

發明專利說明書

PD1061552

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 95144576

※申請日期： 95.12.1

※IPC 分類： H01B 1/22 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01G 4/05 (2006.01)

鎳粉末、導電糊及使用它之多層電子組件

NICKEL POWDER, CONDUCTIVE PASTE, AND MULTILAYER

ELECTRONIC COMPONENT USING SAME

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

昭榮化學工業股份有限公司(昭栄化学工業株式会社)

SHOEI CHEMICAL INC.

代表人：(中文/英文)

淺田榮一(浅田榮一)/ASADA, EIICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都新宿區西新宿2丁目1番1號

1-1, Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1.秋本裕二/AKIMOTO, YUJI

2.永島和郎/NAGASHIMA, KAZURO

3.家田秀康/IEDA, HIDENORI

國 籍：(中文/英文)

1.~3.日本/Japan

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2005/12/7 特願 2005-352925

☐ 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：

一種具有 0.05 至 1.0 μm 的平均粒子大小之鎳粉末，該鎳粉末在其表面上包括一鎳之薄氧化層，並具有 0.3 至 3.0 wt% 的氧含量及以碳對單位重量的鎳粉末之重量比例計，每 1 m^2/g 粉末的比表面積碳含量為 100 ppm 或更少。當使用該粉末作為導電糊用於形成多層電子組件的內部電極層時，它能在黏結劑移除過程之後，減少殘留之碳量，因此能獲得具有優良電特性和高可靠性之多層陶瓷電子組件，其中形成連續性優異的電極層而不會減少電子組件的強度和電特性或造成結構上缺陷。

六、英文發明摘要：

A nickel powder with a mean particle size of 0.05 to 1.0 μm , the nickel powder comprising a thin oxidized layer of nickel on a surface thereof and having an oxygen content of 0.3 to 3.0 wt.% and a carbon content of 100 ppm or less per specific surface area of 1 m^2/g of the powder, in a weight proportion of carbon to the nickel powder of unit weight. When the powder is used for a conductive paste for forming inner electrode layers of a multilayer electronic component, it enables the decrease in the residual carbon amount after a binder removal process, thereby making it possible to obtain a multilayer ceramic electronic component with excellent electric characteristics and high reliability in which electrode layers excelling in continuity are formed without decreasing the strength and electric characteristics of the electronic component or creating structural defects.

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】

本發明係關於鎳粉末，特別適合於形成多層陶瓷電子組件中之電極，例如多層電容器、多層感應器和多層致動器，係關於包含鎳粉末之導電糊，及使用它之多層陶瓷電子組件。

【先前技術】

多層陶瓷電子組件(下文中亦稱為"多層電子組件")通常以如下方式予以製造。將一種陶瓷起始材料粉末例如介電、磁性、或壓電粉末分散入樹脂黏結劑中並模製成片狀而獲得未加工陶瓷片(下文中稱為"陶瓷片")。將內部電極之導電糊根據預定之式樣印刷在陶瓷片上，並予以乾燥來移除溶劑而形成內部電極之乾膜；該導電糊係由分散包括作為主成分之導電粉末，及視需要，一種陶瓷粉末等之無機粉末在包括樹脂黏結劑和溶劑之媒液中予以製備。將經如此獲得之各自具有內部電極之乾膜的複數個陶瓷片，層合並加壓而獲得未經燒製之積層板，其中內部電極的陶瓷片和糊層係交替層壓。將積層板切成預定之形狀，然後使其經黏結劑移除程序，在其中將黏結劑燃燒並散逸，及在高溫下燒製，由此同時進行陶瓷層的燒結和內部電極層的形成而獲得陶瓷體。然後將終端電極熔合至該體的兩端面上而獲得多層電子組件。有時可將終端電極和未燒製之多層體共燒製。

近年來，主要使用基本金屬例如鎳和銅的粉末代替貴

金屬例如鈰和銀的粉末作為內部電極之導電糊的導電粉末。因此，為了防止在燒製期間基本金屬的氧化，通常，將積層板的燒製係在極低分壓的氧、不氧化的大氣中進行。

隨著近年來，小型化，高級多層電子組件需要之成長，已實行快速轉變來減少陶瓷層和內部電極層兩者中各層的厚度，特別是在使用鎳作用導電粉末之多層陶瓷電子組件中。其結果是開始使用較小厚度的陶瓷片，及亦開始使用具有 $1\mu\text{m}$ 或更小的粒子大小，且甚至 $0.5\mu\text{m}$ 或更小之極細鎳粉末作為內部電極之導電糊。

然而，此種極細鎳粉末容易被燒結，在電容器的燒製期間，鎳粒子被過度燒結，由於顆粒生長，空隙出現在內部電極中，而獲得不連續的薄膜，造成電阻增加和斷路。另外，電極厚度增加，對可能的薄膜厚度減少，形成限制。再者，因為燒結的起始溫度極低，且燒結係在燒製期間之較早階段開始，且亦因為由氧化還原反應予以誘發之體積膨脹和收縮，所以燒結之收縮性質不能與陶瓷層者匹配，因此造成結構缺陷例如剝層或裂紋，其導致較低的產率和可靠性。

為了解決此問題，舉例而言，專利文獻 1 揭示具有 0.1 至 $0.8\mu\text{m}$ 的平均粒子大小及 0.5 至 $5.0\text{wt}\%$ 的氧含量之鎳粉末並歷經表面氧化。此外，專利文獻 2 揭示具有在其上具有一定厚度之氧化物表面的鎳粉末，且此文獻中陳述使用此表面氧化之鎳粉末增高燒結收縮的起始溫度，且防止剝層和裂紋以及經由過度燒結所造成之電阻增加。然而，經

由本發明人所實施之研究證明：雖然例如專利文獻 1 和 2 中所述，經形成在鎳粉末表面上之氧化層對於防止結構缺陷和電阻值增加方面是有效，但是其效果有時不足。特別是，由於黏結劑移除過程中媒液成分的不完全分解，及有時顯然地遭遇電容器特性之降低、結構缺陷之發生、及可靠性減少等有關之問題。因此，在燒製期間，黏結劑移除過程中所使用之不氧化大氣例如氮大氣中，其固有地具有高催化活性的鎳粉末，充作用於分解樹脂黏結劑之催化劑，且趨向於使分解過程加速。然而，如果鎳粉末的平均粒子大小是在亞微米階的等級，特別，變成 $0.5\mu\text{m}$ 或更小，則鎳粉末本身的活性進一步增加且部分的樹脂在低於通常樹脂分解溫度之溫度時，有時爆炸性分解，甚至當使用經由專利文獻 1 和 2 中所述之方法歷經表面氧化之鎳粉末時。

如上文所述，當樹脂在不氧化大氣中在相當低溫度下開始分解時，樹脂未被完全分解且將留置未燃燒之含碳殘渣纏結在一起，舉例而言，形成石墨狀三維結構，而幾乎不可能將它散逸。其結果是，在黏結劑移除過程之後，碳依然在內部電極層中，且當將此殘留碳在其後之陶瓷燒結過程中在高溫下氧化、氣化和散逸時，它將氧拉出陶瓷層，因此降低陶瓷體的強度且亦使電特性劣化例如靜電容和絕緣電阻。再者，殘留碳導致鎳粉末的熔化至較低溫度邊，因此，造成過度燒結並使電極的連續性劣化。另外，由於樹脂的爆炸性分解，有時在主體中結構缺陷例如裂紋

，且降低電子組件的性質和可靠性。因此，雖然當氧化層存在在鎳粉末表面上時，使鎳粉末的催化活性略微減低，如專利文獻 1 及 2 中所述，但是不能完全抑制經由在低溫時樹脂的上述分解所造成之殘留碳量之增加及結構缺陷發生。

專利文獻 1：日本專利公告第 10-106351A。

專利文獻 2：日本專利公告第 2000-45001A。

【發明內容】

本發明的目的是解決上述之各種問題且提供儘管其尺寸極小而具有低活性之鎳粉末，以及當被使用於形成內部電極時，能減少在黏結劑移除過程之後殘留碳的數量，因此可減少電極的薄膜厚度不會造成電子組件的強度或電特性之降解或產生結構缺陷。尚有另外目的是提供包含鎳粉末之導電糊及經由使用該糊，進一步獲得具有高可靠性和優良電特性之多層電子組件。

經由本發明發明人所實施之廣泛研究的結果證明：自鎳起始材料或製造過程所引入，之係不可避免雜質之碳通常存在在具有前述氧化表面層之鎳粉末的內部或其表面上，或碳經由表面處理有時被引入，而因此所引入之碳大為影響鎳粉末表面上之氧化層。本發明係基於此項發現而創作。

因此，本發明具有下列特徵：

(1) 一種鎳粉末，其具有 0.05 至 1.0 μm 的平均粒子大小，該鎳粉末在其表面上包括鎳的薄氧化層並具有 0.3 至

3.0wt%氧含量及以碳對單位重量的鎳粉末之重量比計，每 $1\text{m}^2/\text{g}$ 粉末的比表面積，碳含量為 100ppm 或更少。

(2) 根據上述(1)之鎳粉末，其中以對單位重量的鎳粉末之重量比計，每 $1\text{m}^2/\text{g}$ 粉末的比表面積，碳含量為 80ppm 或更少。

(3) 根據上述(1)或(2)之鎳粉末，其中該粉末另外包括硫，而以對單位重量的鎳粉末之重量比計，每 $1\text{m}^2/\text{g}$ 粉末的比表面積，其含量是 30 至 500ppm。

(4) 根據上述(1)至(3)的任一項之鎳粉末，其中在經由 X 射線光電子光譜學(XPS)所實施之鎳粉末表面層的鎳之化學鍵結狀態分析中，由鎳與羥基間之結合狀態所造成之尖峰對所有 Ni 2p 光譜尖峰的表面比，是 60%或更少。

(5) 一種導電糊包括上述(1)至(4)中任一項之鎳粉末、樹脂黏結劑、和溶劑。

(6) 一種多層陶瓷電子組件，其中內部電極係由使用根據上述(5)之導電糊予以形成。

依照本發明，經由控制碳的含量至特定數量或低於具有特定數量的氧化表面層之鎳粉末中者，可大為減少在黏結劑移除過程之後殘留碳的數量，且可防止性質的降解或裂紋之發生，甚至是使用具有 0.05 至 $1.0\mu\text{m}$ 的平均粒子大小之極細粉末，特別是具有 $0.5\mu\text{m}$ 或更小之平均粒子大小。殘留碳數量之減少顯然是由於降低鎳的催化活性及抑制在低溫時樹脂的分解，其由鎳粉末的氧化之表面層的改良連續性和穩定性而產生。因此，可獲得具有電極薄膜的優

良連續性、無結構缺陷、及優良電性質和強度之多層陶瓷電子組件。再者，即使在具有薄陶瓷層和薄內部電極層之高級多層物件的情況中可獲得極為可靠之多層陶瓷電子組件。

特別，當依照本發明之鎳粉末另外含有特定數量的硫時，鎳的活性可能一步被降低，且因為實際上，在燒製之後，無硫成分留下，所以顯示優良性質改進效果。

再者，經由控制結合至鎳粉末表面之羥基的數量，可進一步防止在低溫時樹脂不欲之分解的發生並可防止性質的降解和裂紋之發生。

而且，多層陶瓷電子成分，其中之內部電極係由使用該導電糊所形成，係無結構缺陷且具有優良電性質及高可靠性。

【實施方式】

依照本發明之鎳粉末中，將鎳的薄氧化層形成在表面上，及以對鎳粉末之比計包含在粉末中之氧的總量，必須是 0.3 至 3.0 wt%。如果氧的數量少於 0.3 wt%，氧化層的厚度減少且不能將表面均勻覆蓋。其結果是，減少了降低鎳的活性之效果。再者，如果氧的數量超過 3.0 wt%，在還原大氣中之燒製期間，經由減少氧化鎳所造成之氣體的產生和體積改變增加，且不能獲得稠密電極薄膜。在同時，引起多層電子組件的裂紋和剝層。以 0.5 至 2.0 wt% 的範圍為特佳。本發明中，鎳粉末中之氧的數量係由在還原大氣中加熱所產生之燃燒重量損耗予以表示(下文中簡稱為"燃

燒損耗")，其係以當將粉末在由含有 4% H_2 之 N_2 大氣所組成之還原大氣中自室溫加熱至 $900^{\circ}C$ 時之重量變更百分比予以量計。經由此方法所量計之燃燒損耗基本上包括包含在鎳粉末中及經由加熱所揮發之所有成分，但是因為依照本發明之鎳粉末中，除去氧以外之揮發性成分，例如碳和硫的含量，經由與氧的數量者比較，是極小，所以鎳粉末中之氧的數量大致可經由燃燒損耗表示。

如果鎳粉末的平均粒子大小是小於 $0.05\mu m$ ，則活性變得太高，且不能抑制在低溫時或在低溫時燒結鎳粉末時樹脂的分解。再者，當製造導電糊時，必須使用大量的有機成分例如溶劑和分散劑來分散鎳粉末成為糊且獲得充分黏度特性。其結果是，難以獲得稠密電極乾膜。再者，為了減少內部電極的厚度來符合與小型化有關及增加多層電子組件中層積之層數的要求，鎳粉末的平均粒子大小必須是 $1.0\mu m$ 或更小。特別，為了形成高密度和平滑度的薄內部電極層，其較佳者為使用具有良好分散性之極細粉末，其具有 0.1 至 $0.5\mu m$ 的平均粒子大小及 1.5 至 $6.0m^2/g$ 的比表面積。依照本發明，使用具有 $0.3\mu m$ 或更小的平均粒子大小之粉末，其具有非常高活性，顯示顯著的效果。再者，依照本發明，除非在其他情況下具體說明，粉末的平均粒子大小代表自經由 BET 方法所測得之比表面積所計算之粒子大小。

<碳的含量>

本發明之特徵為：將具有氧化表面層之此種鎳粉末中

碳的含量控制至極低程度。

日本專利公告第 2001-284161A 中揭示如果將碳以 0.02 至 15wt% 容納在具有 $1.0\mu\text{m}$ 或更小的平均粒子大小之細鎳粉末中，能防止電極中之不連續性及薄膜厚度增加且有效地延遲燒結。然而，當使用此種細鎳粉末在先前技藝中時，被認為將碳引入鎳粉末中產生抑制不連續性和電極中薄膜厚度增加的效果。然而，經由本發明發明人所實施之研究建議：當將氧化層以一定數量形成在鎳粒子的表面上，具有目的是降低催化活性及提高燒結開始溫度時，如果碳存在鎳粉末內部，或在其表面上，幾乎不可能獲得稠密連續之氧化層。再者，假設在燒製期間在相當低溫度時，碳還原了鎳的氧化表面層，且部分地顯露鎳金屬的活性表面，因此不可能獲得原來論題之效果，亦即，抑制燒結和防止在低溫時樹脂的分解。

研究用於控制碳含量至極低值之方法的結果顯示控制具有上文所述之特定粒子大小，和氧化表面層之鎳粉末中之碳含量至特定數量至以碳成分對單位重量的鎳粉末的重量比(以碳原子所計算)計，每 $1\text{m}^2/\text{g}$ 粉末的比表面積是 100 ppm 或更少，可抑制在低溫時樹脂的分解、經由自此分解所產生之殘留碳數量增加所造成之電容器特性的降解、及結構缺陷之發生。為此，明顯原因即，在鎳粒子的表面上維持具有良好穩定性之連續和稠密氧化層至少直至該溫度為止，該溫度係樹脂在燒製過程的低溫階段時被分解所達到之溫度。特別，為了可獲得極佳效果，其特佳者為碳的

含量是每 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面積，80ppm 或更少。對於碳數量之下限未加以限制。且此數量愈低，獲得之結果愈好。然而，因為碳本來係以不可避免雜質被容納，所以技術上難以完全地移除碳，且亦致力於成本限制。再者，自效果的觀點，在將碳的數量減少至一定程度以後，所產生之效果幾乎相同且不能獲得附加之實質效果。因此之故，且亦連同前述之成本考慮，事實上，其較佳者為碳的數量是每 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面積，約 30ppm 至 80ppm。

如依照本發明所述及之碳的數量是存在在鎳粉末內部及在其表面上之所有碳的總計，且舉例而言可經由商業上碳-碳分析儀予以量計。包含在鎳粉末中之碳包括自鎳起始材料和製造過程以不可避免雜質所包括之碳及亦經由對於鎳粉末所實施之有機系統表面處理所引入之碳。當使用鎳粉末在導電糊中時，主要實施此表面處理來增加鎳粉末在有機媒液中的分散性。實際上，在大多數的使用有機表面處理劑之處理方法中，以增加分散性係有效，該處理劑被強力黏附至鎳粉末表面上。因此，相似於被包含在鎳粉末中之碳，此劑不利地影響氧化之表面層。

再者，依照本發明，該比表面積是經由 BET 方法所量計之比表面積。再者，措辭“每 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 的粉末之比表面積，100ppm 或更少”意指如果將鎳粉末的比表面積採取為 $a\text{ m}^2/\text{g}$ ，因此，基於鎳粉末的重量，碳含量是 $(a \times 100)\text{ ppm}$ ，即，基於 1 m^2 的鎳粉末之表面面積，碳含量是 $100 \times 10^{-6}\text{ g}$ 或更少。

<硫的含量>

依照本發明，如果將受控制數量的硫成分包含在鎳粉末中，顯示甚至更佳效果。硫明顯地發生作用因而降低鎳粉末的催化活性。其最適含量係由鎳粉末的表面面積予以測定而是以對於單位重量的鎳粉末之重量比（以硫原子予以計算）計，每 $1\text{m}^2/\text{g}$ 粉末的比表面積，30 至 500ppm。如果硫的含量少於 30ppm，添加硫的效果不被顯示。如果硫的含量超過 500ppm，則在燒製之後，硫繼續存在於多層組件中而趨向於降解各種性質。再者，如果在燒製多層組件期間，將大量的硫成分揮發，導致燒製爐之污染相關之問題。特佳之範圍是 80 至 400ppm。相似於碳的數量、硫的數量係由商業上之碳-硫分析儀或類似者予以量測。

<羥基>

依照本發明，其較佳者為：結合至鎳粉末表面之羥基的數量係儘可能的低。當將大量的羥基結合至鎳粉末的表面上時，樹脂將比在相當低溫度時之燒製的較早階段更加地劇烈。再者，如果鎳粉末表面上之氫氧化物的數量高，鎳粉末在有機媒液中之分散性趨向於減小。因此，控制表面上之羥基的數量，以使在經由 X 射線光電子光譜學 (XPS) 所實施之鎳粉末表面層之鎳的化學鍵結狀態的分析狀態中，於鎳與羥基間之結合狀態所造成之尖峰對所有 Ni 2p 光譜尖峰的表面比是 60% 或更小，可抑制在低溫時樹脂的分解及可靠地防止性質的降解或裂紋之發生。

<製造方法>

可使用濕還原方法、熱分解鎳化合物之方法、基於在氣相中還原鎳化合物之化學蒸汽沉積方法(CVD)、及基於冷卻鎳蒸氣之物理蒸汽沉積方法(PVD)作為用於製造依照本發明之鎳粉末之方法。特別是，日本經審查專利公告第 63-31522B 中所述之噴霧熱解方法、日本專利公告第 2002-20809A 和 2004-99992A 中所述之方法，經由此方法將熱可分解之金屬化合物粉末連同載體氣體供應入反應容器中並在將此化合物分散入氣相中之狀態時，進行熱分解，或 PVD 方法，藉此經由加熱金屬而產生金屬蒸汽，且金屬粉末經由冷卻和冷凝蒸汽予以產生為較佳，因為此等方法能獲得具有高晶度和極高分散性之超細鎳粉末。

為了以此等方法形成氧化之表面層，舉例而言，將所產生之鎳粉末在氧化大氣中加熱，同時防止粒子之聚集，因此造成規定程度的表面氧化。更具體地說，經由在 200℃ 或更低之溫度時，將鎳粉末在空氣中加熱歷約 1 至 10 小時可達到適當量的氧化不會造成強的聚集。再者，上述之 CVD 方法、PVD 方法、噴霧熱解方法、或在氣相中將金屬化合物粉末熱分解的方法係較佳，因為可在鎳粉末上形成均勻氧化層，不會造成粉末的聚集，係經由將粉末與一種氧化之氣體例如空氣相混合，於此情況下，反應器內部所產生之鎳粉末係有效地分散在氣相中。此情況中，可調節所產生粉末的表面氧化之數量，舉例而言，經由所產生之粒子達到與氧化氣體接觸時之溫度予以調節。

可將表面氧化處理與用於減少碳含量之下述處理或添

加硫之處理分開實施或同時實施。然而，如果氧化處理係在碳量減少處理之前予以實施，在移除碳時，鎳粉末的表面上之氧化層被減少，因而造成粒子的聚集。因此，其較佳者為，在移除碳以後，實施氧化處理或與它同時實施。

關於經由上述各種方法可獲得之鎳粉末，舉例而言，經由濕還原方法或在氣相中還原羰基鎳的方法所獲得之鎳粉末通常含有相當大量的碳作為雜質。使用 CVD 方法、PVD 方法、噴霧熱解方法、和將金屬化合物粉末在氣相中熱分解之方法，碳的殘留數量是相當低，但是該粉末仍然含有之碳數量大於本發明所規定之範圍。再者，碳的數量係基於起始材料或設備而變更。

關於用於減少鎳粉末中之碳含量至經由本發明所規定之範圍的方法，未加以特定限制。舉例而言，可採用一種方法，通過此方法，經由在 100 至 200℃ 之溫度時在空氣中，將鎳粉末熱處理，能將碳成分燃燒並移除，或經由使用蒸汽，使碳成分分解並移除。舉例而言，在日本專利公告第 2002-20809A 中所敘述之在氣相中熱分解金屬化合物粉末的方法，使用含碳之羧酸鎳粉末作為起始材料時經由將蒸汽或氧引入反應容器的加熱區域或冷卻區中，可將碳成分燃燒並移除。充分數量的蒸汽與碳成分起反應，有效地減少依然存在所產生之粉末中之碳數量，且包含在粉末中之碳的數量可經由改變所供應之蒸氣數量予以控制。如果供應過量蒸氣，則存在在所產生之粉末表面上之羥基數量趨向於增加。

關於用於引入控制數量的硫成分之方法，並無特定限制。舉例而言，將鎳粉末與硫粉末混合並將混合物在一密封容器中加熱之方法，或使含硫之氣體例如硫化氫氣體或亞硫酸氣體流經並與鎳粉末起反應之方法。再者，在 CVD 方法、PVD 方法、噴霧熱解方法、和用於將金屬化合物粉末在氣相中熱分解之方法中，添加硫化氫氣體、亞硫酸氣體、硫醇型有機硫化合物氣體、或類似者至反應區，能獲得含硫之鎳粉末。該等氣體在反應區中分解，且將所產生之硫成分差不多定量地引入鎳粉末中。因此，粉末中之硫的數量可經由變更所供應之氣體的量予以控制。再者，關於噴霧熱解方法係將可分解之硫化合物例如硫酸、硫代硫酸等溶入起始材料溶液中，因此，當形成鎳粉末時，同時能引入預定數量的硫。

<導電糊>

依照本發明之導電糊包括鎳粉末作為導電之粉末並使此粉末分散入包含樹脂黏結劑和溶劑之媒液中。

關於樹脂黏結劑，未施加特定限制，且可使用通常已被使用於導電糊中之黏結劑。此類黏結劑的實例包括纖維素樹脂（例如，乙基纖維素、羥乙基纖維素等）、丙烯酸系樹脂、甲基丙烯酸系樹脂、丁縮醛樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、和松香。關於樹脂黏結劑的配合數量未施加特定限制。通常，此數量是每 100 重量份的導電粉末，約 1 至 15 重量份。

關於溶劑，未施加特定限制，其條件為它可：溶解上述之樹脂黏結劑，且可將通常已被使用於內部電極之糊中之溶劑適當地選擇和摻合。舉例而言，可使用有機溶劑例如醇類、醚類、酯類和羥類、水、或其混合物。關於溶劑的數量，未施加特定限制，且可使用其通常數量。此數量係根據導電粉末的性質、樹脂的型式及施加方法予以適當選擇。通常，溶劑係以每 100 重量份的導電粉末約 40 至 150 重量份的數量被使用。

除去上述之各成分以外，依照本發明之導電糊可含有通常所使用之其他成分。因此，無機粉末例如具有與包含在陶瓷片中之陶瓷者相同或接近之組成的陶瓷、玻璃、金屬氧化物例如，礬土、矽石、氧化銅、氧化鎂和氧化鈦，及微晶高嶺石、有機-金屬化合物、塑化劑、分散劑和界面活性劑可根據目標予以適當配合。

依照本發明之導電糊可經由通常方法予以製造，即經由將鎳粉末和其他附加的成分連同樹脂黏結劑和溶劑相混合並捏揉，因此均勻分散鎳粉末。依照本發明之導電糊不限於糊形式，且可能係塗料或油墨的形式。可使用如此所獲得之導電糊用於形成多層陶瓷電子組件的內部電極，特別是多層電容器、多層感應器、多層致動器等等。亦，可使用該導電糊用於形成陶瓷電子組件或厚導體電路的終端電極。

<多層陶瓷電子組件>

多層陶瓷電子組件係經由所熟知方法，通常使用依照

本發明之導電糊用於形成內部電極予以製造。用於製造多層陶瓷電容器之方法將經由實例予以敘述如下。

首先，將介電陶瓷起始材料粉末分散於樹脂黏結劑中，將分散體經由刮刀方法等形成為片狀，並製造陶瓷片。通常，可使用粉末，其中包括鈦酸鋇、鋳酸鋇、和鋳酸鋇鈣的鈣鈦礦型氧化物作為主成分，或可使用經由以其他金屬元件代替構成此等氧化物之某些金屬元件所獲得之化合物作為介電陶瓷起始材料粉末。如果必須，可將用於調節電容器特性之各種添加劑與那些起始材料粉末混合。將依照本發明之導電糊塗覆在經由使用通常方法例如絲網印製所獲得之陶瓷片上，並加以乾燥來移除溶劑而形成預定式樣的內部電極糊之乾膜。將已形成在其上之內部電極糊的乾膜之預定數目的陶瓷片堆疊，並在壓力下層壓而製成未經燒製之多層體。將多層體切成預定之形狀，在約 250 至 350℃ 的溫度時在惰性氣體大氣中或含有少量的氧之惰性氣體大氣中予以處理來移除黏結劑，因此使媒液成分分解並散逸。然後將多層體在約 1100 至 1350℃ 之高溫時在不氧化之大氣中燒製來燒結介電層和電極層，及如果必須，進一步實施再氧化處理而獲得多層陶瓷電容器體。其後，將終端電極經由燒製在多層陶瓷電容器體的兩端面上而形成。終端電極亦可經由施加導電糊至經由切割未經燒製之多層體所獲得之晶片的兩端面上，然後與多層體共燒製予以形成。

本發明將根據其實例予以更詳細敘述如下，但是本發

明不限於該等實例。

實例

將具有約 $100\mu\text{m}$ 的平均粒子大小之醋酸鎳四水合物的粉末以 500g/hr 的供應速率供應至噴射磨機並予以粉碎，及以 200L/min 的流速使用氮氣來分散。將分散氣流引入位於在 1550°C 溫度時加熱之電爐內部之反應管中，將醋酸鎳四水合物加熱並分解而產生鎳粉末。包含在粉末中之碳的數量在此過程中被減少，係經由自用於引導分散氣流動入反應管中之該通路的附近供應蒸氣。包含在粉末中之碳的數量經由所供應之蒸氣數量予以控制。再者，將具有與反應管相同直徑之冷卻管連接至反應管的出口通路側，在冷卻管中在氣體的流動方向設置用於引導空氣之複數個引導管，並經由根據引入空氣之位置，改變所產生之粒子達到與空氣接觸時之溫度予以控制所產生之粉末的表面氧化數量。當引進硫時(樣品編號 11 至 14)，以與蒸氣之相同方式，將硫化氫氣體自用於引導分散氣流動至反應管之通路的附近分開地供應。經由所供應之硫化氫氣體的數量控制被引入粉末中之硫的數量。所產生之粉末使用袋濾器予以回收。

將樣品編號 1 至 15 的鎳粉末(樣品編號 3、4、8、10 是本發明的範圍)以外在掃描電子顯微鏡(SEM)下觀察，證實在所有條件下，形成球形粒子。再者，亦經由在掃描透射電子顯微鏡(STEM)之觀察證實氧化層的形成在粒子表面上。

對於各鎳粉末研究比表面積、平均粒子大小、氧含量(燃燒損耗)、碳含量、硫含量、及表面羥基的比例。結果示於表 1 中。比表面積係由 BET 方法予以量計。平均粒子大小是自比表面積所計算之粒子大小。燃燒損耗以重量變異比(%)予以表示，其操作是經由稱量約 2 克的粉末在礬土舟皿中，在含 4% H_2 之 N_2 大氣中自室溫加熱至 $900^{\circ}C$ ，冷卻至室溫，並量計重量的變更。碳含量和硫含量使用碳-硫分析儀(由 Horiba 有限公司所造，EMIA-320V)予以量計。關於表面羥基的比例，經由 XPS(由 KRATOS 分析有限公司造，ESCA-3400)量計粉末表面的 Ni 2p 光譜。將此光譜去回旋峰，並檢驗鎳與羥基的結合所造成之峰面積相對於 Ni 2p 光譜中總峰面積的比例。

將總數為 100 重量份的樣品編號 1 至 15 的鎳粉末、作為樹脂黏結劑之 5 重量份的乙基纖維素、及 95 重量份的二氫萘品醇經由使用三輥磨機予以混合並捏揉而製成導電糊。如此獲得之各導電糊的黏結劑移除特性評估予以實施如下。將導電糊施加至 PET 薄膜上，獲得 $250\mu m$ 的薄膜厚度並在 $150^{\circ}C$ 時乾燥來移除溶劑成分。將已乾燥之薄膜在氮氣大氣中以 $20^{\circ}C/min$ 的溫度上升速率加熱至 $500^{\circ}C$ ，及經由實施熱重量量測評估樹脂的分解起始溫度。殘留碳數量相對於在氮氣大氣中在 $300^{\circ}C$ 時熱處理已乾燥薄膜歷 3 小時所獲得之樣品予以量測。結果示於表 1 中。

表 1

樣品 編號	比表面積 (m ² /g)	平均粒子 大小 (μm)	燃燒損耗 (%)	粉末中之 碳含量 (ppm)	每比表面 積之碳含 量 1 m ² /g (ppm)	粉末中之 硫含量 (ppm)	每比表面 積之硫含 量 1 m ² /g (ppm)	表面羥基 之比例 (%)	樹脂的 分解起始 溫度 (°C)	碳的 殘留量 (%)	電極之 連續性 (%)
1	3.3	0.20	1.4	230	70	<20	<6	51	330	0.65	88
2	3.2	0.21	1.5	270	84	<20	<6	52	330	0.72	86
3*	3.2	0.21	1.4	360	113	<20	<6	49	300	0.91	78
4*	3.2	0.21	1.4	510	159	<20	<6	50	290	1.1	72
5	3.5	0.19	0.8	210	60	<20	<6	52	320	0.71	85
6	3.4	0.20	0.5	250	74	<20	<6	55	320	0.79	84
7	3.4	0.20	0.3	270	79	<20	<6	56	310	0.85	81
8*	3.3	0.20	0.2	250	76	<20	<6	55	290	1.0	74
9	3.4	0.20	1.9	240	71	<20	<6	52	330	0.63	85
10*	3.4	0.20	3.5	220	65	<20	<6	52	330	0.62	69
11	3.4	0.20	1.5	210	62	1600	471	50	350	0.41	92
12	3.3	0.20	1.4	250	76	810	245	51	340	0.47	91
13	3.1	0.22	1.3	210	68	580	187	55	340	0.57	88
14	3.3	0.20	1.6	220	67	120	36	51	330	0.63	88
15	3.3	0.20	1.7	200	61	<20	<6	65	310	0.83	81

*本發明的範圍以外

比較表 1 的樣品編號 1 至 4 顯示：當比表面積和氧含量是相同或差不多相同時，碳含量愈高，導電糊中樹脂的分解起始溫度愈低、及在熱處理以後殘留碳數量愈大。再者，樣品編號 1 與樣品編號 5 至 10 的比較顯示：如果氧含量低，分解起始溫度下降且殘留碳數量增加。反之，當氧含量係高於一定級位時，關於分解起始溫度，實際上，無改變發生。樣品編號 11 至 14 的比較顯示：如果包含硫，使分解起始溫度上昇，且殘留碳數量減少。關於樣品編號 15 所獲得之結果指示：如果表面羥基的數量大，分解起始溫度趨向於降低且殘留碳數量趨向於增加。

然後將導電糊根據預定之式樣印刷在未加工鈦酸鋇陶瓷片上並予以乾燥而形成充作內部電極之導電糊的乾膜。將具有導電糊的乾膜之未加工片堆疊而獲得 30 介電有效層，予以壓在一起，然後切成預定尺寸而獲得未燒製之多層電容器晶片。使未經燒製之晶片歷經在氮氣大氣中在 300℃ 溫度時之黏結劑移除處理歷 12 小時，然後在包含含有氫之氮氣的弱還原大氣中在 1250℃ 的尖峰溫度時燒製歷 2 小時，然後多層陶瓷電容器體經由在弱氧化大氣中在 1000℃ 溫度下實施再氧化處理歷 1 小時予以製成。

將如此獲得之各樣品之五個多層陶瓷電容器體沿著垂直於內部電極之平面切割並將電極的連續性經由觀察截面進行檢驗。結果示於表 1 中。將電極的連續性測定如下。基於電容器截面的照片，將一條中心線劃在自其中所選擇之 10 層的電極中，並將經由自全長減去切斷部分所獲得之

長度的比以百分比計算。百分比數字愈高，連續性愈佳。

與電極的連續性有關之評估結果顯示：隨著殘留碳數量之減少，連續性趨向於增加。再者，甚至當殘留碳數量小時，當氧含量太高時(樣品編號 10)，電極的連續性減退，且當表面羥基的比為高時(樣品編號 15)，電極的連續性趨向於減退。

【圖式簡單說明】

無

第 095144576 號「鎳粉末、導電糊及使用它之多層電子組件」
專利案

(2011 年 9 月 2 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種鎳粉末，其具有 0.05 至 $1.0\mu\text{m}$ 的平均粒子大小，該鎳粉末在其表面上包括一鎳之薄氧化層，並具有 0.3 至 $3.0\text{wt}\%$ 的氧含量，及以碳對單位重量的鎳粉末之重量比例計，粉末的每比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 之碳含量為 100ppm 或更少，且以對單位重量的鎳粉末之重量比例計，粉末的每比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 之硫含量為 30 至 500ppm 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之鎳粉末，其中在經由 X 射線光電子光譜學 (XPS) 所實施之鎳粉末表面層之鎳的化學鍵結狀態的分析狀態中，由於鎳和羥基的結合狀態所形成之尖峰對所有 Ni 2p 光譜尖峰的表面比例是 60% 或更小。
3. 一種鎳粉末，其具有 0.05 至 $1.0\mu\text{m}$ 的平均粒子大小，該鎳粉末在其表面上包括一鎳之薄氧化層，並具有 0.3 至 $3.0\text{wt}\%$ 的氧含量，及以碳對單位重量的鎳粉末之重量比例計粉末的每比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 之碳含量為 100ppm 或更少，且在經由 X 射線光電子光譜學 (XPS) 所實施之鎳粉末表面層之鎳的化學鍵結狀態的分析狀態中，由於鎳和羥基的結合狀態所形成之尖峰對所有 Ni 2p 光譜尖峰的表面比例是 60% 或更小。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之鎳粉末，其中以碳對單位重量的鎳粉末之重量比例計，粉末的每比表面

積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 之碳含量為 80ppm 或更少。

5. 一種導電糊，其包括如申請專利範圍第 1 項之鎳粉末、樹脂黏結劑和溶劑。

6. 一種多層陶瓷電子組件，其中內部電極係由使用如申請專利範圍第 5 項之導電糊予以形成。