，因为纯 $\text{BaTiO}_3$ 的居里温度接近 $130^{\circ}\text{C}$ ，因此极难在高于 $130^{\circ}\text{C}$ 的区域满足电容-温度特性（ $\Delta\text{C}/\text{C} = \pm 15\%$ 或更小）的R特性。因此，以 $\text{BaTiO}_3$ 为基础的高介电常数材料只能满足EIA标准的X7R特性（ $-55$ 到 $125^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta\text{C}/\text{C} = \pm 15\%$ 或更小）。X7R特性的满足对于用于在上述苛刻环境下使用的汽车的电子装置尚不够好。上述电子装置需要满足EIA标准的X8R特性（ $-55$ 到 $150^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta\text{C}/\text{C} = \pm 15\%$ 或更小）的介电

陶瓷组合物。

为满足由 BaTiO<sub>3</sub> 作为主成分组成的介电陶瓷组合物的 X8R 特性，已经建议，通过用 Bi、Pb 等替换 BaTiO<sub>3</sub> 中的 Ba，使该成分的居里温度移到高温侧，（日本未审查专利公开（特开）No. 10-25157 和 No. 9-40465）。另外，还建议通过选择基于 BaTiO<sub>3</sub>+ CaZrO<sub>3</sub>+ZnO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的成分满足 X8R 特性（日本未审查专利公开（特开）No. 4-295048, No. 4-292458, No. 4-292459, No. 5-109319, No. 6-243721）。

然而，在每一个这些成分中，使用很容易变成蒸汽和溅射的 Pb、Bi、和 Zn，所以在空气中或在另一种氧化气体中烧制是前提条件。因此，存在有这样的问题，不可能使用便宜的贱金属诸如 Ni 用作电容器的内部电极，而必须使用 Pb、Au、Ag、或其它高价格的贵金属。

另一方面，为能够保持高介电常数，以满足 X8R 特性和在还原大气中烧结，本发明人建议一种下面说明的介电陶瓷组合物（日本未审查专利公开（特开）No. 2000-154057）。所述介电陶瓷组合物至少包含 BaTiO<sub>3</sub> 作为主成分，第一子成分至少包括从 MgO、CaO、BaO、SrO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中选择的一种化合物，第二成分用 (Ba, Ca)<sub>x</sub> SiO<sub>2+x</sub>（注意 x=0.8 到 1.2）表示，第三子成分至少包括从 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub> 和 W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中选择的一种，和第四子成分包括 R1 的氧化物（注意 R1 至少是从 Sc、Er、Tm、Yb 和 Lu 中选择的一种元素）。这些子成分对 100 克分子的主成分比率是第一子成分：0.1 到 3 克分子，第二子成分：2 到 10 克分子，第三子成分：0.01 到 0.5 克分子，第四子成分：0.5 到 7 克分子（注意第四子成分的克分子数是 R1 单独的比率）。

另外，本发明人建议下面最近说明的介电陶瓷组合物（日本未审查专利公开（特开）No. 2000-226862）。在递交的说明书中说明的介电陶瓷组合物包括至少一种包含钛酸钡的主成分，第一子成分至少包括从 MgO、CaO、BaO、SrO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中选择的一种化合物，第二子成分包括氧化硅，第三子成分至少包括从 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub> 和 W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中选择的一种，化合物第四子成分包括 R1 的氧化物（注意 R1 至少是从 Sc、Er、Tm、Yb 和 Lu 中选择的一种元素），第五子成分包括 CaZrO<sub>3</sub> 或 CaO+ ZrO<sub>2</sub>。这些子成分对 100 克分子的主成分的比率是第一子成分：0.1 到 3 克分子，第二子成分：2 到 10 克分子，第三子成分：0.01 到 0.5 克分子，第四子成分：0.5 到 7 克分子（注意第四子成分的克分子数是 R1 单独

的比率), 第五子成分:  $0 < \text{第五子成分} < 5$  克分子。

在由本发明人申请的上述任何发明中, 诸如 MgO 的第一子成分对 100 克分子的主成分的比率不小于 0.1 克分子。

由本发明人申请的上述发明的介电陶瓷组合物肯定能够获得高的介电常数, 以满足 X8R 特性和在还原大气中烧制。

然而, 在上述发明的介电陶瓷组合物中, 本发明人证明, 当使介电层更加薄时, 很难使电容-温度特性满足 X8R 特性和绝缘电阻寿命容易降低。至于电容-温度特性, 特别在高温侧的电容变化率趋向增加, 这是希望要改善的。

另外, 在稀土氧化物中, 包含镧系元素的那些价格很高, 所以寻找能给出同样特性的不贵的替代元素。

另外, 高集成和高密度电路的趋势在近年来日益增强, 其结果, 对于紧凑和大电容的电容器的需求增加。要求制造内部介电层更加薄。

## 发明内容

本发明的一个目的是提供一种介电陶瓷组合物, 它具有高介电常数, 能够维持绝缘电阻寿命, 具有满足 EIA 标准的 X8R 特性 ( $-55$  到  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta C/C = \pm 15\%$  或更小) 的电容-温度特性, 能够在还原大气中烧制。本发明的另一目的是提供一种使用所述介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器和其它电子装置, 能够实现更紧凑的器身和大的电容, 特别是具有很薄的层。

为实现上述目的, 根据本发明的介电陶瓷组合物包括:

包括钛酸钡的主成分,

包括 AE 的氧化物的第一子成分 (注意 AE 至少是 MgO、Ca、Ba 和 Sr 中选择的一种元素), 以及

包括 R 的氧化物的第二子成分 (注意 R 至少是从 Y、Dy、Ho 和 Er 中选择的一种元素),

其中, 子成分对 100 克分子的主成分的比率是

第一子成分:  $0$  克分子  $<$  第一子成分  $< 0.1$  克分子, 以及

第二子成分:  $1$  克分子  $<$  第二子成分  $< 7$  克分子。

最好, 子成分对 100 克分子的主成分的比率, 第一子成分:  $0.01$  克分子  $<$  第一子成分  $< 0.1$  克分子, 第二子成分:  $1$  克分子  $<$  第

二子成分 < 6 克分子。

优选，第二子成分的克分子数对第一子成分的克分子数的比率（第二子成分/第一子成分）是  $10 < (\text{第二子成分}/\text{第一子成分}) < 500$ 。

5 优选，介电陶瓷组合物另外包括包含  $\text{CaZrO}_3$  或  $\text{CaO}+\text{ZrO}_2$  的第六子成分，第六子成分对 100 克分子的主成分的比率是 0 克分子 < 第六子成分 < 5 克分子。

10 优选，介电陶瓷组合物另外包括包含  $\text{MxSiO}_3$  的第三子成分（注意 M 至少是从 Ba、Ca、Sr、Li 和 B 中选择的一种元素，和当 M=Ba 时， $x=1$ ，M=Ca 时， $x=1$ ，M=Sr 时， $x=1$ ，M=Li 时， $x=2$ ，M=B 时， $x=2/3$ ），第三子成分对 100 克分子的主成分的比率是 2 克分子 < 第三子成分 < 10 克分子。

优选，介电陶瓷组合物另外包括第四子成分，所述第四子成分至少包含 MnO 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中的一种化合物，第四子成分对 100 克分子的主成分的比率是 0 克分子 < 第四子成分 < 0.5 克分子。

15 优选，介电陶瓷组合物另外包括第五子成分，所述第五子成分至少包含从  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  和  $\text{WO}_3$  中选择的一种化合物，第五子成分对 100 克分子的主成分的比率是 0.01 克分子 < 第五子成分 < 0.5 克分子。

20 根据本发明的电子装置不特别限制，只要它是一个具有介电层的电子装置。一个例子是具有一个电容器元件器身的多层陶瓷电容器元件，其中介电层和内部电极层交替堆叠。在本发明中，介电层由任何上述介电陶瓷组合物组成。在内部电极层内包含的导电材料不特别限制于例如 Ni 或 Ni 合金。在本发明中，特别当介电层的厚度小于大约 10 微米时，效果是很大的。

## 25 本发明的操作和效果

根据本发明的介电陶瓷组合物具有高的比介电常数和满足 EIA 标准的 X8R 特性的电容-温度特性。因此，使用本发明的介电陶瓷组合物的陶瓷芯片电容器和其它电子装置可以优选用于暴露在诸如车辆的发动机室的高温的环境中。

30 另外，根据本发明的介电陶瓷组合物不包括蒸发和溅射元素，诸如 Pb、Bi 和 Zn。因此，在还原大气下烧制是可能的。

亦即，根据本发明有可能提供一种介电陶瓷组合物，它具有高的比



介电常数，能够维持绝缘电阻寿命，具有满足 EIA 标准的 X8R 特性的电容-温度特性，和能够在还原大气中烧结。

当使用本发明的介电陶瓷组合物生产诸如陶瓷芯片电容器的电子装置时，可以使用 Ni、Ni 合金和其它贱金属作为内部电极，所以可以实现低成本5 的电子装置。此外，即使在还原大气中烧制介电陶瓷组合物，将会得到的电子装置也满足 X8R 特性，其中，在直流电场应用下的电容老化特性是优选的（亦即电容随时间的变化很小），绝缘电阻的降低小，稳定性高。

亦即，因为具有由本发明的介电陶瓷组合物组成的介电层的电子装置，例如多层陶瓷电容器，在各种用于严重环境下的装置中，诸如车辆的电子装置中，可以提供稳定的操作，所以可以显著改善电子装置应用于其上的装置的可靠性。10

如同上面解释的，可以期望本发明的介电组合物也给出作为抑制在高温范围中通过使介电层更薄引起的温度变化降低的一种方法的效果。15

另外，根据本发明的介电陶瓷组合物具有长的绝缘电阻寿命，此外，它有稳定的 DC 偏置特性（依赖于介电常数的直流电压应用）和 TC 偏置特性（关于应用直流电压的电容-温度特性）。

另外，因为根据本发明的介电陶瓷组合物不包含任何有害物质，诸如 Pb 和 Bi，因此由使用后的处置和处理而对环境的有害影响很小。20

因此，通过使用本发明的介电陶瓷组合物，可以容易地提供具有极好特性的多层陶瓷电容器和其它电子装置。另外，通过使用根据本发明的介电陶瓷组合物，可以满足 X8R 特性和有效防止绝缘电阻寿命的降低，即使使介电层做得较薄。这样，可以实现具有更紧凑器身和大电容量25 的多层陶瓷电容器和其它电子装置，特别通过使介电层做得更薄。其结果，在高集成电路上安装这些设备更容易。

在相关技术的介电陶瓷组合物中，有这样的趋势，即特别在高温侧的电容-温度特性随介电层变薄而降低。亦即，在高温侧的电容-温度的变化率的曲线趋向于接近顺时针方向，根据本发明，有可能使在高温侧30 的电容-温度的变化率的曲线接近反时针方向。当对满足 X7R 特性的电子装置应用这一现象时，可以使介电层比相关技术中做得更薄。

作为根据本发明的电子装置不特别限制。作为例子，有多层陶瓷电

容器、压电元件、芯片电感器、芯片变阻器、芯片热阻器、芯片电阻器和其它表面安装的芯片电子装置。

### 附图说明

- 5 图 1 是根据本发明的一个实施例的多层陶瓷电容器的横断面视图；  
图 2 是例 2 的一个电容器样品的电容-温度特性的图；  
图 3 是例 3 的一个电容器样品的 DC 偏置特性的图；  
图 4 是例 5 的一个电容器样品的电容-温度特性的图；  
10 图 5 是例 5 中在第二子成分的内容和居里温度之间的关系的图；  
图 6 是例 7 的一个电容器样品的电容-温度特性的图；以及  
图 7 是例 7 的一个电容器样品的 DC 偏置特性的图。

### 具体实施方式

- 15 下面，根据在附图中表示的实施例解释本发明。  
在本实施例中，在图 1 中表示的多层陶瓷电容器作为一个电子装置的例子，通过它解释其结构及制造方法。

### 多层陶瓷电容器

- 20 如图 1 所示，作为根据本发明的一个实施例的电子装置的多层陶瓷电容器 1 具有电容装置器身 10，它具有交替叠置的介电层 2 和内部电极层 3 的结构。在电容器设备器身的两端 10 是一对外部电极 4，其与在设备器身 10 内交替安排的内部电极层 3 导通。电容器设备器身 10 不限于一种特别的形状，但是通常做成平行管线形状。另外，电容器  
25 大小不限，可以为应用做成适当大小。通常，尺寸为 (0.6 到 5.6 mm) x (0.3 到 5.0 mm) x (0.3 到 1.9 mm)。

- 内部电极层 3 叠置，使得其末端交替从电容器设备器身 10 的两个相对端的表面突出。在电容器设备器身 10 的两端形成一对外部电极 4，并连接到交替安排的内部电极层 3 的暴露的端面，以便组成电容器  
30 电路。

### 介电层

介电层 2 包含本发明的介电陶瓷组合物。

本发明的介电陶瓷组合物由包含钛酸钡的主成分组成(优选地由组合物公式  $Ba_mTiO_{2+n}$  表示, 其中  $0.995 < m < 1.010$  和 Ba 和 Ti 的比率为  $0.995 < Ba/Ti < 1.010$ )。

5 第一子成分包含 AE 的氧化物(注意 AE 是至少从 Mg、Ca、Ba 和 Sr 中选择的一种元素),

第二子成分包含 R 的氧化物(注意 R 是至少从 Y、Dy、Ho 和 Er 中选择的一种元素)。

子成分对 100 克分子的主成分的比率, 第一子成分: 0 克分子 < 第一子成分 < 0.1 克分子, 第二子成分: 1 克分子 < 第二子成分 < 7 克分子, 优选, 第一子成分: 0.01 克分子 < 第一子成分 < 0.1 克分子, 第二子成分: 1 克分子 < 第二子成分 < 6 克分子, 更优选, 第一子成分: 0.04 克分子 < 第一子成分 < 0.08 克分子, 第二子成分: 3 克分子 < 第二子成分 < 5 克分子。

15 第二子成分的克分子数对第一子成分的克分子数的比率(第二子成分/第一子成分)是  $10 < (第二子成分/第一子成分) < 500$ , 更优选,  $37.5 < (第二子成分/第一子成分) < 250$ , 再优选,  $37.5 < (第二子成分/第一子成分) < 125$ 。

20 注意, 第二子成分的上述比率不是 R 单独的克分子比率, 而是 R 氧化物的克分子比率。亦即例如当使用 Y 作为第二子成分时, 1 克分子的第二子成分的比率不意味着 Y 的比率是 1 克分子, 而是  $Y_2O_3$  的比率是 1 克分子。

25 在本说明书中, 组成主成分和子成分的氧化物用化学计量组合物表示, 但是氧化物的被氧化状态也可以从化学计量成分导出。然而, 子成分的比率由变换在组成子成分的氧化物中包含的金属量为上述化学计量组合物的氧化物找出。

限制上述子成分的理由如下。

30 第一子成分(AE 的氧化物)显示平滑电容-温度特性的效果。当第一子成分的内容过小时, 该效果变得不够, 电容-温度特性作为整体下降。另一方面, 当第一子成分的内容变得太大, 超过本发明的范围时, 在高温侧的电容-温度特性趋向于下降。

第二子成分(R 的氧化物)显示移动居里温度到高温侧的效果和平滑电容-温度特性的效果。当第二子成分的内容过小时, 这种效果变得

不够，电容-温度特性下降。另一方面，当第二子成分的内容变得太大时，烧结能力趋向于突然下降。

特别，通过尽量减少第一子成分的内容和增加第二子成分的内容，有进一步平滑电容-温度特性的优点。

- 5 当第二子成分的克分子数对第一子成分的克分子数的比率(第二子成分/第一子成分)过小时，电容-温度特性恶化，并不能满足 X8R 特性。另一方面，当该比率过大时，烧结能力趋向于恶化。

- 10 优选，在本发明的介电陶瓷组合物上另外添加包含  $\text{CaZrO}_3$  或  $\text{CaO}+\text{ZrO}_2$  的第六子成分。第六子成分具有移动居里温度到高温侧、平滑电容-温度特性、改善绝缘电阻 (IR)、降低烧制温度的效果。

第六子成分对 100 克分子主成分的比率优选为 0 克分子 < 第六子成分 < 5 克分子，更优选，0 克分子 < 第六子成分 < 3 克分子。当第六子成分的内容太大时，有 IR 寿命显著降低和电容-温度特性恶化的趋势。

- 15 不特别限制添加  $\text{CaZrO}_3$  的形式，例如可以是由 Ca 组成的氧化物，诸如  $\text{CaO}$ ，像  $\text{CaCO}_3$  的碳酸盐，有机合成， $\text{CaZrO}_3$ ，等。Ca 和 Zr 的比率不特别限定，而可以由它们不与在主成分中包含的钛酸钡形成固态溶液的程度决定，而 Ca 对于 Zr (Ca/Zr) 的克分子比率优选为 0.5 到 1.5，更优选为 0.8 到 1.5，进一步优选为 0.9 到 1.1。

- 20 优选，在本发明的介电陶瓷组合物上另外添加包含  $\text{MxSiO}_3$  的第三子成分。注意，M 至少是从 Ba、Ca、Sr、Li 和 B 中选择的一种元素，当 M=Ba 时，x=1，M=Ca 时，x=1，M=Sr 时，x=1，M=Li 时，x=2，M=B 时，x=2/3。第三子成分主要作为烧结辅助试剂，但是也有在使各层做薄时改善初始绝缘电阻的缺陷率的效果。

- 25 第三子成分对 100 克分子主成分的比率特别优选为 2 克分子 < 第三子成分 < 10 克分子，更优选 2 克分子 < 第三子成分 < 6 克分子。

- 30 当第三子成分 ( $\text{MxSiO}_3$ ) 的内容过小，会有不能满足电容-温度特性、绝缘电阻恶化、和烧结能力显著变差的趋势。反之，当其内容过大时，有绝缘电阻寿命变得不够和发生介电常数突然降低的趋势。

注意，第三子成分中的氧化物的成分比可以是任意的。

优选，至少包含  $\text{MnO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的一种化合物的第四子成分添加在本

发明的介电陶瓷组合物上。第四子成分显示提升烧结的效果，提高 IR 的效果和改善 IR 寿命的效果。第四子成分对 100 克分子主子成分的比率优选为 0 克分子 < 第四子成分 < 0.5 克分子，更优选，0.1 克分子 < 第四子成分 < 0.5 克分子。当第四子成分 (MnO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的内容太大时，电容-温度特性容易受不利影响，IR 寿命容易恶化。注意，第四子成分中的氧化物的成分比可以是任意的。

5 优选，至少包括从 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 中选择的一种化合物的第五子成分添加在本发明的介电陶瓷组合物上。第五子成分显示在居里温度或在那以上平滑电容-温度特性的效果和改善 IR 寿命的效果。第五子成分对 100 克分子的主成分的比率是 0.01 克分子 < 第五子成分 < 0.5 克分子，更优选 0.01 克分子 < 第五子成分 < 0.2 克分子。当第五子成分 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>) 的内容过小时，有不能充分获得上述效果的趋势。而当所述内容过大时，IR 显著降低。注意，第五子成分中的氧化物的成分比可以是任意的。

15 本发明的介电陶瓷组合物还可以包含除上述氧化物以外的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的第六子成分。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对电容-温度特性没有多大效果和显示改善烧结能力、IR 和 IR 寿命的效果。然而，如果 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的内容过大，则烧结能力恶化，IR 下降，所以第六子成分对 100 克分子的主成分的比率优选不大于 1 克分子，更优选在作为整体的介电陶瓷组合物中不大于 1 克分子。

20 注意，当在 Sr、Zr、和 Sn 中的至少一种代替组成钙钛矿结构的主成分时，居里温度移动到低温侧，所以在 125℃ 以上电容-温度特性恶化。因此，优选不使用包含这些元素的 BaTiO<sub>3</sub> (例如 (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub>) 作为主成分。然而，由作为不纯物质包含的数量级 (小于作为整体的介电陶瓷组合物的 0.1 克分子%) 不会产生特别的问题。

25 本发明的介电陶瓷组合物的平均晶粒大小不受限制，可以根据介电层的厚度决定，范围例如为 0.1 到 3 微米。有这样的趋势，介电层越薄，粒子的平均尺寸越小，电容-温度特性恶化越利害。因此，本发明的介电陶瓷组合物当粒子的平均尺寸做得小时特别有效，特别当粒子的平均尺寸为 0.1 到 0.5 微米时。另外，如果粒子的平均尺寸小，则 IR 寿命变大，和在直流电场下电容随时间的改变变小。因此，由于上述原因优选使粒子的平均尺寸做得小。

通过选择成分,可以改变本发明的介电陶瓷组合物的居里温度(从铁氧体到顺电体的相变温度),但是为满足 X8R 特性,优选至少在 120℃,更优选至少在 123℃。注意,可以用 DSC(微分扫描测热法)等测量居里温度。

5 使用本发明的介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器适合作为在超过 80℃使用的装置中的电子装置使用,特别在 125℃到 150℃的环境下。另外,在这一温度范围内,电容器的温度特性满足 EIA 标准的 R 特性,也满足 X8R 特性。还可能同时满足 EIA 标准的 X7R 特性(-55 到 125℃,  $\Delta C/C = \pm 15\%$ 或更小)。

10 在一个多层陶瓷电容器中,介电层通常承受至少 0.02V/ $\mu\text{m}$ 、特别是至少 0.2V/ $\mu\text{m}$ 、进一步至少 0.5V/ $\mu\text{m}$ 到通常不大于 5V/ $\mu\text{m}$ 的交流电场和在这上面叠加的不大于 5V/ $\mu\text{m}$ 的直流电场,但是即使在施加这种电场时温度特性也是稳定的。

#### 15 内部电极层

在内部电极层 3 中包含的导电材料不特别限制,而可以使用贱金属,因为组成介电层 2 的材料具有减小的电阻。对于作为导电材料使用的贱金属,优选 Ni 或者 Ni 合金。对于 Ni 合金,优选是从 Mn、Cr、Co、Al 中选择的至少一种元素与 Ni 的合金。合金中 Ni 的量优选不小于 95 重量单位%。

注意, Ni 或者 Ni 合金可以包含 P 和其它不同类型的微量成分,数量不大于 0.1 重量单位%左右。

内部电极层的厚度可以按照应用等适当决定,不过通常是 0.5 到 5 微米,特别是 0.5 到 2.5 微米左右。

25

#### 外部电极

在外部电极 4 中包含的导电材料不特别限制,但是在本发明中可以使用不贵的 Ni、Cu, 或它们的合金。

外部电极的厚度可以按照应用等适当决定,不过通常是 10 到 50 微米,

30

#### 制造多层陶瓷电容器的方法

使用本发明的介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器,像相关技术的多层陶瓷电容器,通过下面的步骤生产,使用通常的印刷方法或薄片方法准备一个未加工芯片,烧制未加工芯片,然后印刷或者传输和烧制外部电极。下面详细解释该制造方法。

- 5 首先,准备要包含在介电软膏中的介电陶瓷组合物粉末,并使之成为颜料,以便调节介电软膏。

介电软膏可以是基于有机物的包括介电陶瓷组合物粉末和有机媒介的混合物的颜料,也可以是基于水性颜料。

- 10 对于介电陶瓷组合物粉末,可以使用上述氧化物或其混合物或复合氧化物,但是也可以从在烧制后成为上述氧化物或复合氧化物的各种化合物或混合物中选择,诸如碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、氢氧化物和有机金属化合物。可以适当决定介电陶瓷组合物粉末中的化合物的内容以便给出在烧制后介电陶瓷组合物的上述成分。

- 15 介电陶瓷组合物粉末的平均粒子尺寸在被做成颜料前的状态下通常为0.1到3微米左右。

- 20 有机媒介由溶解在有机溶剂中的结合剂组成。用于有机媒介的结合剂不特别限制,不过可以从乙基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛和其它普通类型的结合剂适当选择。另外,不特别限制所用的有机溶剂,而可以从松油醇、丁基卡必醇、丙酮、甲苯和其它有机溶剂中根据所用的印刷方法、薄片方法或其它方法适当选择。

另外,当使用水基颜料作为绝缘软膏时,足以揉合溶解在水中的水基结合剂组成的水基媒介或分散剂等与介电层成分到一起。用于水基媒介的水基结合剂不特别限制。例如可以使用聚乙烯基乙醇、纤维素、水基丙烯酸树脂等。

- 25 通过与上述有机媒介一起揉合由上述各种类型的导电材料和合金或在烧制后成为上述导电材料的各种类型的氧化物、有机金属化合物、树脂酸盐等,来准备内部电极软膏。

可以以和上述内部电极软膏同样的方式准备外部电极软膏。

- 30 在上述软膏中的有机媒介的内容不特别限制,而可以落入通常的数量内,例如结合剂可以包含1%到5%左右的重量单位,溶剂为10%到50%左右的重量单位。另外,软膏可以根据需要包括从分散剂、增塑剂、电介质、绝缘体等选择的各种类型的添加剂。这些的总量优选不大于

10%的重量单位。

当使用印刷方法时，相继把绝缘软膏和内部电极软膏印制在 PET 或其它衬底上。然后把生成物切割成预定形状，之后从衬底上剥除软膏以形成未加工芯片。

- 5 另外，当使用薄片方法时，使用绝缘软膏形成未加工薄片，把内部电极软膏印刷在该未加工薄片的表面上，之后将它们分层以形成未加工芯片。

在烧制前，处理未加工芯片以除去结合剂。可以根据在内部电极软膏中的导电材料的类型适当决定除去结合剂的这一处理，但是当使用  
10 Ni、Ni 合金或其它贱金属作为导电材料时，优选，在去除结合剂的大气中的氧的分气压为  $10^{-4.5}$  到  $10^5$  Pa。当氧分气压小于这一范围时，结合剂去除效果下降，而当超过这一范围时，内部电极层趋向于被氧化。

另外，去除结合剂的其它条件是温度上升率为 5 到 300℃/小时，特别是 10 到 100℃/小时，保持温度为 180 到 400℃，特别是 200 到  
15 350℃，和温度保持时间为 0.5 到 24 小时，特别是 2 到 20 小时。另外，烧制大气优选为空气或还原大气，优选使用湿混合气体，例如  $N_2$  和  $H_2$ ，作为还原大气中的气体。

可以根据在内部电极软膏中的导电材料的类型适当决定当烧结未加工芯片时的大气，但是当使用 Ni、Ni 合金或其它贱金属作为导电材  
20 料时，在烧制大气中的氧的分气压优选为  $10^{-7}$  到  $10^{-3}$  Pa。如果氧分气压小于这一范围，则内部电极层的导电材料变得异常烧结和在某些场合在中间突然断裂。另外，如果氧分气压超过上述范围，内部电极层趋向于被氧化。

另外，在烧制时的保持温度优选为 1100 到 1400℃，更优选为 1200  
25 到 1380℃，再优选为 1260 到 1360℃。如果保持温度小于上述范围，则致密性不够，而如果保持温度高于这一范围，则有由于内部电极层的异常烧结电极断裂、由于组成内部电极层的材料的分散，电容-温度特性恶化和介电陶瓷组合物减少的趋势。

在上述条件之外的各种条件如下：温度上升率优选为 50 到 500℃/  
30 小时，特别是 200 到 300℃/小时，温度保持时间优选为 0.5 到 8 小时，特别是 1 到 3 小时，冷却率优选为 50 到 500℃/小时，特别是 200 到 300℃/小时。注意，烧制大气优选为还原大气。作为大气气体，优选



使用例如  $N_2$  和  $H_2$  的湿混合气体。

当在还原大气中烧制时，优选退火电容器设备器身。退火处理用于介电层的重氧化。因为退火能使 IR 寿命显著延长，因此改善了电容器的可靠性。

- 5 在退火大气中的氧的分气压优选不小于 0.1 Pa，特别是 0.1 到 10 Pa。如果氧分气压小于上述范围，则介电层的重氧化十分困难，而如果氧分气压超过上述范围，则内部电极层趋向于被氧化。

- 10 在退火时的保持温度优选不大于  $1100^\circ\text{C}$ ，特别为 500 到  $1100^\circ\text{C}$ 。如果保持温度小于上述范围，则介电层的重氧化变得十分困难，于是 IR 趋向于变得低和 IR 寿命短。另一方面，当保持温度超过上述范围，则在内部电极层被氧化和电容下降外，内部电极层终止与绝缘材料的反应，导致电容-温度特性恶化、IR 下降和 IR 寿命下降的趋势。注意，退火可以只包括温度上升过程和温度下降过程。也就是说，温度保持时间可以是零。在这一场合，保持温度与最高温度同步。

- 15 在上述退火条件之外的各种条件如下：温度保持时间优选为 0 到 20 小时，特别是 2 到 10 小时，冷却率优选为 50 到  $500^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，特别是 100 到  $300^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。注意，对于大气气体，优选使用湿的  $N_2$  气。

在去除结合剂的处理期间，可以使用例如烧制和退火润湿剂来湿润  $N_2$  气或混合气体。在这一场合，水的温度优选为 5 到  $75^\circ\text{C}$ 。

- 20 在去除结合剂的过程中，可以连续或独立地执行烧制和退火。当连续这些时，优选下面的过程：在开始去除结合剂后，不冷却改变大气，然后为烧制升高温度到保持温度，执行烧制，然后降低温度，在温度达到退火的保持温度时改变大气，然后执行退火。另一方面，当独立执行这些时，对于烧制，优选在  $N_2$  气或湿  $N_2$  气大气中去除结合剂处理的同时升高温度到保持温度，然后改变大气和进一步升高温度。还优选在器身被冷却到退火的保持温度时，再次改变大气到  $N_2$  气或湿  $N_2$  气大气并继续冷却。另外，在退火时，可以升高温度到在  $N_2$  气大气中的保持温度，之后，改变大气，或整个退火过程在湿  $N_2$  气大气中执行。
- 25

- 30 通过上述处理得到的电容器设备器身例如使用桶抛光或喷丸等最终抛光，然后用外部电极软膏印刷或传输并烧制以形成外部电极 4。外部电极软膏的烧制条件优选为例如在湿混合气体  $N_2$  和  $H_2$  中在 600 到  $800^\circ\text{C}$  下烧制 10 分到 1 小时左右。另外，根据需要，可以用电镀技术

等用一个覆盖层形成外部电极 4 的表面。

通过上述处理得到的本发明的多层陶瓷电容器通过焊接到印刷电路板来被安装，为在各种类型的电子装置中使用。

5 注意，上面解释了本发明的一个实施例，然而，本发明不限于上述实施例，而可以以各种方式在本发明的范围内修改。

例如，在上面的实施例中，所述说明是对一个作为本发明的电子装置的多层陶瓷电容器进行的，但是根据本发明的电子装置不限于多层陶瓷电容器，而可以是具有由上述成分的介电陶瓷组合物组成的介电层的任何设备。

10 下面的例子更具体说明本发明的实施例和进一步详细解释本发明。注意，本发明不限于这些实施例。

#### 例 1

##### 电容器样品的生产

15 首先，作为准备介电物质的开始材料，准备一种主成分材料 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 和分别具有平均粒子直径 0.1 到 1 微米的第一到第五子成分。使用碳酸盐 (第一子成分:  $\text{MgCO}_3$ , 第四子成分:  $\text{MnCO}_3$ ) 用于  $\text{MgO}$  和  $\text{MnO}$  的材料, 使用氧化物 (第二子成分:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 第三子成分:  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ , 第五子成分:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 作为其它材料。注意, 通过使用球磨对  $\text{BaCO}_3$ 、  
20  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  执行湿混合 16 小时, 干燥, 在空气中在  $1150^\circ\text{C}$  烧制, 和另外使用球磨湿研磨 100 小时, 这样准备作为第三子成分的  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ 。

注意, 通过使用分别称量  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  准备的主成分  $\text{BaTiO}_3$ , 使用球磨执行湿混合 16 小时, 干燥, 在空气中在  $1100^\circ\text{C}$  烧制, 和进一步  
25 使用球磨湿研磨 16 小时, 也可以得到同样的特性。另外, 通过使用用水热晶化的粉末、草酸盐方法等准备的主成分  $\text{BaTiO}_3$  得到同样的特性。

化合这些材料, 以便在烧制后的成分对于 100 克分子的主成分  $\text{BaTiO}_3$  成为如表 1 和表 2 所示, 经受使用球磨湿混合 16 小时和干燥为  
30 介电材料。

接着, 通过在球磨中混合制做软膏准备介电软膏, 其重量比为 100 分的先前得到的干燥的介电材料, 4.8 分的丙烯酸树脂, 40 分的二氯

甲烷，20分的乙酸乙酯，6分的溶剂油和4分的丙酮。

然后，使用一个三碾设备揉合制做软膏，其重量比为：100分的Ni粒子，其平均粒子尺寸为0.2到0.8微米，40分的有机媒介（8分的乙基纤维素树脂溶解在92分的丁基卡必醇中），和10分的丁基卡必醇，这样准备内部电极软膏。

通过把重量比为100分的平均粒子尺寸为0.5微米的铜粒子、35分的有机媒介（8分的乙基纤维素树脂溶解在92分的丁基卡必醇中）和7分的丁基卡必醇揉合在一起，准备外部电极软膏。

接着，使用上述介电层软膏形成未加工薄片，后者在PET膜上有4.5微米的厚度。把内部电极软膏印制在这上面，然后从PET膜上剥除该薄片。接着，得到的未加工薄片和保护未加工薄片（其上不印制内部电极层软膏）叠层，通过压力粘接以准备未加工芯片。具有内部电极的未加工薄片的层数是4。

然后，切割未加工芯片为预定尺寸并开始去除结合剂、烧制和退火以得到多层陶瓷烧制的器身。

在下面的条件下执行去除结合剂的处理，温度上升率为15℃/小时，保持温度为350℃，保持时间为2小时，和在N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>的湿混合气体的大气（氧分气压为10<sup>-31</sup> Pa）中进行。

烧制在下面的条件下执行，其中温度上升率为200℃/小时，保持温度为1260到1340℃，保持时间为2小时，冷却速率为300℃/小时，和在N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>的湿混合气体的大气（氧分气压为10<sup>-6</sup> Pa）中进行。

揉合在下面的条件下执行，保持温度为1050℃，保持时间为2小时，冷却速率为300℃/小时，和在N<sub>2</sub>气的大气中进行。注意，在接合剂去除处理和烧制时使用具有35℃水湿的湿润剂湿润大气气体。

通过喷丸抛光烧制的多层陶瓷器身的端面，然后把外部电极软膏传送到端面上并在湿N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>大气中烧制它们10分钟，这样形成外部电极，以得到具有图1所示结构的多层电容器样品。

所得到的样品的尺寸是3.2 mm X 1.6 mm X 0.6 mm，由内部电极层夹在其间的介电层的数目是4，其厚度为3微米，而内部电极层的厚度为1.5微米。

下面评价该样品的特性。

比介电常数 ( $\epsilon_r$ ), 介电损失 ( $\tan \delta$ ), 绝缘电阻 (IR)

通过 LCR 仪在 1 kHz 频率和 1 V<sub>rms</sub> 的输入信号电平的条件下测量电容和介电损失 (单位%)。然后从得到的电容、电极尺寸和电极间的距离计算比介电常数 (无单位)。然后, 在 25℃ 下施加 50 V 的直流电压 1 分钟, 同时使用绝缘电阻仪 (Advantest 公司制造的 R8340A) 测量绝缘电阻 (IR, 单位为  $\Omega \text{cm}$ )。其结果示于表 1 和表 2。

电容的温度特性

在温度范围 -55 到 160℃ 内测量电容器样品的电容, 并相对于在 +25℃ 下的电容计算在 -55℃、+125℃ 和 150℃ 的电容变化率 ( $\Delta C/C$ )。其结果示于表 1 和表 2。另外, 调查是否满足 X8R 特性 (在 -55 到 150℃ 和  $\Delta C/C = \pm 15\%$  之内), 在表 1 和表 2 中, 以好的条件 ( $\Delta C/C = \pm 14.8\%$ ) 满足 X8R 特性的那些标记为 ○, 满足同样条件 ( $\Delta C/C = \pm 14.9\%$  到  $\pm 15.0\%$ ) 的标记为 ○, 不满足的标记为 X。

在直流电场下的绝缘电阻 (IR) 寿命

在 15 V/微米的电场下在 200℃ 下进行电容器样品的加速测试, 而直到绝缘电阻成为 1M $\Omega$  或更小的时间定义为寿命。其结果示于表 1 和表 2。

直流绝缘击穿强度

以 100 V/每秒的速率给电容器样品施加直流电压, 通过检测 100mA 的泄漏电流或测量器身损坏时的电压 (直流击穿电压: 单位 V), 评价直流绝缘击穿强度。结果示于表 1 和表 2。

表 1

| 样品号 | 子成分       |           | 烧制温度<br>(°C) | 比介电常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |        |        | X8R<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿<br>电压<br>(V) |
|-----|-----------|-----------|--------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------|--------|-----------|------------------|-----------------------|
|     | 第一<br>克分子 | 第二/<br>第一 |              |                       |                              |                                     | -55°C                            | +125°C | +150°C |           |                  |                       |
|     |           |           |              |                       |                              |                                     |                                  |        |        |           |                  |                       |
| 1*  | 0.2       | 10        | 1260         | 2135                  | 4.0                          | 1.5E+12                             | -7.6                             | 2.2    | -20.5  | X         | 34               | 140                   |
| 2*  | 0.1       | 20        | 1260         | 2150                  | 3.8                          | 1.5E+12                             | -13.7                            | 5.8    | -15.3  | X         | 25               | 144                   |
| 3   | 0.08      | 25        | 1260         | 2228                  | 3.8                          | 2E+12                               | -14.1                            | 6.7    | -14.8  | ○         | 31               | 153                   |
| 4   | 0.04      | 50        | 1280         | 2042                  | 5.1                          | 1.5E+12                             | -13.8                            | 6.8    | -14.8  | ○         | 24               | 195                   |
| 5   | 0.01      | 200       | 1280         | 2030                  | 5.5                          | 1.6E+12                             | -14.8                            | 7.2    | -15.0  | ○         | 20               | 214                   |
| 6*  | 0         | —         | 1280         | 2034                  | 5.6                          | 1.8E+11                             | -14.8                            | 7.5    | -15.1  | X         | 3                | 231                   |

带有“\*”的样品为本发明的对照例。

注意，第一子成分： $\text{MgCO}_3$

第二子成分： $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.0$  克分子

5

第三子成分： $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$  克分子

第四子成分： $\text{MnCO}_3 = 0.374$  克分子

第五子成分： $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

表 2

| 样品号 | 子成分       |           | 烧制温度<br>(°C) | 比介电常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |        |        | X8R<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿<br>电压<br>(V) |
|-----|-----------|-----------|--------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------|--------|-----------|------------------|-----------------------|
|     | 第一<br>克分子 | 第二/<br>第一 |              |                       |                              |                                     | -55°C                            | +125°C | +150°C |           |                  |                       |
|     |           |           |              |                       |                              |                                     |                                  |        |        |           |                  |                       |
| 7*  | 0.2       | 17.5      | 1340         | 2155                  | 4.0                          | 2.9E+12                             | -6.7                             | -1.1   | -17.8  | X         | 29               | 159                   |
| 8*  | 0.1       | 35        | 1340         | 2156                  | 3.9                          | 2.9E+12                             | -6.8                             | 0.7    | -16.5  | X         | 23               | 148                   |
| 9   | 0.08      | 43.75     | 1340         | 2123                  | 4.1                          | 3.5E+12                             | -7.4                             | 2.1    | -11.1  | ○         | 62               | 184                   |
| 10  | 0.04      | 87.5      | 1340         | 2281                  | 4.3                          | 2.6E+12                             | -8.0                             | 0      | -14.0  | ○         | 29               | 139                   |
| 11  | 0.01      | 350       | 1340         | 2304                  | 4.0                          | 2.5E+12                             | -8.1                             | 1.2    | -14.9  | ○         | 30               | 151                   |
| 12* | 0         | —         | 1340         | 2323                  | 4.2                          | 2.4E+12                             | -8.3                             | 1.5    | -15.0  | X         | 29               | 165                   |

10

带有“\*”的样品为本发明的对照例。

注意，第一子成分： $\text{MgCO}_3$

第二子成分： $\text{Y}_2\text{O}_3 = 3.5$  克分子

第三子成分： $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4}) \text{SiO}_3 = 3.0$  克分子

第四子成分： $\text{MnCO}_3 = 0.374$  克分子

5 第五子成分： $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

在表 1（包括表 2 到表 11）中，“mE+n”指示绝缘电阻的值“ $m \times 10^{+n}$ ”。

10 如表 1 和表 2 所示，在使介电层的厚度薄到 3 微米的场合，已经证实电容-温度变化率变大，和当第一子成分的内容过小时不能满足 X8R 特性。另一方面，在使介电层的厚度做得更薄的场合，当第一子成分的内容过大时，已经证实在高温时的电容-温度特性恶化和不能满足 X8R 特性的趋势。这样，根据表 1 和表 2，已经证明，通过减少第一子成分的添加数量到小于 0.1 克分子（注意多于 0 克分子），特别当使  
15 这些层做得更薄时，有改善 X8R 特性的效果。

另外，如表 1 和表 2 所示，已经证实，当第二子成分的克分子数对第一子成分的克分子值的比率（第二子成分/第一子成分）过小或过大时，有电容-温度特性变坏和不能满足 X8R 特性的趋势。

20 本实施例的样品具有第二子成分的克分子数对第一子成分的克分子数的比率（第二子成分/第一子成分）在  $10 < (\text{第二子成分}/\text{第一子成分}) < 500$  的范围内，所有的样品显示优选的结果。

已经证明本实施例的样品满足 X8R 特性，具有足够高的比介电常数和绝缘电阻，没有绝缘损失问题。注意，本实施例的样品在 X8R 特性外满足上面解释的 EIA 标准的 X7R 特性。

25

## 例 2

以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品，除了改变第一子成分的内容为 0 克分子（样品 6）、0.08 克分子（样品 3）、1.0 克分子（样品 1-1）和 2.06 克分子（样品 1-2）。

30 在 -55 到 160℃ 的温度范围内测量电容，并相对于在 +25℃ 下的电容计算在各温度下的变化率（ $\Delta C/C$ ）。其结果绘制在表 2 中。如表 2 所示，已经证实，当第一子成分的内容减少时，在高温侧的电容-温度

变化率变小。也就是说，已经证实，通过减少第一子成分的内容，在高温侧的电容-温度变化率的绘图点可以朝图表的顺时针方向画。

### 例 3

5 以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品，除了改变第一子成分的内容为 0.02 克分子（样品 6-1）、0.04 克分子（样品 4）和 0.08 克分子（样品 3）。

根据电容器样品评价 DC 偏置特性（依赖于直流电压应用和介电常数）。

10

DC 偏置特性（对直流电压应用和介电常数的依赖性）

通过在恒温（25℃）下逐渐给各电容器样品施加直流电压测量电容变化（ $\Delta C/C$ ）得到 DC 偏置特性。结果示于图 3。如图 3 所示，已经证实，当第一子成分的内容在本发明的范围内时，即使施加高电压，  
15 电容也很难被减小，得到稳定的 DC 偏置特性。

### 例 4

以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品，除了改变第二子成分的内容，如表 3 所示。对电容器样品进行和例 1 同样的测量。结果  
20 示于表 3。

表 3

| 样品号  | 子成分   |       | 烧制温度 (°C) | 比介电常数 $\epsilon_r$ | 介电损失 $\tan \delta$ (%) | 绝缘电阻 IR ( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ ) (%) |        |        | XRR 特性 | IR 寿命 (时间) | DC 击穿电压 (V) |
|------|-------|-------|-----------|--------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|------------|-------------|
|      | 第二充分子 | 第二/第一 |           |                    |                        |                               | -55°C                         | +125°C | +150°C |        |            |             |
|      |       |       |           |                    |                        |                               |                               |        |        |        |            |             |
| 13*  | 7     | 87.5  | 1380      | 1300               | 8.8                    | 1E+10                         | -6.2                          | -3.5   | -16.8  | X      | 1          | 52          |
| 14   | 6     | 75    | 1380      | 2194               | 4.0                    | 1.7E+12                       | -6.8                          | -2.7   | -14.2  | ○      | 44         | 138         |
| 14-1 | 5     | 62.5  | 1360      | 2170               | 3.9                    | 1.8E+12                       | -7.0                          | -2.1   | -13.5  | ○      | 50         | 140         |
| 15   | 4     | 50    | 1360      | 2158               | 4.0                    | 1.8E+12                       | -7.3                          | -1.7   | -12.7  | ○      | 56         | 158         |
| 16   | 3.5   | 43.75 | 1340      | 2123               | 4.1                    | 3.5E+12                       | -7.4                          | 2.1    | -11.1  | ○      | 62         | 184         |
| 3    | 2     | 25    | 1260      | 2228               | 3.8                    | 2E+12                         | -14.1                         | 6.7    | -14.8  | ○      | 31         | 153         |
| 18   | 1.5   | 18.75 | 1260      | 1938               | 4.0                    | 2.3E+12                       | -15.0                         | 14.4   | -12.6  | ○      | 11         | 141         |
| 19*  | 1     | 12.5  | 1240      | 1892               | 4.0                    | 2.5E+12                       | -16.1                         | 17.8   | -11.0  | X      | 5          | 127         |

带有“\*”的样品为本发明对照例。

注意，第一子成分： $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子

5

第二子成分： $\text{Y}_2\text{O}_3$

第三子成分： $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$  克分子

第四子成分： $\text{MnCO}_3 = 0.374$  克分子

第五子成分： $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

- 10 如表 3 所示，当第二子成分的内容过小，移动居里温度到高温侧的效果和平滑电容-温度特性的效果变得不够，所以电容-温度特性变差。而当第二子成分的内容过大，烧结能力趋向于突然恶化。

#### 例 5

- 15 以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品，除了改变第二子成分的内容为 1.5 克分子（样品 18）、2.1 克分子（样品 18-1）、2.5 克分子（样品 18-2）、3.0 克分子（样品 18-3）和 3.5 克分子（样品 16）。

测量这些电容器样品的电容的变化率，其结果示于图 4。在图 4 中，



也指示出满足 X8R 特性的矩形范围。通过使用 LCR 测量仪执行电容的测量，测量电压是 1V。如图 4 所示，已经证实，随着第二子成分的内容的增加，电容-温度变化率变得平滑。

另外，在第二子成分( $Y_2O_3$ )的内容和在电容器样品(样品 16, 18-1 和 18)中的居里温度之间的关系在图 5 中表示。通过用 DSC (微分扫描量热法) 测量吸热峰值得到居里温度( $T_c$ )。如图 5 所示，已经证明，随着第二子成分的内容的增加，居里温度移动到高温侧。结果，如图 4 所示，观察到电容-温度特性的改善(平滑)

#### 10 例 6

以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品,除了改变第一子成分的种类,如表 4 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 4。

15 表 4

| 样品号 | 子成分<br>第一<br>种类 | 烧制温<br>度<br>( $^{\circ}C$ ) | 比介电<br>常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega cm$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |                  |                  | X8R<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电压<br>(V) |
|-----|-----------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|-----------|------------------|-------------------|
|     |                 |                             |                           |                              |                               | -55 $^{\circ}C$                  | +125 $^{\circ}C$ | +150 $^{\circ}C$ |           |                  |                   |
| 3   | Mg              | 1260                        | 2228                      | 3.8                          | 2E+12                         | -14.1                            | 6.7              | -14.8            | ○         | 31               | 153               |
| 21  | Ca              | 1300                        | 1802                      | 6.5                          | 2.9E+12                       | -14.8                            | 14.8             | -12.1            | ○         | 15               | 138               |
| 22  | Ba              | 1320                        | 1706                      | 4.0                          | 3.3E+12                       | -14.4                            | 14.1             | -11.3            | ○         | 11               | 144               |
| 23  | Sr              | 1320                        | 1758                      | 5.0                          | 3.5E+12                       | -14.1                            | 13.5             | -10.9            | ○         | 9                | 160               |

注意, 第一子成分:  $MgCO_3 = 0.08$  克分子

第二子成分:  $Y_2O_3 = 2.0$  克分子

第三子成分:  $(Ba_{0.6}, Ca_{0.4}) SiO_3 = 3.0$  克分子

20 第四子成分:  $MnCO_3 = 0.374$  克分子

第五子成分:  $V_2O_5 = 0.1$  克分子

如表 4 所示, 已经证明, 即使第一子成分的种类改变也可以得到几乎相同的特性, 不过特别是氧化锰对改善 IR 寿命同时维持 X8R 特性是

有效的。

### 例 7

以和例 1 的样品 9 同样的方式准备电容器样品,除了改变第一子成分的种类,如表 5 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 5。

表 5

| 样品号 | 子成分<br>第二<br>种类 | 烧制温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 比介电<br>常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |                         |                         | X8R<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电压<br>(V) |
|-----|-----------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------------|-------------------|
|     |                 |                                |                           |                              |                                     | -55 $^{\circ}\text{C}$           | +125 $^{\circ}\text{C}$ | +150 $^{\circ}\text{C}$ |           |                  |                   |
| 9   | Y               | 1340                           | 2123                      | 4.1                          | 3.5E+12                             | -7.4                             | 2.1                     | -11.1                   | ○         | 62               | 184               |
| 24  | Dy              | 1280                           | 2190                      | 4.8                          | 4.2E+12                             | -14.4                            | 1.2                     | -14.9                   | ○         | 30               | 126               |
| 25  | Ho              | 1340                           | 2237                      | 4.0                          | 4.2E+12                             | -7.8                             | 2.5                     | -12.9                   | ○         | 62               | 114               |
| 26  | Er              | 1340                           | 2043                      | 3.7                          | 1.3E+12                             | -10.4                            | 1.1                     | -14.3                   | ○         | 12               | 155               |

10 注意, 第一子成分:  $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子  
 第二子成分: = 在变换氧化物后 3.5 克分子  
 第三子成分:  $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$  克分子  
 第四子成分:  $\text{MnCO}_3 = 0.374$  克分子  
 第五子成分:  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

15

如表 5 所示, 已经证明, 即使第二子成分的种类改变也可以得到几乎相同的特性, 不过特别是氧化 Y 和氧化 Ho 对改善 IR 寿命同时维持 X8R 特性是有效的。

20 另外, 图 6 表示在改变电容器样品 (样品 9, 24 到 26) 的第二子成分的种类 (在变换氧化物后 3.5 克分子) 时的电容-温度特性。在图 6 中, 还指示出满足 X8R 特性的矩形范围。使用 LCR 测量仪测量电容, 测量电压为 1V。如图 6 所示, 已经证明, 在 Y、Dy、Ho、和 Er 中, 电容-温度特性变得平滑, 特别当包含 Y 时。

此外, 使用电容样品 (样品 9, 24 到 26) 评价 DC 偏置特性 (对直

流电压应用和介电常数的依赖)。以和例 3 同样的方式测量电容的变化 ( $\Delta C/C$ ) 得到 DC 偏置特性。结果示于图 7。如图 7 所示, 已经证实, 当第二子成分的内容在本发明的范围之内时即使施加高电压, 电容也很难减少, 得到稳定的 DC 偏置特性。

5

### 例 7-1

以和例 4 的样品 14-1 同样的方式准备电容器样品, 除了改变第六子成分的内容如表 5-1 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 5-1。

10

注意, 作为第六子成分的  $\text{CaZrO}_3$ , 通过使用球磨对  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  进行湿混合 16 小时, 干燥, 在空气中在  $1150^\circ\text{C}$  下烧制, 进一步使用球磨湿研磨 24 小时, 这样来准备。

表 5-1

15

| 样品号  | 子成分<br>第六<br>种类 | 烧制温度<br>( $^\circ\text{C}$ ) | 比介电<br>常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |                       |                       | XRR<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电压<br>(V) |
|------|-----------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|------------------|-------------------|
|      |                 |                              |                           |                              |                                     | -55 $^\circ\text{C}$             | +125 $^\circ\text{C}$ | +150 $^\circ\text{C}$ |           |                  |                   |
|      |                 |                              |                           |                              |                                     | 14-1                             | 0                     | 1360                  |           |                  |                   |
| 26-1 | 1               | 1320                         | 2010                      | 3.7                          | 4.2E+12                             | -4.1                             | -2.6                  | -12.6                 | ○         | 11               | 167               |
| 26-2 | 2               | 1320                         | 1975                      | 3.5                          | 5.5E+12                             | -1.8                             | -4.7                  | -12.5                 | ○         | 7                | 184               |
| 26-3 | 3               | 1320                         | 1774                      | 3.3                          | 9.2E+12                             | -1.1                             | -8.3                  | -14.0                 | ○         | 4                | 184               |
| 26-4 | 5               | 1300                         | 1522                      | 3.2                          | 1.3E+13                             | -0.8                             | -11.0                 | -16.8                 | X         | 1                | 196               |

注意, 第一子成分:  $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子

第二子成分:  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 5.0$  克分子

第三子成分:  $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$  克分子

第四子成分:  $\text{MnCO}_3 = 0.374$  克分子

第五子成分:  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

第六子成分:  $\text{CaZrO}_3$

20

如表 5-1 所示, 已经证明, 通过添加第六子成分, 得到平滑电容-

温度特性、改善绝缘电阻 (IR)、改善击穿电压、降低烧制温度的效果。已经证明, 当第六子成分的内容过大, IR 寿命显著降低, 电容-温度特性在高温侧变坏。

### 5 例 8

以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品, 除了改变第三子成分的内容如表 6 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 6。

10 表 6

| 样品号  | 子成分<br>第三<br>种类 | 烧制温<br>度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 比介<br>电常<br>数<br>$\epsilon_r$ | 介电损<br>失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |                         |                         | X8R<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电<br>压<br>(V) |
|------|-----------------|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------------|-----------------------|
|      |                 |                                    |                               |                                  |                                     | -55 $^{\circ}\text{C}$           | +125 $^{\circ}\text{C}$ | +150 $^{\circ}\text{C}$ |           |                  |                       |
| 28** | 11              | 1260                               | 1450                          | 2.1                              | 1.1E+12                             | -12.5                            | 9.2                     | -12.9                   | ○         | 4                | 73                    |
| 29   | 9               | 1260                               | 1832                          | 2.4                              | 1.3E+12                             | -12.7                            | 8.8                     | -14.3                   | ○         | 7                | 96                    |
| 3    | 3               | 1260                               | 2228                          | 3.8                              | 2E+12                               | -14.1                            | 6.7                     | -14.8                   | ○         | 31               | 153                   |
| 30** | 1               | 1380                               | 1419                          | 10.6                             | 3.7E+10                             | -13.8                            | 3.2                     | -10.3                   | ○         | 2                | 126                   |

带有“\*\*”的样品为参考本发明的例子。

注意, 第一子成分:  $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子

第二子成分:  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.0$  克分子

15 第三子成分:  $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$

第四子成分:  $\text{MnCO}_3 = 0.374$  克分子

第五子成分:  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

20 如表 6 所示, 当第三子成分的内容过小时, 已经证明, 有不能满足电容-温度特性和 IR 和 IR 寿命变坏的趋势。还证明, 当第三子成分的内容过小时, 烧结能力不足。当烧结能力不足时, 介电损失、比介电常数、IR 寿命和其它特性下降, 另外, 潮湿电阻和强度也变得不足。注意, 可以通过进一步提高烧制温度改善烧结能力, 但是当在超过 1360 $^{\circ}\text{C}$  的高温下进行烧制时, 很容易发生内部电极断裂和介电陶瓷组合物

减少。另一方面，当第三子成分的内容过大时，已经证明，比介电常数和 IR 寿命趋向降低。

### 例 9

- 5 以和例 1 的样品 3 (第三子成分:  $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4}) \text{SiO}_3$ ) 同样的方式准备电容器样品, 除了改变作为第三子成分的 Mx (参考权利要求 3) 为  $\text{Ba}_1$  ( $\text{BaSiO}_3$ ),  $\text{Ba}_{0.6} + \text{Sr}_{0.4}$  ( $(\text{Ba}_{0.6} \text{Sr}_{0.4}) \text{SiO}_3$ ), 如表 7 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 7。

10 表 7

| 样品号 | 子成分<br>第三<br>Mx 种类                  | 烧制<br>温度<br>(°C) | 比介电<br>常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损<br>失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |               |        | X8R<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电压<br>(V) |
|-----|-------------------------------------|------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------|--------|-----------|------------------|-------------------|
|     |                                     |                  |                           |                                  |                                     | -55°C                            | +125°C        | +150°C |           |                  |                   |
|     |                                     |                  |                           |                                  |                                     | 31                               | $\text{Ba}_1$ | 1340   |           |                  |                   |
| 3   | $\text{Ba}_{0.6} + \text{Ca}_{0.4}$ | 1260             | 2228                      | 3.8                              | $2\text{E}+12$                      | -14.1                            | 6.7           | -14.8  | ○         | 31               | 153               |
| 32  | $\text{Ba}_{0.6} + \text{Sr}_{0.4}$ | 1300             | 2103                      | 3.1                              | $1.9\text{E}+12$                    | -14.4                            | 7.3           | -14.9  | ○         | 25               | 158               |

注意, 第一子成分:  $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子

第二子成分:  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.0$  克分子

第三子成分: = 3.0 克分子

- 15 第四子成分:  $\text{MnCO}_3 = 0.374$  克分子

第五子成分:  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

- 20 如表 7 所示, 已经证明, 即使当改变第三子成分的种类时也能得到几乎相等的特性, 不过  $(\text{Ba}_{0.6} + \text{Ca}_{0.4})$  的组合对改善 IR 寿命同时保持 X8R 特性特别有效。

### 例 10

- 25 以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品, 除了改变第四子成分的内容, 如表 8 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 8。

表 8

| 样品号  | 子成分<br>第四种类 | 烧制温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 比介电常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |                         |                         | XRR<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电压<br>(V) |
|------|-------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------------|-------------------|
|      |             |                                |                       |                              |                                     | -55 $^{\circ}\text{C}$           | +125 $^{\circ}\text{C}$ | +150 $^{\circ}\text{C}$ |           |                  |                   |
| 33** | 0.6         | 1260                           | 2167                  | 2.9                          | 3E+12                               | -14.3                            | 5.7                     | -15.0                   | ○         | 4                | 101               |
| 3    | 0.374       | 1260                           | 2228                  | 3.8                          | 2E+12                               | -14.1                            | 6.7                     | -14.8                   | ○         | 31               | 153               |
| 34   | 0           | 1260                           | 2250                  | 3.1                          | 2.7E+12                             | -14.7                            | 6.1                     | -14.8                   | ○         | 18               | 104               |

带有“\*\*”的样品为参考本发明的例子。

- 5 注意，第一子成分： $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子  
 第二子成分： $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.0$  克分子  
 第三子成分： $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$  克分子  
 第四子成分： $\text{MnCO}_3$   
 第五子成分： $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

10

如表 8 所示，当第四子成分的内容过大时，有对 IR 寿命和在高温侧的电容-温度特性给出有害效果的趋势。

#### 例 11

- 15 以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品，除了改变第四子成分的内容，如表 9 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 9。

表 9

| 样品号 | 子成分   | 烧制温度<br>(°C) | 比介电常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega \text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |        |        | X8R<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电压<br>(V) |
|-----|-------|--------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------|--------|-----------|------------------|-------------------|
|     |       |              |                       |                              |                                      | -55°C                            | +125°C | +150°C |           |                  |                   |
|     |       |              |                       |                              |                                      |                                  |        |        |           |                  |                   |
| 35  | Mn+Cr | 1260         | 2174                  | 3.4                          | 1.5E+12                              | -14.4                            | 5.8    | -14.5  | ○         | 30               | 142               |
| 3   | Mn    | 1260         | 2228                  | 3.8                          | 2E+12                                | -14.1                            | 6.7    | -14.8  | ○         | 31               | 153               |
| 36  | Cr    | 1240         | 2139                  | 3.1                          | 1.7E+12                              | -14.2                            | 6.7    | -14.6  | ○         | 28               | 137               |

注意, 第一子成分:  $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子

第二子成分:  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.0$  克分子

5 第三子成分:  $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4}) \text{SiO}_3 = 3.0$  克分子

第四子成分: = 0.374 克分子 (注意样品 35=Mn (0.2 克分子) +Cr (0.174 克分子))

第五子成分:  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

10 如表 9 所示, 已经证明, 即使当改变第四子成分的种类时也能得到几乎相等的特性, 不过特别在 Mn 的场合, 对改善比介电常数、IR 和直流击穿电压的特性同时维持 X8R 特性很有效。

### 例 12

15 以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品, 除了改变第五子成分的内容, 如表 10 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 10。

表 10

| 样品号  | 子成分<br>第五种类 | 烧制温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 比介电常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega\text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |                         |                         | XRR<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电压<br>(V) |
|------|-------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------------|-------------------|
|      |             |                                |                       |                              |                                     | -55 $^{\circ}\text{C}$           | +125 $^{\circ}\text{C}$ | +150 $^{\circ}\text{C}$ |           |                  |                   |
|      |             |                                |                       |                              |                                     | 37**                             | 0.6                     | 1260                    |           |                  |                   |
| 38   | 0.4         | 1260                           | 1836                  | 3.7                          | 1.4E+11                             | -14.5                            | 9.0                     | -14.0                   | ○         | 38               | 114               |
| 3    | 0.1         | 1260                           | 2228                  | 3.8                          | 2E+12                               | -14.1                            | 6.7                     | -14.8                   | ○         | 31               | 153               |
| 39** | 0           | 1260                           | 2530                  | 2.9                          | 3.8E+12                             | -13.6                            | 5.2                     | -15.0                   | ○         | 7                | 145               |

带有“\*\*”的样品为参考本发明的例子。

注意，第一子成分： $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子

5

第二子成分： $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.0$  克分子

第三子成分： $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$  克分子

第四子成分： $\text{MnCO}_3$

第五子成分： $\text{V}_2\text{O}_5$

10

如表 10 所示，已经证明，当第五子成分的内容过小时，在居里温度和超过居里温度时不能使电容-温度特性平滑和容易给 IR 寿命以不良影响。而当第五子成分的内容过大时，有比介电常数和 IR 变差的趋势。

15

### 例 13

以和例 1 的样品 3 同样的方式准备电容器样品，除了改变第五子成分的种类，如表 11 所示。以和例 1 同样的方式对电容器样品进行测量。结果示于表 11。



表 11

| 样品号 | 子成分<br>第五种类 | 烧制温度<br>(°C) | 比介电常数<br>$\epsilon_r$ | 介电损失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 绝缘电阻<br>IR<br>( $\Omega \text{cm}$ ) | 电容的温度变化率 ( $\Delta C/C$ )<br>(%) |        |        | X8R<br>特性 | IR<br>寿命<br>(时间) | DC<br>击穿电压<br>(V) |
|-----|-------------|--------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------|--------|-----------|------------------|-------------------|
|     |             |              |                       |                              |                                      | -55°C                            | +125°C | +150°C |           |                  |                   |
| 40  | Mo          | 1260         | 1913                  | 6.2                          | 3.3E+11                              | -14.0                            | 5.9    | -14.7  | ○         | 12               | 148               |
| 3   | V           | 1260         | 2228                  | 3.8                          | 2E+12                                | -14.1                            | 6.7    | -14.8  | ○         | 31               | 153               |
| 41  | W           | 1280         | 1844                  | 7.5                          | 2.7E+11                              | -13.7                            | 4.2    | -15.0  | ○         | 10               | 131               |

选择, 第一子成分:  $\text{MgCO}_3 = 0.08$  克分子

第二子成分:  $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.0$  克分子

5 第三子成分:  $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$  克分子

第四子成分:  $\text{MnCO}_3 = 0.374$  克分子

第五子成分:  $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$  克分子

10 如表 11 所示, 已经证明, 即使当改变第五子成分的种类时也能得到几乎相等的特性, 不过特别是 V 氧化物对改善比介电常数和 IR 寿命的特性很有效。

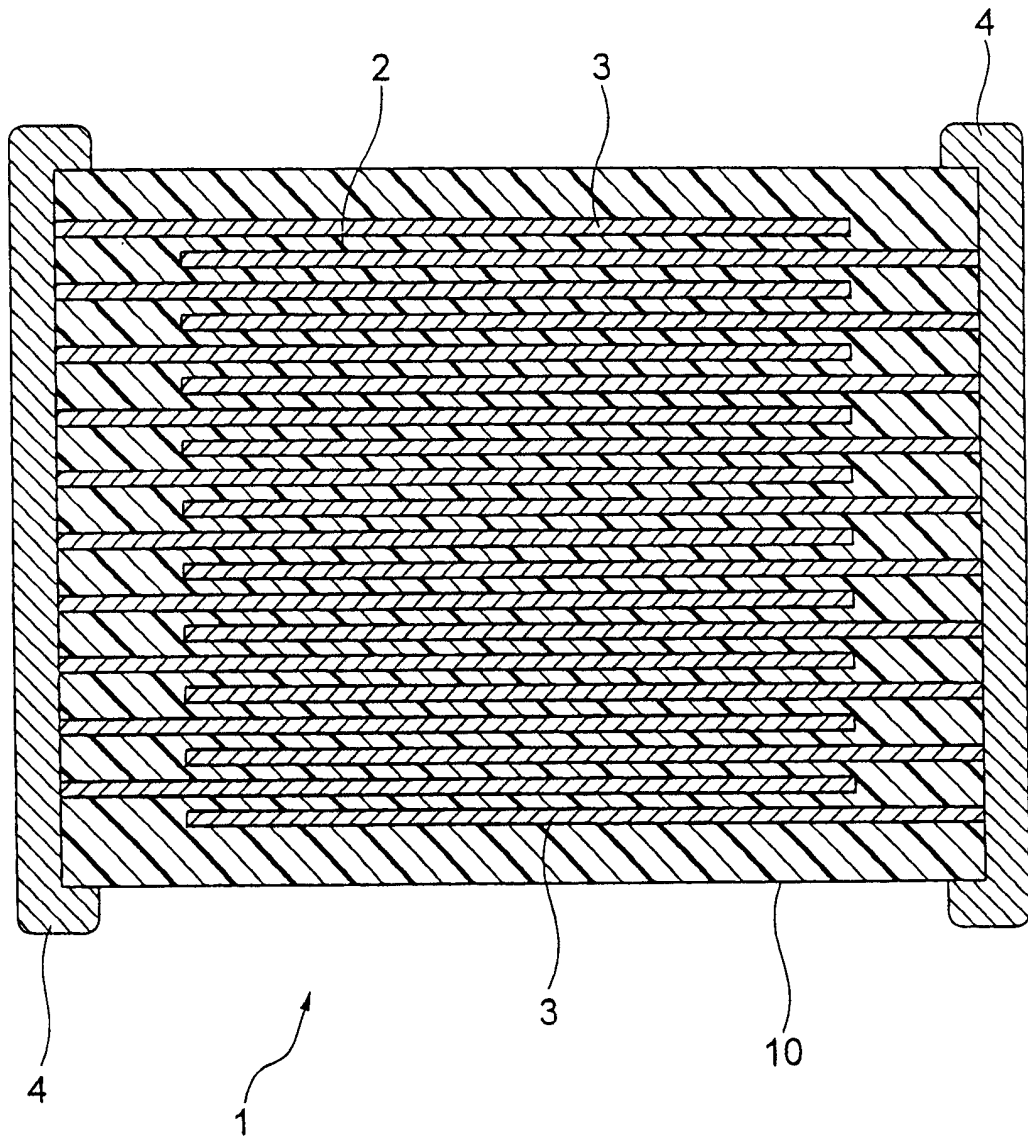


图 1

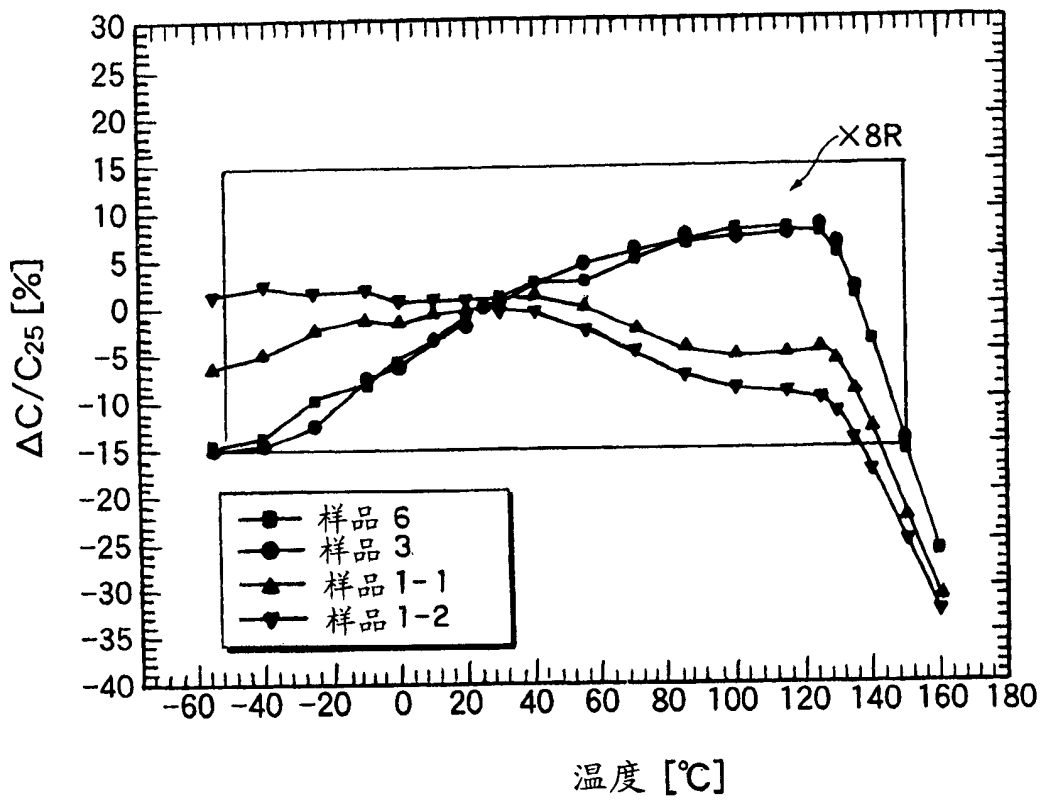


图 2

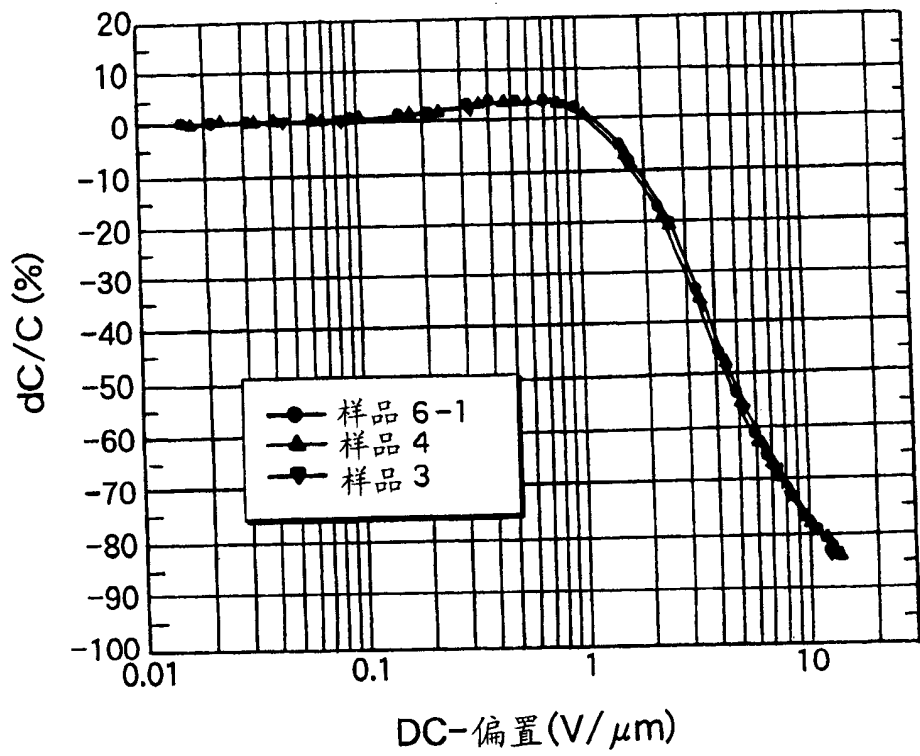


图 3

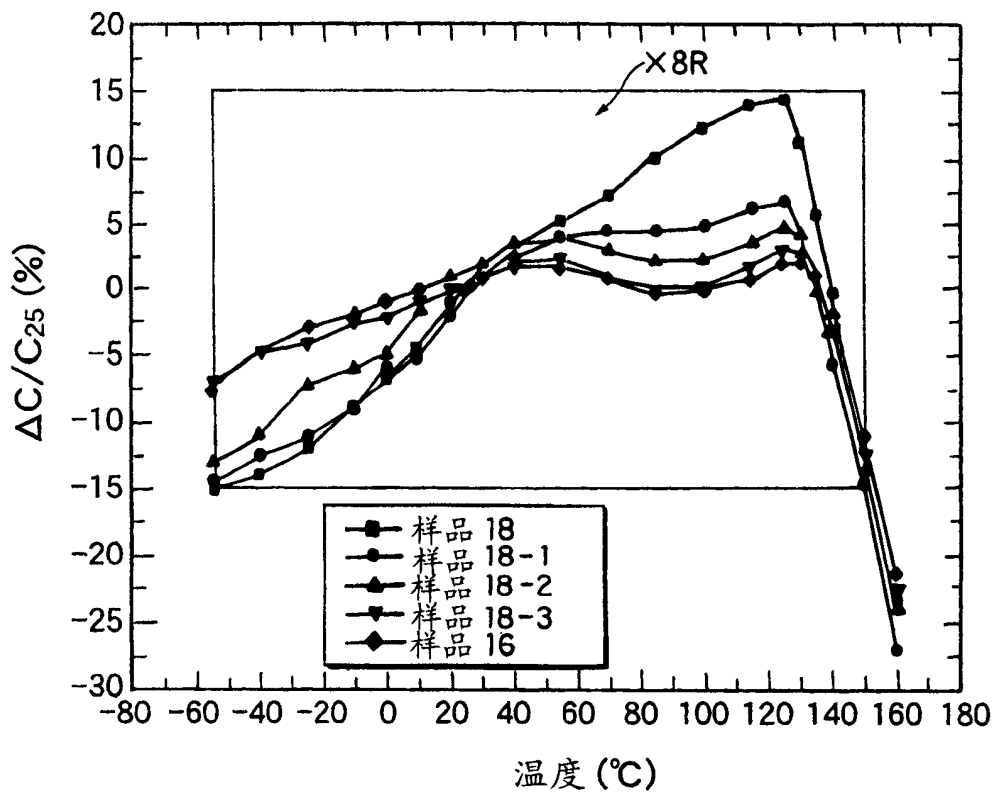


图 4

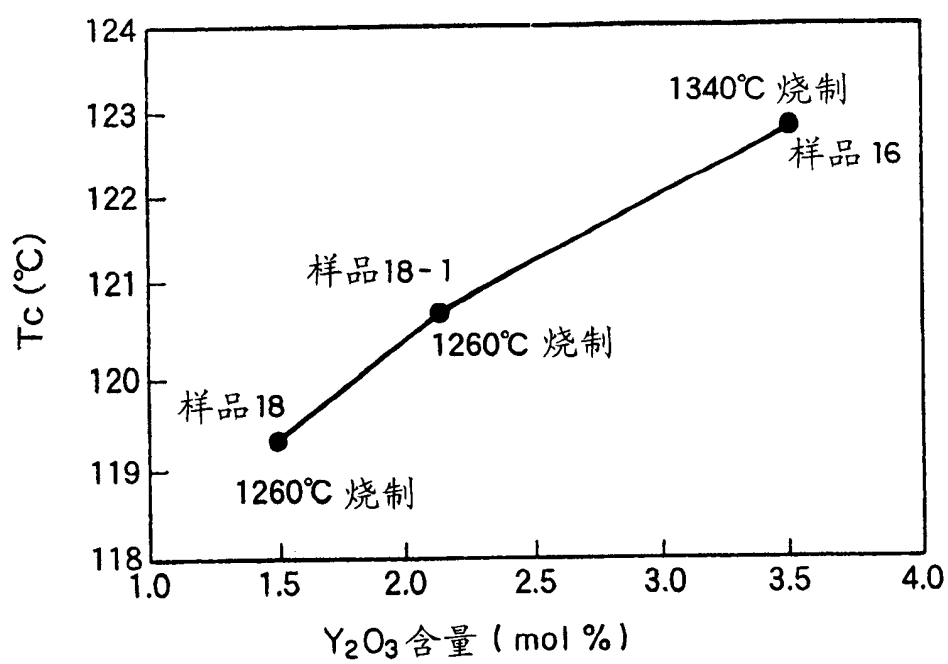


图 5

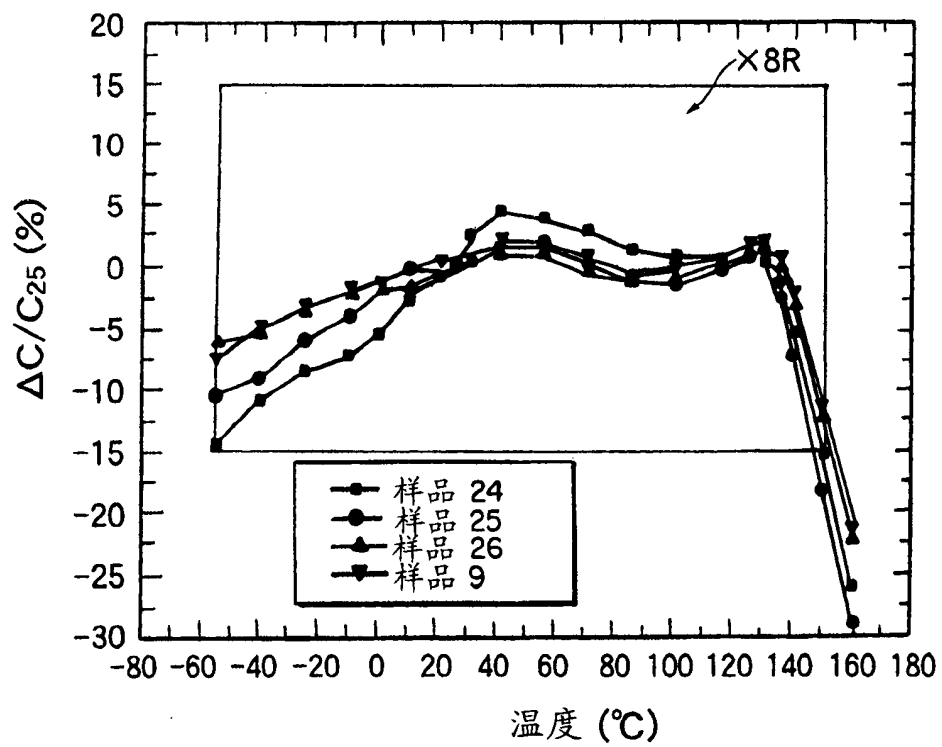


图 6

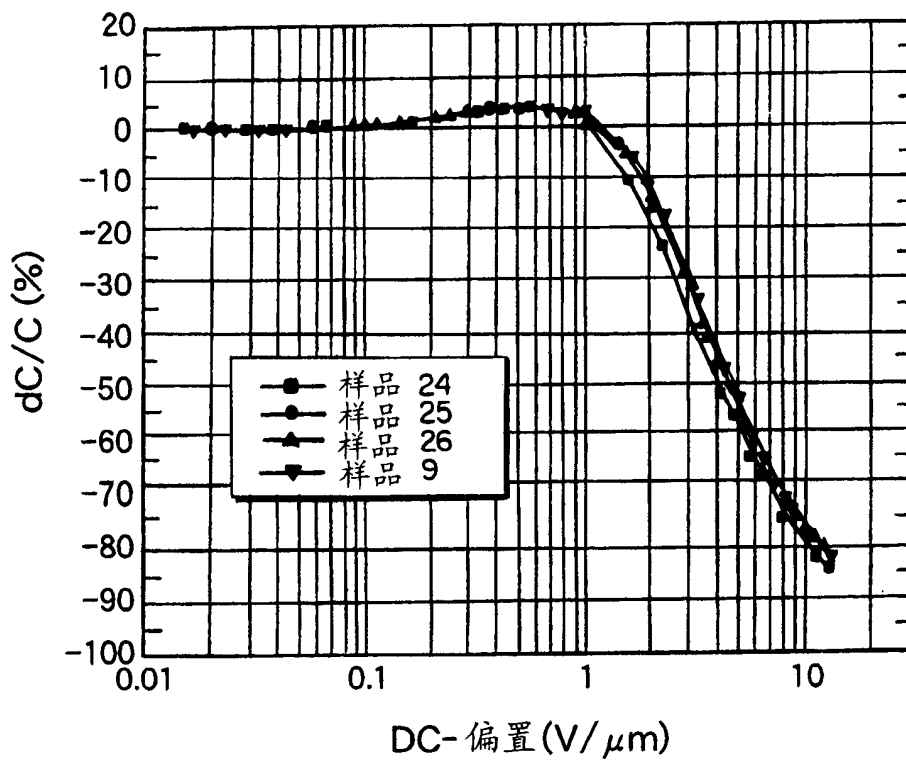


图 7