



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106915959 B

(45) 授权公告日 2020.11.06

(21) 申请号 201610702249.6

(22) 申请日 2016.08.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106915959 A

(43) 申请公布日 2017.07.04

(30) 优先权数据
10-2015-0186420 2015.12.24 KR

(73) 专利权人 三星电机株式会社
地址 韩国京畿道水原市

(72) 发明人 朴然庭 尹硕晔 金亨旭 金昶勋
金斗永

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286
代理人 孙丽妍 马翠平

(51) Int.Cl.

C04B 35/468 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1930102 A, 2007.03.14

CN 101765894 A, 2010.06.30

审查员 李智

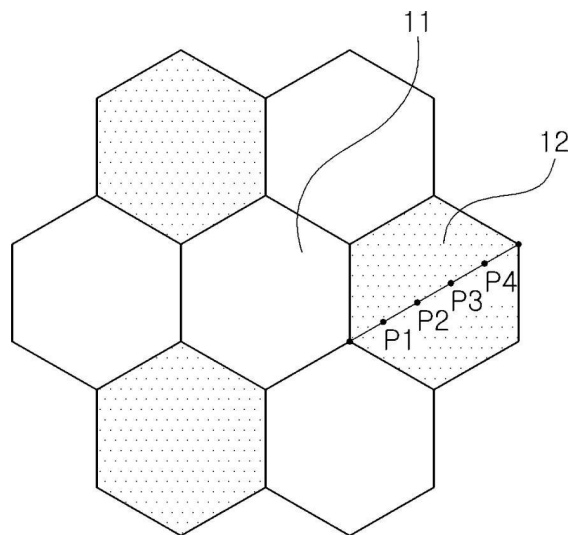
权利要求书4页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

介电陶瓷组合物、介电材料以及包含其的多层陶瓷电容器

(57) 摘要

本发明公开一种介电组陶瓷合物、介电材料以及包含其的多层陶瓷电容器,所述介电材料包括钛酸钡基基体材料主要成分和辅助成分。在所述介电材料的精细的烧结结构中,Ca的含量小于2.5mol%的晶粒为第一晶粒,Ca的含量为4.0mol%至12.0mol%的晶粒为第二晶粒,且所述第一晶粒的平均粒径与所述第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内。



1. 一种介电陶瓷组合物,包括钛酸钡基基体材料主要成分和辅助成分,

其中,在所述基体材料主要成分的精细的烧结结构中,Ca的含量小于2.5mol%的晶粒为第一晶粒,Ca的含量为4.0mol%至12.0mol%的晶粒为第二晶粒,且所述第一晶粒的平均粒径与所述第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内,

其中,三个晶粒交汇的三交点处的孔隙分数等于或小于20%,其中,所述孔隙分数=(具有长度为20nm或更长的长轴的孔隙的数量)/(三交点的总数)×100。

2. 如权利要求1所述的介电陶瓷组合物,其中,所述基体材料主要成分的满足第一晶粒的平均粒径与第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内的条件的晶粒的面积为晶粒的整个面积的80%或更大。

3. 如权利要求1所述的介电陶瓷组合物,其中,所述第一晶粒的平均粒径为200nm至450nm,所述第二晶粒的平均粒径为120nm至350nm。

4. 如权利要求3所述的介电陶瓷组合物,其中,所述第一晶粒的平均粒径大于所述第二晶粒的平均粒径。

5. 如权利要求1所述的介电陶瓷组合物,其中,所述辅助成分包括:

第一辅助成分,包含从由Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种;

第二辅助成分,包含包括Mg的固定价受体元素的氧化物和碳酸盐中的一种或更多种;

第三辅助成分,包含从由Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种;

第四辅助成分,包含从由Ba和Ca中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种;

第五辅助成分,包含CaZrO₃;

第六辅助成分,包含从由Si的氧化物、Si的碳酸盐以及包含Si的玻璃组成的组中选择的一种或更多种。

6. 如权利要求5所述的介电陶瓷组合物,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在所述第一辅助成分中的Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的含量的总和为0.1摩尔份至2.0摩尔份。

7. 如权利要求5所述的介电陶瓷组合物,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在所述第二辅助成分中的包括Mg的固定价受体元素的含量为2.0摩尔份或更少。

8. 如权利要求5所述的介电陶瓷组合物,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在所述第三辅助成分中的Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的含量的总和为0.2摩尔份至5.0摩尔份。

9. 如权利要求5所述的介电陶瓷组合物,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在所述第四辅助成分中的Ba和Ca中的一种或更多种元素的含量的总和为0.72摩尔份至7.68摩尔份。

10. 如权利要求5所述的介电陶瓷组合物,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,所述CaZrO₃的基于Ca和Zr的含量为3摩尔份或更少。

11. 如权利要求5所述的介电陶瓷组合物,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在所述第六辅助成分中的Si的含量为0.5摩尔份至3.0摩尔份。

12. 如权利要求5所述的介电陶瓷组合物, 其中:

基于100摩尔份的基体材料主要成分, 包含在第一辅助成分中的Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的含量的总和为0.1摩尔份至2.0摩尔份,

基于100摩尔份的基体材料主要成分, 包含在第二辅助成分中的包括Mg的固定价受体元素的含量为2.0摩尔份或更少,

基于100摩尔份的基体材料主要成分, 包含在第三辅助成分中的Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的含量的总和为0.2摩尔份至5.0摩尔份,

基于100摩尔份的基体材料主要成分, 包含在第四辅助成分中的Ba和Ca中的一种或更多种元素的含量的总和为0.72摩尔份至7.68摩尔份,

基于100摩尔份的基体材料主要成分, 所述CaZrO₃的基于Ca和Zr的含量为3摩尔份或更少,

基于100摩尔份的基体材料主要成分, 包含在第六辅助成分中的Si的含量为0.5摩尔份至3.0摩尔份。

13. 如权利要求1所述的介电陶瓷组合物, 其中, 所述晶粒中三个晶粒交汇的三交点处的孔隙的面积与晶粒的整个面积的比等于或小于20%。

14. 如权利要求1所述的介电陶瓷组合物, 其中, Ca的含量小于2.0mol%的所述晶粒为第一晶粒。

15. 如权利要求1所述的介电陶瓷组合物, 其中, 所述第一晶粒为BaTiO₃。

16. 一种多层陶瓷电容器, 包括:

陶瓷主体, 烧结的介电层和内电极交替地堆叠在所述陶瓷主体中;

外电极, 形成在所述陶瓷主体的外表面上, 并电连接到内电极,

其中, 在所述烧结的介电层的精细的结构中, Ca的含量小于2.5mol%的晶粒为第一晶粒, Ca的含量为4.0mol%至12.0mol%的晶粒为第二晶粒, 且所述第一晶粒的平均粒径与所述第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内,

其中, 三个晶粒交汇的三交点处的孔隙分数等于或小于20%, 其中, 所述孔隙分数 = (具有长度为20nm或更长的长轴的孔隙的数量) / (三交点的总数) × 100。

17. 如权利要求16所述的多层陶瓷电容器, 其中, 满足第一晶粒的平均粒径与第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内的条件的晶粒的面积为晶粒的整个面积的80%或更大。

18. 如权利要求16所述的多层陶瓷电容器, 其中, 所述第一晶粒的平均粒径为200nm至450nm, 所述第二晶粒的平均粒径为120nm至350nm。

19. 如权利要求18所述的多层陶瓷电容器, 其中, 所述第一晶粒的平均粒径大于所述第二晶粒的平均粒径。

20. 如权利要求16所述的多层陶瓷电容器, 其中, 所述烧结的介电层由包含钛酸钡基基体材料主要成分和辅助成分的介电陶瓷组合物形成,

所述辅助成分包括第一辅助成分、第二辅助成分、第三辅助成分、第四辅助成分、第五辅助成分和第六辅助成分中的至少一种, 所述第一辅助成分包含从由Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种, 所述第二辅助成分包含包括Mg的固定价受体元素的氧化物和碳酸盐中的一种或更多

种,所述第三辅助成分包含从由Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种,所述第四辅助成分包含从由Ba和Ca中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种,所述第五辅助成分包含 CaZrO_3 ,所述第六辅助成分包含从由Si的氧化物、Si的碳酸盐以及包含Si的玻璃组成的组中选择的一种或更多种。

21.如权利要求20所述的多层陶瓷电容器,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第一辅助成分中的Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的含量的总和为0.1摩尔份至2.0摩尔份。

22.如权利要求20所述的多层陶瓷电容器,其中,所述辅助成分包括所述第二辅助成分,

基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第二辅助成分中的包括Mg的固定价受体元素的含量为2.0摩尔份或更少。

23.如权利要求20所述的多层陶瓷电容器,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第三辅助成分中的Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的含量的总和为0.2摩尔份至5.0摩尔份。

24.如权利要求20所述的多层陶瓷电容器,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第四辅助成分中的Ba和Ca中的一种或更多种元素的含量的总和为0.72摩尔份至7.68摩尔份。

25.如权利要求20所述的多层陶瓷电容器,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分, CaZrO_3 的基于Ca和Zr的含量为3摩尔份或更少。

26.如权利要求20所述的多层陶瓷电容器,其中,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第六辅助成分中的Si的含量为0.5摩尔份至3.0摩尔份。

27.如权利要求20所述的多层陶瓷电容器,其中:

基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第一辅助成分中的Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的含量的总和为0.1摩尔份至2.0摩尔份,

基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第二辅助成分中的包括Mg的固定价受体元素的含量为2.0摩尔份或更少,

基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第三辅助成分中的Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的含量的总和为0.2摩尔份至5.0摩尔份,

基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第四辅助成分中的Ba和Ca中的一种或更多种元素的含量的总和为0.72摩尔份至7.68摩尔份,

基于100摩尔份的基体材料主要成分, CaZrO_3 的基于Ca和Zr的含量为3摩尔份或更少,

基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第六辅助成分中的Si的含量为0.5摩尔份至3.0摩尔份。

28.如权利要求16所述的多层陶瓷电容器,其中,所述晶粒中三个晶粒交汇的三交点处的孔隙的面积与晶粒的整个面积的比等于或小于20%。

29.一种介电陶瓷组合物,包括:

基体材料主要成分粉末,包括 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 粉末和 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ 粉末,其中, $x \leq 0.02$, $0.04 \leq y \leq 0.12$;

辅助成分包括：第一辅助成分，包含从由Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种；第二辅助成分，包含包括Mg的固定价受体元素的氧化物和碳酸盐中的一种或更多种；第三辅助成分，包含从由Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种；第四辅助成分，包含从由Ba和Ca中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种；第五辅助成分，包含CaZrO₃；第六辅助成分，包含从由Si的氧化物、Si的碳酸盐以及包含Si的玻璃组成的组中选择的一种或更多种，

其中，在所述介电陶瓷组合物的精细烧结结构的晶粒中，三个晶粒交汇的三交点处的孔隙分数等于或小于20%，其中，所述孔隙分数 = (具有长度为20nm或更长的长轴的孔隙的数量) / (三交点的总数) × 100。

30. 如权利要求29所述的介电陶瓷组合物，其中：

基于100摩尔份的基体材料主要成分，包含在第一辅助成分中的Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的含量的总和为0.1摩尔份至2.0摩尔份，

基于100摩尔份的基体材料主要成分，包含在第二辅助成分中的包括Mg的固定价受体元素的含量为2.0摩尔份或更少，

基于100摩尔份的基体材料主要成分，包含在第三辅助成分中的Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的含量的总和为0.2摩尔份至5.0摩尔份，

基于100摩尔份的基体材料主要成分，包含在第四辅助成分中的Ba和Ca的一种或更多种元素的含量的总和为0.72摩尔份至7.68摩尔份，

基于100摩尔份的基体材料主要成分，CaZrO₃的基于Ca和Zr的含量为3摩尔份或更少，

基于100摩尔份的基体材料主要成分，包含在第六辅助成分中的Si的含量为0.5摩尔份至3.0摩尔份。

31. 如权利要求29所述的介电陶瓷组合物，所述介电陶瓷组合物还包括氧化锆球、乙醇和甲苯。

32. 如权利要求29所述的介电陶瓷组合物，其中，所述(Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃粉末具有300nm的平均粒径，其中， $x \leq 0.02$ 。

33. 一种介电材料，所述介电材料通过烧结如权利要求29所述的介电陶瓷组合物而形成。

介电陶瓷组合物、介电材料以及包含其的多层陶瓷电容器

[0001] 本申请要求于2015年12月24日在韩国知识产权局提交的第10-2015-0186420号韩国专利申请的优先权的权益,所述韩国专利申请的公开内容通过引用包含于此。

技术领域

[0002] 本公开涉及一种能够确保X8R温度特性和可靠性的介电陶瓷组合物和介电材料,以及包含其的多层陶瓷电容器。

背景技术

[0003] 诸如电容器、电感器、压电元件、压敏电阻、热敏电阻等使用陶瓷材料的电子组件包括由陶瓷材料形成的陶瓷主体、形成在陶瓷主体中的内电极以及安装在陶瓷主体的表面上以便连接到内电极的外电极。

[0004] 在陶瓷电子组件中,多层陶瓷电容器包括多个堆叠的介电层、设置为与介于其间的介电层中的每个彼此面对的内电极以及电连接到内电极的外电极。

[0005] 通常,采用薄片法、印刷法等通过堆叠用于内电极的膏和用于介电层的膏,并同时堆叠的膏进行烧结来制造多层陶瓷电容器。

[0006] 根据现有技术等的用在高电容多层陶瓷电容器中的介电材料(钛酸钡(BaTiO_3)基介电材料)在室温下具有高介电常数、相对低的耗散因数(dissipation factor)和优异的绝缘电阻特性。

[0007] 然而,钛酸钡(BaTiO_3)基介电材料在满足X8R特性(温度高达 150°C 时的电容温度特性)和确保可靠性方面存在问题。

发明内容

[0008] 本公开的一方面可提供一种新的能够确保X8R温度特性和可靠性的介电陶瓷组合物和介电材料,以及包含其的多层陶瓷电容器。

[0009] 根据本公开的一方面,提供一种介电陶瓷组合物,所述介电陶瓷组合物包括:钛酸钡基基体材料主要成分和辅助成分,其中,在烧结后的精细结构中,Ca的含量小于 $2.5\text{mol}\%$ 的晶粒为第一晶粒,Ca的含量为 $4.0\text{mol}\%$ 至 $12.0\text{mol}\%$ 的晶粒为第二晶粒,且烧结后的所述第一晶粒的平均粒径与烧结后的所述第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内,通过烧结介电陶瓷组合物而形成介电材料。

[0010] 根据本公开的另一方面,一种多层陶瓷电容器可包括:陶瓷主体,介电层和内电极交替地堆叠在所述陶瓷主体中;第一外电极和第二外电极,形成在所述陶瓷主体的外表面上,并电连接到第一内电极和第二内电极,其中,在所述介电层的精细结构中,Ca的含量小于 $2.5\text{mol}\%$ 的晶粒为第一晶粒,Ca的含量为 $4.0\text{mol}\%$ 至 $12.0\text{mol}\%$ 的晶粒为第二晶粒,且烧结后的所述第一晶粒的平均粒径与烧结后的所述第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内。

[0011] 根据本公开的另一方面,一种介电陶瓷组合物可包括基体材料主要成分粉末和辅

助成分,所述基体材料主要成分粉末包括 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($x \leq 0.02$) 粉末和 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ ($0.04 \leq y \leq 0.12$) 粉末。所述辅助成分可包括:第一辅助成分,包含从由Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种;第二辅助成分,包含包括Mg的固定价受体元素的氧化物和碳酸盐中的一种或更多种;第三辅助成分,包含从由Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种;第四辅助成分,包含从由Ba和Ca中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种;第五辅助成分,包含 CaZrO_3 ;第六辅助成分,包含从由Si的氧化物、Si的碳酸盐以及包含Si的玻璃组成的组中选择的一种或更多种。

[0012] 根据本公开的一方面,提供一种通过烧结如上所述的介电陶瓷组合物而形成的介电材料。

附图说明

[0013] 通过下面结合附图进行的详细描述,将更加清楚地理解本公开的以上和其他方面、特征和优点,在附图中:

[0014] 图1是示出烧结后的根据本公开的示例性实施例的介电陶瓷组合物的精细结构的示意图;

[0015] 图2是示出根据本公开的另一示例性实施例的多层陶瓷电容器的示意性透视图;

[0016] 图3是示出沿着图2的A-A'线截取的多层陶瓷电容器的示意性剖视图。

具体实施方式

[0017] 在下文中,将参照附图如下描述本发明构思的实施例。

[0018] 然而,本发明构思可按照多种不同的形式来举例说明,并不应该被解释为局限于在此阐述的特定实施例。更确切地说,提供这些实施例,以使本公开将是彻底的和完整的,并将把本公开的范围充分地传达给本领域的技术人员。

[0019] 在整个说明书中,将理解的是,当诸如层、区域或晶圆(基板)的元件被称为“位于”另一元件“上”、“连接到”或者“结合到”另一元件时,所述元件可直接“位于”另一元件“上”、直接“连接到”或者直接“结合到”另一元件,或者可存在介于他们之间的其他元件。相反,当元件被称为“直接位于”另一元件“上”、“直接连接到”或者“直接结合到”另一元件时,可不存在介于他们之间的元件或层。相同的标号始终指示相同的元件。如在此使用的,术语“和/或”包括所列出的相关项的一项或更多项的任意和全部组合。

[0020] 将明显的是,虽然“第一”、“第二”、“第三”等的术语可在此用于描述各种构件、组件、区域、层和/或部分,但是这些构件、组件、区域、层和/或部分不应受这些术语限制。这些术语仅用于将一个构件、组件、区域、层或部分与另一构件、组件、区域、层或部分区分开。因此,在不脱离示例性实施例的教导的情况下,下面论述的第一构件、组件、区域、层或部分可称为第二构件、组件、区域、层或部分。

[0021] 为了方便描述,在这里可使用诸如“在...之上”、“上方”、“在...之下”和“下方”等的空间相对术语,以描述如附图中所示的一个元件与另一元件的关系。将理解的是,空间相对术语意图包含除了在附图中所描绘的方位之外装置在使用或操作中的不同方位。例如,如

果附图中的装置被翻转,则被描述为“在”其他元件或特征“之上”或“上方”的元件随后将定位为“在”所述其他元件或特征“之下”或“下方”。因此,术语“在…之上”可根据附图的特定方向而包含“在…之上”和“在…之下”的两种方位。所述装置可被另外定位(旋转90度或处于其他方位),并可对在这里使用的空间相对描述符做出相应的解释。

[0022] 在此使用的术语仅用来描述特定的实施例,而不意图限制本发明构思。如在此使用的,除非上下文另外清楚地指明,否则单数形式也意图包含复数形式。还将理解的是,当在说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,列举存在的所陈述的特征、整体、步骤、操作、构件、元件和/或他们的组,但不排除存在或添加一个或更多个其他特征、整体、步骤、操作、构件、元件和/或他们的组。

[0023] 在下文中,将参照示出本发明构思的实施例的示意图来描述本发明构思的实施例。在附图中,例如,由于生产技术和/或公差,可估计所示出的形状的修改。因此,本发明构思的实施例不应被理解为局限于在此示出的区域的特定的形状,例如,不限于包括制造导致的形状上的改变。以下的实施例也可由一个或他们的组合而构成。

[0024] 下面描述的本发明构思的内容可具有多种构造,且仅在此提出所需的构造,但不限于此。

[0025] 本公开涉及一种介电陶瓷组合物。包含介电陶瓷组合物的电子组件的示例包括电容器、电感器、压电元件、压敏电阻、热敏电阻等。在下文中,将描述介电陶瓷组合物和作为电子组件的示例的多层陶瓷电容器。

[0026] 根据本公开的示例性实施例的介电陶瓷组合物可包含基体材料主要成分和辅助成分,其中,在烧结后的精细结构中,其中Ca的含量少于2.5mol%的晶粒为第一晶粒,其中Ca的含量为4.0mol%至12.0mol%的晶粒为第二晶粒,且烧结后的第一晶粒的平均粒径与烧结后的第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内。

[0027] 基体材料主要成分为包含Ba和Ti的钛酸钡基复合物。

[0028] 根据本公开的示例性实施例的介电陶瓷组合物可满足电子工业协会(EIA)标准的X5R(-55℃-85℃)特性、X7R(-55℃-125℃)特性和X8R(-55℃-150℃)特性。

[0029] 根据示例性实施例,可提供能够使用镍(Ni)作为内电极并在镍(Ni)不被氧化的还原气氛下以1300℃或更低的温度进行烧结的介电陶瓷组合物。

[0030] 此外,根据示例性实施例,可提供通过烧结介电陶瓷组合物而形成的介电材料和使用该介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器。

[0031] 根据示例性实施例的多层陶瓷电容器可由于晶粒之间的优异的填充度而满足温度特性并改善可靠性。

[0032] 也就是说,根据示例性实施例,当在烧结后的介电陶瓷组合物的精细结构中,将其中Ca的含量为小于2.5mol%的晶粒定义为第一晶粒(优选地,Ca的含量小于2.0mol%的晶粒定义为第一晶粒),将其中Ca的含量为4.0mol%至12.0mol%的晶粒定义为第二晶粒时,烧结后的第一晶粒的平均粒径与烧结后的第二晶粒的平均粒径的比可被调整为在1.6至2.2的范围内,因此会由于晶粒之间的优异的填充度而满足温度特性,并可改善可靠性。

[0033] 在烧结后的第一晶粒的平均粒径与烧结后的第二晶粒的平均粒径的比小于1.6的情况下,晶粒中三个晶粒交汇的三交点处的孔隙分数(pore fraction)会增加。

[0034] 在烧结后的第一晶粒的平均粒径与烧结后的第二晶粒的平均粒径的比大于2.2的

情况下,晶粒中三个晶粒交汇的三交点处的孔隙分数会增加。

[0035] 图1是示出烧结后的根据本公开的示例性实施例的介电陶瓷组合物的精细结构的示意图。

[0036] 如图1所示,通过烧结根据示例性实施例的介电陶瓷组合物而形成的介电材料可包含多个电介质晶粒。

[0037] 参照图1,当在烧结后的介电陶瓷组合物的精细结构中,将其中Ca的含量为小于2.5mol%的晶粒定义为第一晶粒11,将其中Ca的含量为4.0mol%至12.0mol%的晶粒定义为第二晶粒12时,晶粒中的Ca的含量可通过扫描透射电子显微镜能谱仪(scanning transmission electron microscopy-energy-dispersive x-ray spectroscopy,STEM-EDS)分析进行测量。

[0038] 在根据示例性实施例的介电陶瓷组合物的烧结材料中,可将单个晶粒中的Ca的含量确定为在如图1中所示的晶粒中的每个晶粒的点P1、点P2、点P3和点P4处测量的值的平均值。

[0039] 可将点P1、点P2、点P3和点P4定义为对应于连接晶粒中的每个晶粒的对角线的直线的1/5、2/5、3/5和4/5处的点。

[0040] 根据示例性实施例,晶粒中三个晶粒交汇的三交点处的孔隙的面积与晶粒的整个面积的比可等于或小于20%。

[0041] 晶粒中三个晶粒交汇的三交点处的孔隙的面积比可通过在烧结材料的三交点处测量孔隙的尺寸、乘以三交点的总数并计算与晶粒的整个面积的比而获得,且因此可确定晶粒的填充度。

[0042] 根据示例性实施例,晶粒中三个晶粒交汇的三交点处的孔隙的面积与晶粒的整个面积的比可等于或小于20%,从而填充度会高,可满足X8R温度特性,并可实现优异的高温耐受电压特性。

[0043] 在晶粒中三个晶粒交汇的三交点处的孔隙的面积与晶粒的整个面积的比大于20%的情况下,晶粒的紧密度会低,从而会劣化高温耐受电压特性。

[0044] 在使用掺杂Ca的钛酸钡(BCT)作为基体材料粉末以实现高温特性的情况下,高温下的电容温度系数(TCC)会得以改善,但依赖AC电场的介电常数的变化会高,且可发生诸如室温的RC值降低,耗散因数(DF)增大等的副作用。

[0045] 然而,根据示例性实施例,可通过将包含不同的Ca的含量的第一基体主要成分和第二基体主要成分以合适的比值彼此进行混合,并调整辅助成分添加剂的组合物来提供能够在实现高温特性(X8R特性)和优异的可靠性的同时降低副作用的发生的介电陶瓷组合物。

[0046] 此外,在将CaZrO₃和过量的稀土元素添加到BaTiO₃以满足高温特性(X8R特性)的情况下,即使高温特性得以实现,但由于基体材料本身的居里温度为125℃,因此在改善高温下的电容温度系数(TCC)特性方面存在局限性。

[0047] 然而,根据示例性实施例,可通过控制第一基体材料主要成分和第二基体材料主要成分的含量来满足高温特性(X8R特性),并可实现高温下的优异的电容温度系数(TCC)特性。

[0048] 此外,可通过使用晶粒的大小彼此不同的基体材料增加烧结性能而降低晶粒中三

个晶粒交汇的三交点处的孔隙的产生频率,从而可改善可靠性。

[0049] 因此,使用根据示例性实施例的介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器可满足高温特性(X8R特性)并实现高温下的优异的电容温度系数(TCC)特性。

[0050] 根据示例性实施例的介电陶瓷组合物可包含基体材料主要成分和辅助成分,其中,辅助成分可包括第一辅助成分至第六辅助成分。

[0051] 在下文中,将详细地描述根据本公开的示例性实施例的介电陶瓷组合物的成分中的每种成分。

[0052] a) 基体材料主要成分

[0053] 根据示例性实施例的介电陶瓷组合物可包含含有Ba和Ti的基体材料主要成分。

[0054] 根据示例性实施例,基体材料主要成分可包括由 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($x \leq 0.02$) 表示的第一基体材料主要成分和由 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ ($0.04 \leq y \leq 0.12$) 表示的第二基体材料主要成分。

[0055] 这里,x可为0或更大,且在x为0的情况下,第一基体材料主要成分可以为 BaTiO_3 。

[0056] 基体材料主要成分可以以粉末形式被包含。也就是说,第一基体材料主要成分可作为第一基体材料粉末被包含在介电陶瓷组合物中,第二基体材料主要成分可作为第二基体材料粉末被包含在介电陶瓷组合物中。

[0057] 第一基体材料粉末可由烧结后具有平均粒径为200nm至450nm的第一晶粒组成,第二基体材料粉末可由烧结后具有平均粒径为120nm至350nm的第二晶粒组成。

[0058] 根据示例性实施例,满足烧结后的第一晶粒的平均粒径与烧结后的第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内的条件的晶粒的面积可以为晶粒的整个面积(100%)的80%或更大。

[0059] 在将 CaZrO_3 和稀土元素过量地添加到 BaTiO_3 基体材料的情况下,虽然实现了X8R温度特性,但由于基体材料本身的居里温度为大约125℃,因此在改善高温下的电容温度系数(TCC)特性方面存在局限性,且由于由过量地添加的稀土元素而导致的烧绿石二次相(pyrochlore secondary phase)的形成,使得可靠性会劣化。

[0060] 然而,在根据示例性实施例的通过将辅助成分添加剂添加到第一基体材料主要成分和第二基体材料主要成分的混合的基体材料而实现由第一晶粒和第二晶粒组成的混合的精细结构的情况下,与将 CaZrO_3 或过量的稀土元素添加到 BaTiO_3 基体材料的情况相比,会实现高温下的优异的TCC特性。

[0061] 此外,在根据示例性实施例的通过将辅助成分添加剂添加到第一基体材料主要成分和第二基体材料主要成分的混合的基体材料而实现由第一晶粒和第二晶粒组成的混合的精细的结构的情况下,与仅使用BCT基体材料的情况相比,可实现低DF和高绝缘电阻特性。

[0062] b) 第一辅助成分

[0063] 根据示例性实施例,介电陶瓷组合物可包含作为第一辅助成分的从由Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn组成的组中选择的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐中的一种或更多种。

[0064] 在介电陶瓷组合物中,基于100摩尔份(parts by mole)的基体材料主要成分可包含含量为0.1摩尔份至2.0摩尔份的第一辅助成分。

[0065] 第一辅助成分的含量可以是基于包含在第一辅助成分中的Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种元素的含量,而不管添加的形式(诸如,其氧化物或碳酸盐)如何。

[0066] 例如,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第一辅助成分中的Mn、V、Cr、Fe、Ni、Co、Cu和Zn中的一种或更多种可变价受体元素的含量的总和可以为0.1摩尔份至2.0摩尔份。

[0067] 第一辅助成分可用来改善介电陶瓷组合物的降阻和使用该介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器的高温耐受电压特性。

[0068] 第一辅助成分的含量和以下将要描述的第二辅助成分至第四辅助成分以及第六辅助成分的含量(基于基体材料主要成分的100摩尔份的相对含量)可被具体地定义为包含在每个辅助成分中的金属或非金属(Si)的摩尔份。金属或非金属的摩尔份可包括金属离子或非金属离子的摩尔份。

[0069] 在第一辅助成分的含量基于100摩尔份的基体材料主要成分为0.1摩尔份至2.0摩尔份的情况下,可提供能够在确保RC值的同时具有优异的高温耐受电压特性的介电陶瓷组合物。

[0070] 在第一辅助成分的含量小于0.1摩尔份的情况下,RC值会显著地低,或者高温耐受电压特性会降低。

[0071] 在第一辅助成分的含量大于2.0摩尔份的情况下,RC值会减小。

[0072] 根据示例性实施例的介电陶瓷组合物基于100摩尔份的基体材料粉末可包含0.1摩尔份至2.0摩尔份的第一辅助成分,因此,介电陶瓷组合物可在低温下烧结并获得高的高温耐受电压特性。

[0073] c) 第二辅助成分

[0074] 根据示例性实施例,介电陶瓷组合物可包含作为第二辅助成分的包括Mg的固定价受体元素的氧化物和碳酸盐中的一种或更多种。

[0075] 基于100摩尔份的基体材料主要成分,可包含含量为2.0摩尔份或更少的第二辅助成分。

[0076] 第二辅助成分的含量可以是基于包含在第二辅助成分中的Mg的含量,而不管添加的形式(诸如,其氧化物或碳酸盐)如何。

[0077] 例如,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第二辅助成分中的Mg的含量可以为2.0摩尔份或更少。

[0078] 在第二辅助成分的含量基于100摩尔份的介电材料的基体材料主要成分大于2.0摩尔份的情况下,介电常数会减小,且高温耐受电压特性会劣化。

[0079] d) 第三辅助成分

[0080] 根据本公开的示例性实施例,介电陶瓷组合物可包含含有从由Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的氧化物或碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种的第三辅助成分。

[0081] 基于100摩尔份的基体材料主要成分,可包含含量为0.2摩尔份至5.0摩尔份的第三辅助成分。

[0082] 第三辅助成分的含量可以是基于包含在第三辅助成分中的Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的含量,而不管添加的形式(诸如,其氧化物或碳酸盐)如

何。

[0083] 例如,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第三辅助成分中的Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的一种或更多种元素的含量的总和可为0.2摩尔份至5.0摩尔份。

[0084] 根据示例性实施例,第三辅助成分可用来防止使用介电陶瓷组合物的多层陶瓷电容器的可靠性劣化。

[0085] 更具体地说,当在烧结的介电材料的X-射线衍射(XRD)测量中,BaTiO₃结晶相的(110)晶面的峰强度被认为是1.0时,通过调整第三辅助成分的含量,在30.5度附近的烧绿石(RE₂Ti₂O₇) (这里,RE为Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的至少一种元素)二次相的峰强度可为0.02或更小。

[0086] 在第三辅助成分的含量基于100摩尔份的基体材料主要成分小于0.2摩尔份的情况下,改善高温下的TCC的效果会不明显,且在第三辅助成分的含量基于100摩尔份的基体材料主要成分大于5.0摩尔份的情况下,由于烧绿石(RE₂Ti₂O₇) (这里,RE为Y、Dy、Ho、Sm、Gd、Er、La、Ce和Nd中的至少一种元素)二次相的形成导致高温耐受电压特性会劣化。

[0087] e) 第四辅助成分

[0088] 根据示例性实施例,介电陶瓷组合物可包含含有从由Ba和Ca中的一种或更多种元素的氧化物和碳酸盐组成的组中选择的一种或更多种的第四辅助成分。

[0089] 基于100摩尔份的基体材料主要成分,可包含含量为0.72摩尔份至7.68摩尔份的第四辅助成分。

[0090] 第四辅助成分的含量可以是基于包含在第四辅助成分中的Ba和Ca中的一种或更多种元素的含量,而不管添加的形式(诸如,其氧化物或碳酸盐)如何。

[0091] 例如,基于100摩尔份的基体材料主要成分,包含在第四辅助成分中的Ba和Ca中的一种或更多种元素含量的总和可以为0.72摩尔份至7.68摩尔份。

[0092] 在基于100摩尔份的基体材料主要成分包含0.72摩尔份至7.68摩尔份的第四辅助成分的情况下,高温耐受电压特性会得到改善。

[0093] f) 第五辅助成分

[0094] 根据示例性实施例,介电陶瓷组合物可包含含有CaZrO₃的第五辅助成分。

[0095] 基于100摩尔份的基体材料主要成分,可包含3摩尔份或更少含量的CaZrO₃ (基于Ca和Zr)。

[0096] 在第五辅助成分(CaZrO₃)的含量(基于Ca和Zr)基于100摩尔份的介电材料的基体材料主要成分大于3摩尔份的情况下,介电陶瓷组合物会不满足低温(-55℃)下的TCC标准。

[0097] g) 第六辅助成分

[0098] 根据示例性实施例,介电陶瓷组合物可包含含有从由Si的氧化物、Si的碳酸盐以及含有Si的玻璃组成的组中选择的一种或更多种的第六辅助成分。

[0099] 基于100摩尔份的基体材料主要成分,可包含含量在0.5摩尔份至3.0摩尔份的第六辅助成分。

[0100] 第六辅助成分的含量可以是基于包含在第六辅助成分中的Si的含量,而不管添加的形式(诸如,其玻璃、氧化物或碳酸盐)如何。

[0101] 在第六辅助成分的含量基于100摩尔份的介电材料的基体材料主要成分小于0.5摩尔份的情况下,介电常数和高温耐受电压特性会劣化,且在第六辅助成分的含量大于3.0

摩尔份的情况下,会发生诸如烧结性能和紧密度的劣化、二次相的形成等问题。

[0102] 图2是示出根据本公开的另一示例性实施例的多层陶瓷电容器的示意性透视图,图3是沿着图2的线A-A'截取的多层陶瓷电容器的示意性剖视图。

[0103] 参照图2和图3,根据另一示例性实施例的多层陶瓷电容器100可包括其中交替地堆叠有介电层111以及内电极121和内电极122的陶瓷主体110。分别电连接到交替地设置在陶瓷主体110中的第一内电极121和第二内电极122的第一外电极131和第二外电极132可形成在陶瓷主体110的两个端部上。

[0104] 陶瓷主体110的形状不受具体限制,但通常可以为六面体形状。此外,陶瓷主体110的尺寸不受具体限制,且陶瓷主体可根据用途而具有合适的尺寸。例如,陶瓷主体可具有 $(0.6\text{mm至}5.6\text{mm}) \times (0.3\text{mm至}5.0\text{mm}) \times (0.3\text{mm至}1.9\text{mm})$ 的尺寸。

[0105] 根据电容器的电容设计,可选择性地改变介电层111的厚度。根据示例性实施例,烧结后的单个介电层的厚度可优选为 $0.1\mu\text{m}$ 或更大。

[0106] 在介电层具有过度减小的厚度的情况下,存在于单个介电层中的晶粒的数量少,这对可靠性具有负面影响。因此,介电层的厚度可为 $0.1\mu\text{m}$ 或更大。

[0107] 第一内电极121和第二内电极122可被堆叠为使得其端部分别暴露于陶瓷主体110的彼此背对的两个端部。

[0108] 第一外电极131和第二外电极132可形成在陶瓷主体110的两个端部上,并电连接到第一内电极121和第二内电极122的暴露的端表面,从而构成电容器电路。

[0109] 包含在第一内电极121和第二内电极122中的导电材料不受具体限制,但可优选为镍(Ni)。

[0110] 第一内电极121和第二内电极122的厚度可根据用途等适当地确定,但不受具体限制。例如,厚度可以为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 或者 $0.1\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$ 。

[0111] 包含在第一外电极131和第二外电极132的导电材料不受具体限制,但可使用镍(Ni)、铜(Cu)或他们的合金。

[0112] 构成陶瓷主体110的介电层111可包含根据示例性实施例的介电陶瓷组合物。

[0113] 构成陶瓷主体110的介电层111可通过烧结根据示例性实施例的介电陶瓷组合物而形成。

[0114] 介电陶瓷组合物可包含钛酸钡基基体材料主要成分和辅助成分,其中,在烧结后的精细结构中,Ca的含量小于 $2.5\text{mol}\%$ 的晶粒被定义为第一晶粒,Ca的含量为 $4.0\text{mol}\%$ 至 $12.0\text{mol}\%$ 的晶粒被定义为第二晶粒,且烧结后的第一晶粒的平均粒径与烧结后的第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内。

[0115] 此外,满足烧结后的第一晶粒的平均粒径与烧结后的第二晶粒的平均粒径的比在1.6至2.2的范围内的条件的晶粒的面积可以为晶粒的整个面积(100%)的80%或更大。

[0116] 由于所述介电陶瓷组合物的其他特征与根据上述示例性实施例的介电陶瓷组合物的特征相同,因此将省略其详细的描述。

[0117] 在下文中,将通过试验示例更详细地描述本公开,且试验示例的目的在于帮助详细地理解本公开。因此,本公开的范围不限于此。

[0118] 试验示例

[0119] 使用如下所述的固相法(solid phase method)制备 $(1-z) (\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x) \text{TiO}_3$ 和 $z (\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x) \text{TiO}_3$

$y\text{Ca}_y\text{TiO}_3$ 的混合的固溶粉末(solid-solution powder) (包含第一基体材料主要成分和第二基体材料主要成分的基体材料粉末)。

[0120] 起始物料是 BaCO_3 、 TiO_2 和 CaCO_3 。使用球磨机将这些起始物料粉末彼此混合,并在 900°C 至 1000°C 进行焙烧,从而制备具有平均粒径为 300nm 的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 粉末(第一基体材料粉末)和 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ 粉末($x < y$) (第二基体材料粉末)。在将具有表1中示出的组成比的辅助成分添加剂粉末添加到制备的基体材料主要成分粉末之后,将包含主要成分和辅助成分的原材料粉末与分散剂和粘合剂(使用乙醇和甲苯作为溶剂使用氧化锆球作为混合/分散介质)混合,然后进行球磨20小时。

[0121] 利用刮刀式涂布机通过制备的浆料制造具有厚度为 $10\mu\text{m}$ 的成形片。在成形片上印刷镍(Ni)内电极。堆叠印刷有Ni内电极的21个有源片(active sheets),通过堆叠25个覆盖片来制造上覆盖件和下覆盖件,并对其进行压制,从而制造压制的棒(compressed bar)。使用切割器将压制的棒切成具有3216尺寸(长 \times 宽 \times 厚: $3.2\text{mm} \times 1.6\text{mm} \times 1.6\text{mm}$)的片。

[0122] 在还原气氛(0.1% 的 $\text{H}_2/99.9\%$ 的 N_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{N}_2$ 气氛)下以 1200°C 至 1250°C 对切割的片焙烧及烧结2小时后,通过在氮气(N_2)气氛下在 1000°C 执行再氧化3小时而对烧结的片进行热处理。

[0123] 通过使用铜(Cu)膏在烧结的片上形成电极并烧结形成的电极来完成外电极。

[0124] 对完成如上所述的原型多层陶瓷电容器(MLCC)样品的电容、耗散因数(DF)、绝缘电阻、电容温度系数(TCC)、根据阶跃电压(step voltage)的增加而在 150°C 的高温下的电阻退化行为(resistance degradation behaviors)等进行评估。

[0125] 使用LCR-测试仪在 1kHz 和AC电压为 $0.2\text{V}/\mu\text{m}$ 下测量多层陶瓷电容器(MLCC)的室温电容和耗散因数。

[0126] 根据多层陶瓷电容器(MLCC)的电容、介电层的厚度、内电极的面积以及堆叠的介电层的数量计算多层陶瓷电容器(MLCC)的介电常数。

[0127] 在各取十个样品并对十个样品施加 $10\text{V}/\mu\text{m}$ 的DC电压状态下,在60秒后测量室温绝缘电阻(IR)。

[0128] 在 -55°C 至 150°C 的温度范围内测量电容温度系数(TCC)。

[0129] 在高温IR升压试验中,在 150°C 下,在各阶跃电压增加 $5\text{V}/\mu\text{m}$ 的同时测量电阻退化行为,并每5秒测量电阻值,其中各阶跃时间为10分钟。

[0130] 从高温IR升压试验中得到高温耐受电压。这里,高温耐受电压被定义为当通过在 150°C 下将DC为 $5\text{V}/\mu\text{m}$ 的阶跃电压施加到3216尺寸的片10min并持续地增加阶跃电压来测量高温耐受电压时IR可耐受 $10^5\Omega$ 或更大的电压,其中,在烧结后,3216尺寸的片具有厚度为 $7\mu\text{m}$ 的20个介电层。

[0131] 在介电材料中,其中Ca的含量小于 $2.5\text{mol}\%$ 的晶粒和其中Ca的含量在 $4.0\text{mol}\%$ 至 $12.0\text{mol}\%$ 的范围内的晶粒分别被称为第一晶粒和第二晶粒。

[0132] 通过使用STEM/EDS分析20个晶粒中的Ca的含量来计算第一晶粒的面积比($100-a(\%)$)以及第二晶粒的面积比 $a(\%)$ 。一个晶粒中的Ca的含量被确定为如图1中示出的各个点P1至P4中的Ca的4个含量值的平均值。

[0133] 下面的表1示出了试验示例的组合物,表2示出了与表1中示出的组合物对应的原型多层陶瓷电容器(MLCC)的特性。

[0134] 表1

[0135]

样 品	第一基体材料 主要成分 (Ba _{1-x} Ca _x)TiO ₃		第二基体材料 主要成分 (Ba _{1-y} Ca _y)TiO ₃		第一基体材料 主要成分和第 二基体材料主 要成分的混合 摩尔比		第一基 体材料 晶粒的 平均粒 径(nm)	第二基 体材料 晶粒的 平均粒 径(nm)	基于 100 摩尔的基体材料主要成分的每个添加剂含量（摩尔）							
	Ba	Ca	Ba	Ca	第一 基体 材料	第二 基体 材料	平均粒 径(nm)	平均粒 径(nm)	第一辅助成分		第二辅 助成分	第三 辅助 成分	第四辅助成分		第五辅 助成分	第六 辅助 成分
	1-x	x	1-y	y	1-z	z			MnO ₂	V ₂ O ₅	MgCO ₃	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	CaCO ₃	CaZrO ₃	SiO ₂
1	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	430	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
2	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	385	310	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
3	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	385	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
4	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	385	170	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25

[0136]

5	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	385	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
6	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	385	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
7	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	290	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
8	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	290	170	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
9	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	290	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
10	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	290	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
11	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	240	180	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
12	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	240	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
13	1.000	0.000	0.96	0.04	0.4	0.6	240	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
14	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	430	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
15	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	385	310	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
16	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	385	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
17	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	385	170	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
18	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	385	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
19	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	385	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
20	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	290	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
21	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	290	170	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
22	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	290	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
23	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	290	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
24	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	240	180	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
25	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	240	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
26	1.000	0.000	0.925	0.075	0.4	0.6	240	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
27	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	430	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
28	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	385	310	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
29	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	385	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
30	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	385	170	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
31	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	385	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
32	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	385	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
33	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	290	240	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
34	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	290	170	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25

[0137]

35	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	290	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
36	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	290	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
37	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	240	180	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
38	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	240	140	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25
39	1.000	0.000	0.88	0.12	0.4	0.6	240	110	0.2	0.1	0.05	0.75	2.2	0	1	1.25

[0138] 表2

	烧结后 第一晶 粒的平 均粒径 ①	烧结后 第二晶 粒的平 均粒径 ②	晶粒的 粒径的 比 ①/②	室温介 电常数	DF (%)	RC (ohmf)	TCC (%) @-55	TCC (%) @125	TCC (%) 150	高温耐 受电压 @150 [V/μm]	三交点 处的孔 隙分数 [%]	特性 评价
1	443.5	253.1	1.8	2615	7.9	1890	-14.8	-8.9	-20.1	60	25	×
2	401.2	333.6	1.2	2530	7.6	1654	-13.3	-7.5	-18.9	60	32	△
3	403.6	249.5	1.6	2323	5.9	1732	-12.7	3.4	-13.5	70	20	O
4	400.8	184.2	2.2	2289	5.4	1720	-13.5	2.2	-13.1	65	18	O
5	401.1	152.1	2.6	2180	5.2	1053	-14.7	-6.5	-18.7	45	44	×
6	398.7	120.7	3.3	2154	5.1	916	-15.1	-5.4	-15.4	50	33	△
7	297.9	251.1	1.2	2207	5.3	894	-14.6	-7.1	-17.8	45	39	×
8	301.5	183.2	1.6	2140	4.9	1652	-13.3	-1.2	-12.8	70	14	O
9	300.4	155.1	1.9	2100	4.9	1563	-12.9	-1.8	-12.7	70	16	O
10	304.1	121.4	2.5	1980	4.6	1189	-14.8	-5.4	-14.8	45	41	×
11	251.1	201.7	1.2	1826	4.1	980	-15	-4.3	-13.9	45	40	×
12	252.3	152.3	1.7	1978	4.5	1497	-13.7	-1.4	-12.5	65	17	O
13	250.4	121.1	2.1	1720	3.8	896	-15.7	-4.9	-12.7	50	35	×
14	434.5	252.2	1.7	2602	7.8	1870	-14.0	-8.8	-21.1	60	22	×
15	404.2	303.6	1.3	2510	7.4	1650	-13.3	-8.5	-19.9	60	36	△
16	401.3	252.6	1.6	2312	5.8	1742	-12.9	3.2	-13.1	70	22	O
17	401.2	182.2	2.2	2300	5.4	1728	-13.4	2.2	-12.8	70	18	O
18	400.8	152.8	2.6	2192	5.2	1062	-14.5	-6.2	-18.9	45	45	×

[0139]

[0140]

19	400.7	122.2	3.3	2142	5.2	896	-15.7	-7.4	-15.6	50	32	△
20	302.9	250.1	1.2	2183	5.4	890	-14.2	-8.1	-17.9	45	40	×
21	301.5	182.9	1.6	2147	5.1	1642	-13.3	-1.5	-13.1	70	15	O
22	303.2	154.2	2.0	2133	5.0	1568	-13.1	-1.4	-12.8	70	16	O
23	299.1	124.1	2.4	1980	4.7	1179	-13.8	-5.4	-14.3	45	42	×
24	254.2	251.7	1.0	1812	4.3	978	-15.1	-4.4	-13.6	45	44	×
25	250.3	151.8	1.6	1968	4.4	1467	-12.8	-1.3	-12.8	65	16	O
26	252.4	120.1	2.1	1635	3.7	901	-15.7	-4.9	-13.7	50	33	×
27	435.4	251.2	1.7	2613	7.5	1887	-14.7	-8.7	-22.1	55	24	×
28	403.2	302.6	1.3	2534	7.5	1655	-13.2	-7.4	-19.4	60	36	△
29	400.3	252.8	1.6	2333	5.8	1752	-12.8	3.8	-13.3	70	20	O
30	399.2	181.3	2.2	2287	5.5	1724	-13.2	2.6	-13.2	70	17	O
31	400.3	151.2	2.6	2182	5.2	1043	-14.8	-6.6	-18.5	40	42	×
32	401.7	120.2	3.3	2156	5.1	911	-15.2	-5.6	-15.9	55	35	△
33	305.5	253.1	1.2	2212	5.4	891	-14.8	-7.7	-17.1	45	39	×
34	302.2	182.9	1.7	2145	5.1	1653	-13.5	-1.4	-12.6	70	15	O
35	303.9	154.6	2.0	2109	4.9	1572	-13.1	-2.1	-12.8	70	17	O
36	303.1	124.7	2.4	1987	4.7	1192	-14.8	-5.4	-14.9	45	40	×
37	251.2	252.2	1.0	1816	4.1	982	-15.1	-4.4	-14.9	45	41	×
38	251.3	153.8	1.6	1989	4.4	1501	-13.7	-1.4	-12.8	70	17	O
39	249.4	121.1	2.1	1711	3.9	897	-15.2	-4.3	-12.1	50	33	×

[0141] 在表2中，“O”表示优异，“△”表示良好，“×”表示差。

[0142] 三交点处的孔隙分数(%) = (具有长度为20nm或更长的长轴的孔隙的数量) / (三交点的总数) × 100

[0143] 表1的样品1至样品39示出了根据 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (第一基体材料粉末) 中的Ca的含量x (x=0)、 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ (第二基体材料粉末) 中的Ca的含量y以及第一基体材料粉末和第二基体材料粉末的尺寸变化的样品(在基于100mol的 $(1-z)(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3 + z(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ (基体材料混合粉末), 可变价元素(Mn和V) (第一辅助成分) 的含量的总和被固定为0.3mol, Mg (第二辅助成分) 的含量被固定为0.05mol, 稀土元素Y (第三辅助成分) 的含量被固定为0.4mol, Ba和Ca (第四辅助成分) 的含量的总和被固定为2.2mol, CaZrO_3 (第五辅助成分) 的含量被固定为1mol以及Si (第六辅助成分) 的含量被固定为1.25mol, 以及第一基体材料粉末和第二基体材料粉末的比被固定为0.4:0.6的条件下)。此外, 表2的样品1至样品39示出了与表1的样品1至样品39对应的样品的特性。

[0144] 第一基体材料粉末包含第一基体材料主要成分, 第二基体材料粉末包含第二基体材料主要成分。

[0145] 第一基体材料粉末和第二基体材料粉末的混合的摩尔比被用作与第一基体材料主要成分和第二基体材料主要成分的混合的摩尔比相同的含义。

[0146] 在 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (第一基体材料粉末) 中的 Ca 的含量 x 为 0 且 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ (第二基体材料粉末) 中的 Ca 的含量 y 为 0.04 的样品 1 至样品 13 中, 在烧结后的第一基体材料晶粒的平均粒径与第二基体材料晶粒的平均粒径的比为 1.8 的样品 1 中, 三交点处的孔隙分数相对低, 且高温耐受电压特性优异, 但由于基体材料本身具有大的尺寸, 因此室温介电常数高, 从而高温 (150℃) 下的 TCC 不满足 X8R 标准, 并且 DF 增加到 7.9% 或更大。

[0147] 在烧结后的第一基体材料晶粒的平均粒径与第二基体材料晶粒的平均粒径的比在 1.6 至 2.2 的范围内的情况 (样品 3、样品 4、样品 8 和样品 9) 下, 由于三交点处的孔隙分数为 20% 或更小, 因此烧结后的紧密度高, 可实现 65V/ μm 或更大的高温耐受电压特性, 高温 (150℃) 下的 TCC 可满足 X8R 标准, 且可实现诸如 6.0% 或更小的低 DF 以及 1500 或更高的 RC 值。

[0148] 在烧结后的第一基体材料晶粒的平均粒径与第二基体材料晶粒的平均粒径的比在 1.5 或更小或者 2.3 或更大的情况 (样品 5 至样品 7、样品 10、样品 11 和样品 13) 下, 由于三交点处的孔隙分数为 30% 或更大, 因此紧密度低, 且高温耐受电压特性被劣化。

[0149] 样品 14 至样品 26 指示其中 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (第一基体材料粉末) 中的 Ca 的含量 x 为 0 且 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ (第二基体材料粉末) 中的 Ca 的含量 y 为 0.075 的样品。在烧结后的第一基体材料晶粒的平均粒径与第二基体材料晶粒的平均粒径的比在 1.6 至 2.2 的范围内的情况下, 类似于样品 1 至样品 13 的行为, 三交点处的孔隙分数低 (22% 或更小), 高温耐受电压特性优异, 高温 (150℃) 下的 TCC 满足 X8R 标准, 并可实现诸如 6.0% 或更小的 DF 和 1500 或更大的 RC 值的优异的特性。

[0150] 样品 27 至样品 39 指示其中 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (第一基体材料粉末) 中的 Ca 的含量 x 为 0 且 $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ (第二基体材料粉末) 中的 Ca 的含量 y 为 0.12 的样品。在烧结后的第一基体材料晶粒的平均粒径与第二基体材料晶粒的平均粒径的比在 1.6 至 2.2 的范围内的情况下, 类似于样品 1 至样品 13 的行为, 三交点处的孔隙分数低 (20% 或更小), 高温耐受电压特性优异, 高温 (150℃) 下的 TCC 满足 X8R 标准, 并可实现诸如 6.0% 或更小的 DF 以及 1500 或更大的 RC 值的优异的特性。

[0151] 参照样品 1 至样品 39 的结果, 可领会的是, 能够实现本公开的期望特性的精细结构为其中 ①/② 的比在 1.6 至 2.2 的范围内的精细的结构, 其中 ① 为烧结后的第一晶粒的平均粒径, ② 为烧结后的第二晶粒的平均粒径。

[0152] 在以上所述的精细结构中, 三交点处的孔隙分数会低 (20% 或更小), 高温耐受电压特性会优异, 且当 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (第一基体材料粉末) 中的 Ca 的含量 x 为 0 时, $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ (第二基体材料粉末) 中的 Ca 的含量 y 可满足 $0.04 < y < 0.12$ 。

[0153] 如上所述, 根据本公开的示例性实施例, 可实现能够满足 X8R 温度特性并实现优异的高温耐受电压特性的介电陶瓷组合物和介电材料, 以及包含其的多层陶瓷电容器。

[0154] 虽然以上已经示出并描述了示例性实施例, 但对本领域的技术人员将显而易见的是, 在不脱离由权利要求所限定的本发明的范围的情况下, 可做出修改和变型。

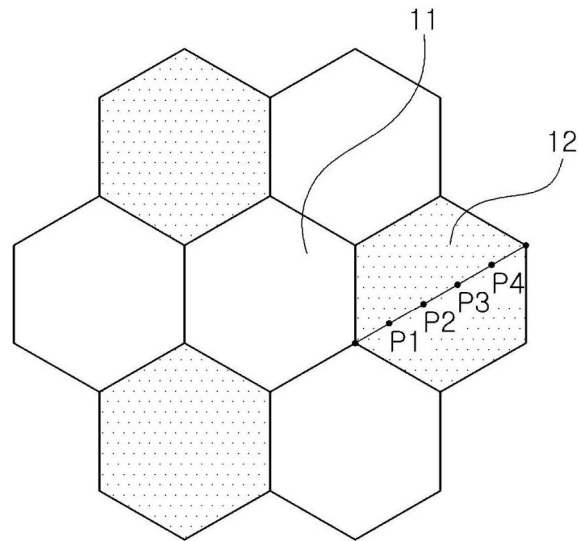


图1

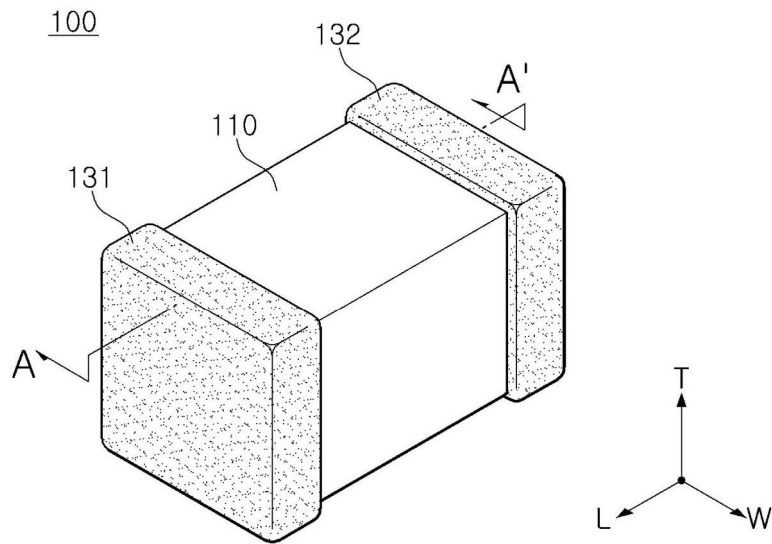


图2

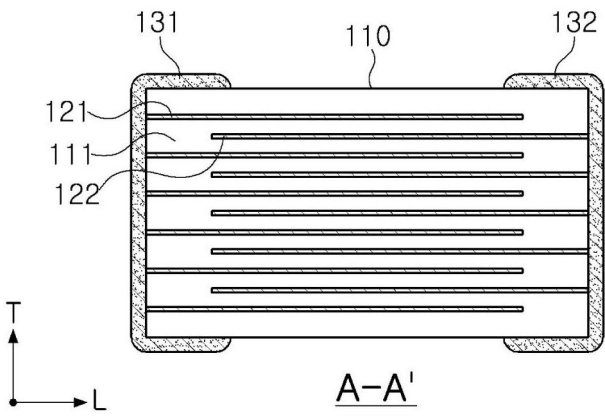


图3