

公告本

修正頁

發明專利說明書

FP14059D

(2012年4月13日修正)

※申請案號：94116076

※申請日期：94.5.18

※IPC分類：C03C 3/04

一、發明名稱：(中文/英文)

包含無鉛無鎘玻璃之電容用銅端接印墨

COPPER TERMINATION INKS CONTAINING LEAD FREE AND CADMIUM FREE
GLASSES FOR CAPACITORS

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

菲洛公司

FERRO CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

詹姆士 C.貝斯

BAYS, JAMES C.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州克利夫蘭湖邊大道 1000 號

1000 Lakeside Avenue, Cleveland, Ohio 44114, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國

U.S.A.

三、發明人：(共3人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 斯利尼瓦山斯利哈蘭/SRIDHARAN, SRINIVASAN
2. 烏美許庫馬/KMUAR, UMESH
3. 旃陀羅施加 S.凱迪卡/KHADILKAR, CHANDRASHEKHAR S.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國/U.S.A.
2. 印度/India
3. 美國/U.S.A.

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2004.06.09 10/864,309

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種無鉛及無鎘的玻璃組成物，其特別適用於導電性印墨裝置。本發明含銅端接所組成的電容，該銅端接係由燒結含有玻璃成分的印墨所製成，該玻璃成分包高達約 65 莫耳 % 的 ZnO ，高達約 51 莫耳 % 的 SrO ，約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ，高達約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ，高達約 40 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ ，和高達約 20 莫耳 % 的 MgO 。

六、英文發明摘要：

Lead-free and cadmium-free glass composition that is particularly suitable for use in conductive ink application. The invention includes a capacitor comprising a copper termination, the copper termination is made by firing an ink including a glass component, the glass component may comprise up to about 65 mole% ZnO , up to about 51 mole% SrO , about 0.1 to about 61 mole% B_2O_3 , up to about 17 mole% Al_2O_3 , about 0.1 to about 63 mole% SiO_2 , up to about 40 mole% $\text{BaO}+\text{CaO}$, and up to about 20 mole% MgO .

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：
無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含無鉛及無鎘的銅端印墨之減少阻力，無鉛及無鎘用於生產電子用電容的玻璃。

【先前技術】

電容是能夠儲存電能的電子元件，此能量儲存於靜電場中，該靜電場是經由電荷累積在橫跨電位且被絕緣物質分離的導體板上形成，絕緣物質像是陶瓷，例如鈦酸鋇(BaTiO_3)，鈦酸鎂(MgTiO_3)。這些陶瓷電容被用於各種用途，像是溫度補償，半導體，和需要各種介電常數的用途，例如低介電常數等級I陶瓷和高介電常數等級II陶瓷。

傳統的陶瓷電容結構為陶瓷介電層與導體電極層交錯排列的多層結構，交錯排列的電極彼此電連接，產生了有兩個有效電極，其電容量數倍於單一介電層的電容量的裝置，封裝於相對小的體積中。這些多層陶瓷電容(MLCC)於高能量密度儲存時為最可靠的元件，此一型的電容被發展於滿足高密度陶瓷電容需求。

MLCC 由數個交錯排列的金屬導電層與介電陶瓷氧化物的電絕緣層所組成。金屬導電層，或是電極，由厚膜糊或墨沉積(通常是網印刷或類似方式)而形成，絕緣層由放置介電膠帶模子或澆鑄介電漿料於乾燥的電極而形成。這樣的電容為習知技藝。例如美國專利案號 2,389,420 描述藉由介電膠帶半成品(未燒結)模子形成的單一多層陶瓷電容之結構，製造方法和性質。

典型的 MLCC 的末端提供內部電極與電容外部元件重要

的電通路，一個典型的末端由後燒結位於已經前燒結的 MLCC 結構上的末端印墨而形成，一個典型的末端印墨包含金屬粒子與玻璃粒子分散於有機介質中。儘管於末端印墨中佔較小的比例，玻璃於提供對電容本體的黏著性，使末端和電容本體的熱膨脹能相匹配以避免介面的破裂，確認良好的金屬緻密性，允許較廣的燒結窗，和避免於後續步驟中電鍍液穿透進入末端等方面扮演著重要角色。

多層陶瓷電容包含電極板與陶瓷片的多層印刷層，這些電容較為緊實且與單層陶瓷電容相較有較佳的溫度特性。傳統空氣中燒結的多層陶瓷電容之所以較貴乃是因為其電極板使用貴金屬，像是銀，金，白金，鈀和前述之合金，因此發展使用卑金屬電極的 MLCC，然而，其需要在含氧量非常小的氣氛中燒結，像是氧氣少於 10ppm 的氮氣氛。一般而言發展新穎的減少阻力的末端印墨，特別是用於端印墨之減少阻力且無鉛及無鎘的玻璃，為本發明目的。

【發明內容】

本發明提供無鉛及無鎘，用於生產多層電容的銅端印墨。印墨包含玻璃成分，該玻璃成分包含至少一種玻璃料，至少一種部份結晶化的玻璃料以保持高黏滯性，以避免稱為玻璃化的缺陷，該缺陷會干擾正常的焊料濕潤與黏著。一般而言，本發明包含有金屬與玻璃成分的端印墨，該金屬成分包含銅，該玻璃成分包含高達約 65 莫耳 % 的 ZnO ，高達約 51 莫耳 % 的 SrO ，約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ，高達約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ，高達約 40 莫耳 % 的 $BaO+CaO$ ，和高達約 20 莫耳 % 的 MgO ，和

B_2O_3 與 SiO_2 的莫耳比從約 0.7 至約 5，供沾浸使用的銅端印墨的黏滯性為約 15,000 至約 35,000 厘泊，其使用 Brookfield HAT type SC4 14/5R 黏度計和轉子的組合裝置量得。

在 MLCC 產業中不斷的尋找新的導電性材料(包括端印墨)，以提供對於基板改良的黏著性，對電鍍液改良的化學抵抗性，較寬廣的操作窗，和較佳的金屬燒結。本發明的端印墨提供了這些所需要的性質，本發明更提供新穎的，由使用發明的端印墨和結合此端印墨方法製得的電容。

本發明的銅端印墨於燒結時具有對 $BaTiO_3$ 較佳的黏著性和展現對卑金屬電極良好的相容性，之前所述與本發明的其他特徵會於說明書中詳細描述，特別地則指明於申請專利範圍之中，以下所詳細描述的內容無疑為本發明的代表具體實施例，然而，這些只代表著本發明精神所涵蓋的各種方法中的少數而已。

發明之詳細敘述

本發明提供一種含有金屬成分，玻璃成分和黏結劑成分的端印墨，本發明更進一步地的提供使用於說明書中所描述的端印墨之電容。

在說明書與申請專利範圍中，所有關於玻璃的組成%以莫耳%表示，且比例為莫耳比例，關於組成含量的敘述，例如，”約 15 至約 35 莫耳%的 $BaO+CaO$ ”意指相對於成分中個別的 BaO 和 CaO 而言， BaO 和 CaO 的總和以莫耳量計算係佔所有成分之約 15 至約 35 莫耳%，例如，10 莫耳%的 CaO 和 25 莫耳%的 BaO 。所有關於端印墨成分的成分%以重量

%(重量%)表示。

本發明的玻璃成分為無鉛及無鎘，在發明說明書和之後的申請專利範圍中，”無鉛”和”無鎘”意謂著無鉛， PbO 或含鉛玻璃，鎘， CdO 或含鎘玻璃被刻意地加入成分中。微量元素的存在源於原料的污染物，相對於墨所有的無機成分而言， Pb 含量會少於 200ppm ，相同地， Cd 含量會少於 200ppm 。本發明的玻璃料(可為多種)可包含 ZnO , SrO , SiO_2 , B_2O_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , BaO , CaO , MgO , CuO , SnO_2 , CeO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 和鹼金屬氧化物像是 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O 和 Fr_2O ，其有可能且有時是刻意地實施發明時於玻璃成分中排除鹼金屬氧化物。

本發明的玻璃成分包含一個玻璃料，或者包含數種玻璃料的混合，包括非結晶化的玻璃料，或者是玻璃料和無機氧化物像是 SiO_2 , ZnO , B_2O_3 , Co_3O_4 以及其它的混合物，如此以提供所需的玻璃成分。玻璃成分中的玻璃料(可為多種)可藉由傳統的玻璃熔融技術製得，傳統的耐火陶瓷，熔融矽石，或白金坩鍋可用於製造玻璃料。典型地，所選擇之原料的混合物係被設計為給予所需的玻璃成分，並加熱融化至從約 1000°C 到約 1550°C 約 60 分鐘，藉由水冷鋼滾壓器或於水箱中淬火，使坩鍋裡的熔融玻璃轉變成玻璃片或玻璃屑。澆入冷卻鋼滾輪中產生適合研磨的細片狀物，這些玻璃片或玻璃屑被研磨成適合的粒子尺寸分布(例如平均顆粒大小約 1 至約 6 微米)，顆粒尺寸為 40-50 微米的粗顆粒適合於浸入被覆的噴灑的用途，玻璃料產品的本身並無嚴格限制，且任何一種此類的習知技藝皆能採用。

一般而言，端印墨應用並燒結於已預燒結的 MLCC 物件（例如：使用於後燒結程序中），典型地，本發明墨和玻璃的燒結溫度從約 750℃ 至約 900℃，較佳地從約 780℃ 至約 850℃，更佳地從約 800℃ 至約 830℃。

金屬成分包含銅，銅金屬典型地以粉末或片狀的型態供應，銅粉末的顆粒尺寸分布從約 0.1 微米至約 40 微米。特別地，使用一種以上尺寸分佈範圍的銅粒子，例如，第一種，細銅粉末的尺寸分佈範圍為 $d_{10}=0.1-0.3$ 微米， $d_{50}=0.6-1.1$ 微米和 $d_{90}=1.5-3.5$ 微米，第二種，較粗銅粉末的尺寸分佈範圍為 $d_{10}=2-5$ 微米， $d_{50}=3-8$ 微米和 $d_{90}=15-25$ 微米。此處適合的市售銅粉末包含 Ferro Corporation of Cleveland, Ohio 的 Cu 10K-1 和 Cu8ED，以及 Mitsui Mining and Smelting Co. Ltd of Tokyo, Japan 的 Cu 1050Y 和 Cu MA-CF-E。助鍛燒劑（像是鈷）也包含於金屬成份中。

有機黏結劑通常為有機樹脂混合適合的媒介，該媒介通常包含一種以上的溶劑，該媒介較佳的包含一種溶劑與一種樹脂。為了要製造用於電容的墨，媒介可任意的含有觸變膠和濕潤劑。任何本質上鈍性的黏結劑可用於本發明的具體實施例中，包含各種有機液體，含有/不含有增稠劑和/或穩定劑和/或其他一般添加劑，可用的有機液體為，例如：脂肪族醇，這些醇的酯，例如：乙酸酯和丙酸鹽。萜烯也可使用，像是松油， α 萜品醇和 β 萜品醇，適合的萜烯包含那些 Hercules Co 下 Terpeneol[®] 商標的各種產品，例如包含 Terpeneol[®] Prime 318。丙烯酸樹脂溶液也是適合的，例如含低級醇的聚甲基丙烯酸，或在溶劑（如松油）中

的乙基纖維素溶液、乙二醇單醋酸酯之單丁醚、和甲醇煤油，酞酸二丁酯，己二醇，2,4,4-三甲基-1,3-戊二酯，單異丁酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、乙基羥乙基纖維素，木松脂，乙基纖維素和酚系樹脂的混合物、和乙二醇單醋酸酯單丁醚或此等之混合物。此外，Dowanol[®]或 Carbitol[®]商標下的溶劑亦可使用，其商業產品來自於 Dow Chemistry Company, Midland Michigan，適合於本發明具體實施例的 Dowanol[®]溶劑包含丙二醇、甲醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯，丙二醇正丙醚、二丙二醇正丙醚等等，適合的 Carbitol[®]溶劑包含丁基卡必醇(二丙二醇單丁醚)、丁基卡必醇乙酸酯(二乙二醇單丁醚乙酸酯)等等，這些溶劑與其他溶劑的各種組合亦可配製以得到各種用途所需的黏滯性和揮發性。

可能適合的搖變減黏劑例子包含有機底的觸變膠像是，例如，乙基纖維素溶液，氫化蓖麻油、矽酸鹽和其衍生物。

可能適合的濕潤劑（例如：界面活性劑）例子包含脂肪酸酯，例如，N-獸脂-1,3-二胺基丙烷二油酸鹽、N-獸脂環丙烷二胺二醋酸鹽、N-可可環丙烷二胺、 β 二胺、N-油基環丙烷二胺、N-獸脂環丙烷二胺、和/或 N-獸脂環丙烷二胺二油酸鹽。

本發明的玻璃成分對一般電容基材有較佳的黏著性，包括 BaTiO_3 ，以及良好的銅密緻性。本發明的印墨也能用於其他電容基材上，像是由 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 MgTiO_3 所製得者，更進一步地，它允許較寬的燒結窗而無起泡和玻璃化效應。

ZnO 能提升端印墨對 BaTiO₃ 基材的黏著性，乃是因為形成鈦酸鋅於介面之故，B₂O₃ 對 SiO₂ 的比例對銅的緻密化扮演者重要角色，比例超過 0.7(較佳地超過 1)時，會提供足夠或較佳的銅緻密性。端接所需要的性質包括寬的操作窗(燒結溫度)，對 BaTiO₃ 有良好的黏著性(以及其它的介電材料)，對電鍍液有良好的化學抵抗力，和良好的焊接濕潤性，和良好的銅密緻性。在習知技藝中，末端有時被當作外部電極。

於介面提供良好的黏著性的方法包括反應性結合，在反應性結合中，流動的玻璃分散並與 BaTiO₃ 基材反應，於界面上形成熱力學上穩定的晶體，這些晶體為，例如，鈦酸化合物，矽酸化合物，或鋁酸化合物。基材與晶體反應形成有益的反應相，據信能使整個系統的自由能降低，因此能增加黏著性，當然，端玻璃和基板的機械性連結亦參與其作用。

除了玻璃成分，金屬成分，黏結劑之外，各種傳統的填充劑和膨脹調整劑也包含在墨中，這些填充劑和膨脹調整劑的例子包括矽酸鋅，矽酸鎂，矽酸鋇，矽酸鈣，矽鋁酸鋇，矽酸鋯，矽錳酸鋇，氧化鋯，氧化鋁，氧化矽，氧化鈦，以及其混合。

爲了要生產端印墨，銅粉末(一種以上)和玻璃成分(一種以上玻璃料和/或結晶添加劑)，和黏結劑，溶劑，濕潤劑，一起混合並形成均勻混合物，一般而言，使用 Hobart 混合器，在均質化後，印墨以三個滾輪的研磨機研磨，經過多次研磨後，均質化的印墨要以研磨度測量儀(FOG 量測儀)

測量。

本發明的第一實施例為含有玻璃成分的印墨，該玻璃成分包含高達約 65 莫耳 % 的 ZnO ，高達約 51 莫耳 % 的 SrO ，約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ，高達約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ，高達約 40 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ ，和高達約 20 莫耳 % 的 MgO ，和 B_2O_3 與 SiO_2 的莫耳比從約 0.7 至約 5。

此具體實施例的其他態樣在於發明的玻璃成份包括含量從約 10 到約 60 莫耳 % 的 ZnO 。玻璃成分中 B_2O_3 與 SiO_2 的總量為約 5 至約 60 莫耳 %。另一個態樣為， B_2O_3 與 SiO_2 的莫耳比為約 0.7 至約 3.0。另一個態樣為，玻璃成分不含鹼金屬氧化物像是 Li_2O ， Na_2O ， K_2O ， Rb_2O ， Cs_2O 和 Fr_2O 。

本發明的另一個實施例為玻璃成分包含約 20 至約 60 莫耳 % 的 ZnO ，高達約 49 莫耳 % 的 SrO ，約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ，約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ，約 0.1 至約 40 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ ，和高達約 20 莫耳 % 的 MgO ，其 B_2O_3 與 SiO_2 的莫耳比從約 0.7 至約 3，此具體實施例的其他態樣在於玻璃成分包括玻璃成分中 B_2O_3 與 SiO_2 的總量為約 5 至約 60 莫耳 %，其他態樣為 BaO 與 CaO 的總量為約 25 至約 35 莫耳 %。此具體實施例的其他態樣更進一步地包含約 0.1 至約 30 莫耳 % 的 CuO ， MgO 含量能替換為約 5 至約 15 莫耳 %，另一個態樣為玻璃成分包含 Li_2O ， Na_2O ， K_2O ， Rb_2O ， Cs_2O 和 Fr_2O 其中之一或任意組合，其含量為成分的約 2 至約 15 莫耳 %。

本發明的其他具體實施例為玻璃成份包含，約 0.1 到約

65 莫耳 % 的 ZnO ，約 0.1 到約 51 莫耳 % 的 SrO ，約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ，約 0.1 到約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ，約 0.1 到約 40 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ ，和約 0.1 到約 20 莫耳 % 的 MgO ，和 B_2O_3 與 SiO_2 的莫耳比從約 0.7 至約 5，和當端印墨於半成品的未燒結狀態時，其黏滯性為約 15,000 至約 35,000 厘泊，該黏滯性由 Brookfield HAT type SC4 14/5R 黏度計和轉子的組合裝置量得，黏滯性較佳為約 20,000 至約 30,000 厘泊，黏滯性更佳為約 22,000 至約 28,000 厘泊。

此具體實施例的 ZnO 含量能替換成從約 10 到約 56 莫耳 % 或約 40 到約 60 莫耳 %。玻璃成份的 SrO 含量能替換成約 0.1 到約 49 莫耳 %，或約 20 到約 45 莫耳 %， SrO 含量亦可為零。玻璃成份的 B_2O_3 含量能替換成約 15 到約 35 莫耳 %，或約 20 到約 30 莫耳 %。更進一步地，此具體實施例中 B_2O_3 與 SiO_2 含量的限制為 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 的總量為從約 30 至約 60 莫耳 %。此具體實施例的 Al_2O_3 含量能替換成約 0.1 到約 15 莫耳 %，或從約 0.2 到約 5 莫耳 %，或從約 0.3 到約 1 莫耳 %。此具體實施例中 CaO 和 BaO 的總含量能替換成約 0.1 到約 35 莫耳 %，或從約 25 到約 35 莫耳 %。此具體實施例的 MgO 含量能替換成約 0.1 莫耳 % 或約 1 到約 15 莫耳 %，或從約 5 到約 11 莫耳 %。此具體實施例更進一步地包含 CuO ，高達約 30 莫耳 %，或從約 0.1 到約 25 莫耳 %。

此具體實施例中 B_2O_3 與 SiO_2 的莫耳比從約 0.7 至約 3，或從約 0.7 至約 2，或從約 1 至約 3，或從約 1.3 至約 1.8。

其他具體實施例為含有玻璃成份的印墨，該玻璃成分包

含約 0.1 到約 51 莫耳 % 的 SrO ，約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ，約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ，約 0.1 到約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，和約 0.1 到約 20 莫耳 % 的 CuO 。玻璃成份亦可為包含約 20 到約 40 莫耳 % 的 SrO ，約 10 至約 30 莫耳 % 的 B_2O_3 ，約 10 至約 25 莫耳 % 的 SiO_2 ，約 7 到約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，和約 10 到約 25 莫耳 % 的 CuO ，和 B_2O_3 與 SiO_2 的莫耳比從約 0.7 至約 2。

其他具體實施例為含有玻璃成份印墨，該玻璃成分包含約 0.1 到約 20 莫耳 % 的 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2$ ，約 0.1 到約 49 莫耳 % 的 SrO ，約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ，約 0.1 到約 17 莫耳 % 的 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ ，約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ，約 0.1 至約 40 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ ，和高達約 20 莫耳 % 的 MgO ，其 B_2O_3 與 SiO_2 的莫耳比從約 0.7 至約 5，和印墨的黏滯性為約 15,000 至約 35,000 厘泊。

當使用兩種玻璃時，主要玻璃為用於吸附而不玻璃化，第二玻璃則用於改善耐久性和 / 或熱玻璃成分的膨脹調合，因此第二玻璃最佳為含有少量的鋅，或最佳為完全不含鋅。本發明的印墨成分包含一種以上的銅粉末，至少一種玻璃料，一種黏結劑，有機添加物和溶劑。印墨包含約 55-85 重量 % 的銅粉末，一種以上約 1-22 重量 % 的玻璃料，約 1-10 重量 % 的黏結劑，約 0.1-3 重量 % 的添加劑，約 5-25 重量 % 的溶劑。較佳地，印墨包含一種以上約 70 至約 80 重量 % 的銅粉末，一種以上約 2 至約 15 重量 % 的玻璃料，約 2 至約 6 重量 % 的黏結劑，約 0.5 至約 2 重量 % 的添加劑，和約 5 至約 20 重量 % 的溶劑。

本發明更進一步的具體實施例為電容，包括多層陶瓷電容 (MLCC)，包括上述發明的端接印墨所製成的端點，實施本發明之含有末端之多層陶瓷片電容之製造方法，其步驟包含，藉由交互堆疊介電材料和導電性電極材料而得到的未處理的片 (green chip)，燒結該未處理的片已得到多層陶瓷片電容，於電容的端接沾上導電膠，該導電膠包含銅和含玻璃成分的印墨，後加熱片以燒結端點，說明書中所提到的任何玻璃成分皆可用於製造多層片電容的方法。

多層陶瓷電容的形狀已見於習知技藝中，如第 1 圖所示，為多層陶瓷片電容 1 代表結構。電容 1 的末端端接 4 位於電容片 10 的側表面，且與內部電極層 3 形成電連接，電容片 10 有數個交互堆疊排列的介電層 2，電容片 10 雖然通常為長方形，但其形狀並沒有嚴格限定，片的尺寸亦沒有嚴格的限制且視特定的用途而有適當的尺寸，其典型的範圍為 1.0 至 7.0mm×0.5 至 5.0mm×0.5 至 2.0mm，內部電極層 3 的堆疊方式為以相對端接觸片 10 相對側表面，換句話說，一群內部電極層 3 接觸片 10 的一個表面，另一群內部電極層 3 接觸片 10 相對的另一側表面。一末端 4 位於電容片 10 的一個側面並與一群內部電極層 3 形成電連接，且另一末端 4 位於電容片 10 的另一個側面並與另一群內部電極層 3 形成電連接。介電層由一種以上的介電材料所組成，其包含鈦酸鋇 (BaTiO_3) 和其他氧化物像是鈦酸釹 ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) 和鈦酸鎂 (MgTiO_3) 為主要成分，而氧化猛、氧化釹、氧化鈦、碳酸鈣、氧化矽、氧化硼、氧化鋁、氧化鎂和氧化鈣

為次要成分，其他成分只要是不會對介電性質造成相反影響的也可包含於介電材料中。

每一個介電層較佳的厚度為高達約 $50\ \mu\text{m}$ ，更佳為高達約 $20\ \mu\text{m}$ ，厚度的最低限制為 $0.5\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $2\ \mu\text{m}$ 。本發明能有效的應用於像是有細介電層的多層陶瓷片電容，以降低電容性能隨時間的變化。堆疊的介電層數量通常為從約 2 至約 600，雖然實施例中亦有超過 600 層者。

形成內部電極層 3 的導體沒有嚴格的限制。由於介電層 2 的介電材料有抗還原性質，較佳的為使用卑金屬。典型的卑金屬為鎳和鎳合金，內部電極層的厚度可依特定目的和用途做調整，雖然其上限通常為約 $5\ \mu\text{m}$ ，和更佳的為約 $2.5\ \mu\text{m}$ ，而其下限通常為約 $0.5\ \mu\text{m}$ ，和更佳的為約 $1\ \mu\text{m}$ 。

形成介電層的印墨或漿料可由混合介電材料原料和有機媒介而得，介電材料原料為氧化物與氧化物組成的混合物。有機媒介為於機溶劑中的黏結劑，此處所使用的黏結劑並無嚴格的限制，可參考本發明的印墨而由說明書中該傳統黏結劑中選出。

末端端點 4 的形成可藉由將發明的端接印墨用於燒結前的 MLCC 末端，如習知技藝中所述，端接印墨可由浸泡或塗刷的方式實施，端接的厚度可依特定目的和用途決定，雖然其通常範圍為從約 $1\ \mu\text{m}$ 至約 $100\ \mu\text{m}$ ，有些用途要求端接厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 至約 $50\ \mu\text{m}$ ，或從約 $20\ \mu\text{m}$ 至約 $40\ \mu\text{m}$ 。

本發明之多層陶瓷片電容的一般製造方法為藉由使用漿料或糊的傳統刮刀成型，印刷和壓片方法形成未處理的

片 (green chip)，燒結片，在印刷或移轉端接後再進行第二次燒結，端接印墨以通常低於第一次燒結的溫度將電容燒結成整體，電容本體的第一次燒結通常發生在溫度為從約 750℃ 至約 1350℃，而使用印墨後的本體燒結通常發生在溫度為從約 650℃ 至約 900℃。用於製造 MLCC 的更進一步的詳細生產步驟可見於 Park et al. 的 U.S.6185087，其內容亦為參考資料。

下面的例子只為用於解釋本發明，而不應被當成對申請專利範圍的限制。

【實施方式】

A 到 H 的玻璃料成分如下並以莫耳 % 表示，其以傳統的玻璃熔融方式製得。表 1 所示為玻璃成分，玻璃轉換溫度 (T_g)，熱膨脹係數 (CTE)，和成分比 (莫耳 B_2O_3 /莫耳 SiO_2) 則如表 2 所示。

端接印墨 AA 到 HH 成分如表 3 所示，其以標準印墨生產步驟製得。印墨黏滯性為約 15,000 至約 35,000 厘泊，所使用的銅粉末為 Ferro Corporation 的市售產品，Cu I 銅粉末的 D50 粒子尺寸為約 0.8 微米，銅粉末 Cu II 的 D50 粒子尺寸為約 4 到 6 微米，和銅粉末 Cu III 為片狀粉末，其 D50 粒子尺寸為約 4 到 6 微米， $BaTiO_3$ 盒子尺寸 1206 其末端施以糊料並於不同溫度燒結。

每一個端接印墨的最佳燒結範圍 (例如：操作窗) 決定於對銅緻密性，全部鎳的深度，吸附性，和無玻璃化有可接受的性質。電容於燒結後，其末端鍍上一層鎳，為了要找出全部鎳含量，將電容的橫切面鑲埋並拋光，量測全部鎳

的深度並使其不超過末端厚度的 10%。更進一步地，於 1206 電容，末端的剝離強度須大於 1.5 磅。而玻璃化方面，則無中空玻璃片或浮泡出現，最佳燒結溫度為比中空玻璃片或浮泡(玻璃化缺陷)出現的溫度低 10℃，如果玻璃化出現於 820℃ 而非 810℃，則 810℃ 為操作窗的上限，此窗的下限溫度為比達到下述性質所需溫度高 10℃，足夠的銅緻密性，其由橫切面的顯微影像量得，吸附性，其藉由至少 1.5 磅的剝離強度量得。銅緻密度至少要約 90% 以上，全部鎳應於低溫限制時不大於 10%，最佳燒結溫度列於表 3，指出對發明的含銅端接印墨而言其燒結窗為約 10℃ 至約 30℃。

表 1: 用於含銅端印墨的代表性無鉛和無鎘玻璃

玻璃	組成(莫耳%)							
	SrO	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	BaO	CuO
A	0	59.1	25.9	15.0	0	0	0	0
B	0	56.0	21.7	13.2	9.3	0.2	0	0
C	0	20.0	30.0	20.0	0	0	30.0	0
D	30.0	25.5	21.8	13.2	9.3	0.2	0	0
E	30.0	10	30.0	20.0	10.0	0	0	0
F	16.4	27.8	21.2	15.1	4.7	6.4	0	8.5
G	32.8	0	20.8	17.0	0	12.5	0	17.1
H	48.5	8.4	4.3	23.4	0	5.4	0	10.0

表 2: 表 1 中玻璃的性質

玻璃	玻璃轉換溫度°C	熱膨脹係數 (*10 ⁻⁷)/ °C	莫耳比 B ₂ O ₃ /SiO ₂	總莫耳數% B ₂ O ₃ +SiO ₂
A	556	44	1.7	40.9
B	560	48	1.6	34.9
C	515	102.4	1.5	50.0
D	529	103.1	1.7	35.0
E	592	85	1.5	50.0
F	525	66	1.4	36.3
G	550	90	1.2	37.8
H	581	102.8	0.2	27.7

表 3：發明的印墨的成分分析和最佳燒結範圍

印墨	使用的玻璃 (表 1)	Cu I	Cu II	Cu III	玻璃量	壓克力樹脂	表面劑	Terpineol® Prime 318	最佳燒結 範圍，°C
	重量%								
AA	A	29.9	20.5	18.7	6.5	4.5	0.8	19.1	810-820
AB	B	29.9	20.5	18.7	6.5	4.5	0.8	19.1	810-820
AC	B	29.9	20.5	18.7	6.5	4.5	0.8	19.1	800-810
AD	D	39.6	29.5	0	6.5	4.5	0.8	19.1	790-820
AE	E	39.6	29.5	0	6.5	4.5	0.8	19.1	800-810
AF	F	39.6	29.5	0	6.5	4.5	0.8	19.1	800-825
AG	G	29.9	20.5	18.7	6.5	4.5	0.8	19.1	800-810
AH	H	29.9	20.5	18.7	6.5	4.5	0.8	19.1	800-810

依照本發明所製得的印墨可形成導電通路於各種的電子裝置上，因此，本印墨的用途不應只限定於電容裝置而

已。

說明書中提及的這些技藝有額外的優點和改良，因此，本發明就廣義而言不限定於說明書中所提到的特定內容與用於解釋用的具體實施例，因此，各種的改良皆不脫離於申請專利範圍與其同義辭所定義之廣義的發明概念之精神與目的

【圖式簡單說明】

第 1 圖為本發明的多層陶瓷片電容的縱切面圖。

【主要元件符號說明】

1	多層陶瓷片電容
2	介電層
3	內部電極層
4	末端端接
10	電容片

第 94116076 號「包含無鉛無鎘玻璃之電容用銅端接印墨」
專 利 案 (2012 年 4 月 12 日 修 正)

十、申請專利範圍：

1. 一種包含銅端接的電容，其中該銅端接係由燒結含有玻璃成分的無鉛無鎘印墨所製得，該玻璃成分包含：
 - a. 約 0.1 至約 65 莫耳 % 的 ZnO ；
 - b. 約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ；
 - c. 約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ；
 - d. 約 0.1 至約 20 莫耳 % 的 MgO ；
 - e. 約 0.1 至約 51 莫耳 % 的 SrO ；及
 - f. 約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ；其中 B_2O_3 對 SiO_2 的比值為從約 0.7 至約 5。
2. 如申請專利範圍第 1 項的電容，其中玻璃成分包含：
 - a. 約 0.1 至約 51 莫耳 % 的 SrO ；
 - b. 約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ；
 - c. 高達約 40 莫耳 % 的 $BaO+CaO$ ；和
 - d. 約 0.1 至約 20 莫耳 % 的 MgO 。
3. 如申請專利範圍第 2 項的電容，其中玻璃成分中 B_2O_3 對 SiO_2 的莫耳比值為從約 0.7 至約 3。
4. 如申請專利範圍第 2 項的電容，其中玻璃成分包含約 5 至約 60 莫耳 % 的 $B_2O_3+SiO_2$ 。
5. 如申請專利範圍第 4 項的電容，其玻璃成分不含鹼金屬氧化物。
6. 如申請專利範圍第 1 項的電容，其玻璃成分包含：
 - a. 約 20 至約 60 莫耳 % 的 ZnO ，

- b. 約 0.1 至約 49 莫耳 % 的 SrO ,
 - c. 約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ,
 - d. 約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ,
 - e. 約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ,
 - f. 高達約 40 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$,
 - g. 約 0.1 至約 20 莫耳 % 的 MgO ,
 - h. 其中 B_2O_3 對 SiO_2 的比值為從約 0.7 至約 3。
7. 如申請專利範圍第 6 項的電容，其中玻璃成分包含約 5 至約 60 莫耳 % 的 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 。
8. 如申請專利範圍第 6 項的電容，其中玻璃成分包含約 25 至約 35 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ 。
9. 如申請專利範圍第 6 項的電容，其中玻璃成分包含約 5 至約 15 莫耳 % 的 MgO 。
10. 如申請專利範圍第 6 項的電容，其中玻璃成分更進一步地包含約 0.1 至約 30 莫耳 % 的 CuO 。
11. 如申請專利範圍第 8 項的電容，其更進一步地包含 2-15 莫耳 % 的 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Rb}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O}+\text{Fr}_2\text{O}$ 。
12. 如申請專利範圍第 1 項的電容，其中玻璃成分包含：
- a. 約 0.1 至約 65 莫耳 % 的 ZnO ,
 - b. 約 0.1 至約 51 莫耳 % 的 SrO ,
 - c. 約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ,
 - d. 約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ,
 - e. 約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ,
 - f. 約 0.1 至約 40 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$,

g. 約 0.1 至約 20 莫耳 % 的 MgO 。

13. 如申請專利範圍第 1 項的電容，其中玻璃成分包含：

- a. 約 10 至約 56 莫耳 % 的 ZnO ，
- b. 約 0.1 至約 49 莫耳 % 的 SrO ，
- c. 約 15 至約 35 莫耳 % 的 B_2O_3 ，
- d. 約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，
- e. 約 1 至約 35 莫耳 % 的 SiO_2 ，
- f. 約 0.1 至約 35 莫耳 % 的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ ，
- g. 約 0.1 至約 15 莫耳 % 的 MgO ，
- h. 其中 B_2O_3 對 SiO_2 的比值為從約 0.8 至約 4，
- i. 其中印墨的黏滯性為從約 20,000 至約 30,000 厘泊。

14. 如申請專利範圍第 1 項的電容，其中玻璃成分包含：

- a. 約 40 至約 60 莫耳 % 的 ZnO ，
- b. 約 20 至約 30 莫耳 % 的 B_2O_3 ，
- c. 約 0.2 至約 15 莫耳 % 的 Al_2O_3 ，
- d. 約 10 至約 25 莫耳 % 的 SiO_2 ，
- e. 約 1 至約 15 莫耳 % 的 MgO ，
- f. 其中玻璃成分不含鹼金屬氧化物，
- g. 其中 B_2O_3 對 SiO_2 的比值為從約 1.0 至約 1.8，
- h. 其中印墨的黏滯性為從約 15,000 至約 35,000 厘泊。

15. 一種用於形成導電銅通路的無鉛無鎘印墨，其中印墨含有玻璃成分和金屬成分，該玻璃成分包含：

- a. 高達約 65 莫耳 % 的 ZnO ，
- b. 約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ，

- c. 約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ,
 - d. 其中 B_2O_3 對 SiO_2 的比值為從約 0.7 至約 5 ,
 - e. 其中印墨的黏滯性為從約 15,000 至約 35,000 厘泊 , 和 ,
 - f. 其中該印墨包含從約 1 至約 22 重量 % 之該玻璃成分。
16. 如申請專利範圍第 15 項的印墨 , 其中玻璃成分更進一步地包含 :
- a. 約 0.1 至約 20 莫耳 % 的 MgO , 且 B_2O_3 對 SiO_2 的比值為從約 0.7 至約 4 , 和
 - b. 該印墨包含從約 55 至約 85 重量 % 之該金屬成分。
17. 如申請專利範圍第 15 項的印墨 , 其中玻璃成分更進一步地包含 BaO 和 CaO , 其中 $\text{BaO} + \text{CaO}$ 的總數為約 0.1 至約 40 莫耳 % 。
18. 如申請專利範圍第 15 項的印墨 , 其中玻璃成分更進一步地包含 :
- a. 約 0.1 至約 51 莫耳 % 的 SrO ,
 - b. 約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 。
19. 如申請專利範圍第 18 項的印墨 , 其中玻璃成分更進一步地包含 :
- a. 約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 Al_2O_3 ,
 - b. 約 0.1 至約 20 莫耳 % 的 CuO 。
20. 如申請專利範圍第 18 項的印墨 , 其中玻璃成分包含 :
- a. 約 45 至約 65 莫耳 % 的 ZnO ,
 - b. 約 10 至約 35 莫耳 % 的 B_2O_3 ,

- c. 約 1 至約 20 莫耳 % 的 SiO_2 ,
- d. 約 0.1 至約 20 莫耳 % 的 MgO ,
- e. 約 0.1 至約 5 莫耳 % 的 Al_2O_3 ,
- f. 其中 B_2O_3 對 SiO_2 的比值為從約 0.7 至約 2.5 。

21. 如申請專利範圍第 15 項的印墨，其中玻璃成分更進一步地包含：

- a. 約 0.1 至約 20 莫耳 % 的 $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2$, 和
- b. 約 0.1 至約 17 莫耳 % 的 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ 。

22. 一種用於製造具含有末端接之多層陶瓷片電容的方法，其中包含：

- a. 藉由交互堆疊介電材料和導電性電極材料來形成未處理的片 (green chip) ,
- b. 將未處理的片燒結，以形成多層陶瓷片電容本體，
- c. 將導電性無鉛無鎘印墨用於陶瓷片電容本體，該印墨包含玻璃成分，該玻璃成分包含：

- I . 高達約 65 莫耳 % 的 ZnO ,
- II . 約 0.1 至約 61 莫耳 % 的 B_2O_3 ,
- III . 約 0.1 至約 63 莫耳 % 的 SiO_2 ,
- IV . 其中 B_2O_3 對 SiO_2 的比值為從約 0.7 至約 5 , 和
- V . 其中印墨的黏滯性為從約 15,000 至約 35,000 厘泊；和

- d. 對片進行後燒結，以形成導電末端接。

十一、圖式：

第 1 圖

