

發明專利說明書 200417531

(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： 92-136246
※申請日期： 92-12-19 ※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於多層陶瓷電容器之終端電極組合物

TERMINAL ELECTRODE COMPOSITIONS FOR MULTILAYER
CERAMIC CAPACITORS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.松野 久

MATSUNO, HISASHI

2.曾雌 浩之

SOSHI, HIROYUKI

住居所地址：(中文/英文)

1.日本國栃木縣宇都宮市西 1-3-17

1-3-17 NISHI, UTSUNOMIYA-SHI, TOCHIGI, JAPAN

2.日本國栃木縣宇都宮市清原台 6-21-5

6-21-5 KIYOHARADAI, UTSUNOMIYA-SHI, TOCHIGI, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1.2.均日本 JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2003年01月24日；60/442,200

2.美國；2003年09月25日；10/670,669

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2003年01月24日；60/442,200

2.美國；2003年09月25日；10/670,669

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於多層陶瓷電容器之終端電極組合物。明確而言，本發明係關於用於多層陶瓷電容器之終端電極組合物，該組合物包含賤金屬粉、玻璃燒料及金屬氧化物並可在低溫下於氮氣壓內燒製。

【先前技術】

由賤金屬如銅或鎳與分散於有機黏合劑內之無機黏合劑組成之導電性膏狀物被廣泛用作多層陶瓷電容器之終端電極材料。此等導電性膏狀物必須在燒製後導電，亦需要在燒製處理前後具有對電容器組合體良好黏結性。例如，美國專利3,922,387號揭示一種包含貴金屬與氧化鎳加入以改良黏結性之組合物。

過去若干年隨著使用高密度表面安裝技術之成長引起許多相關問題。例如，需要800至900℃之相當高溫來燒製目前導電性膏狀物。當電容器上之終端電極由上述溫度範圍內之燒製形成時，此法在電容器內產生大的內部應力，因為膏狀物內之金屬組份擴散至電容器之內電極、在終端電極與電容器組合體(如陶瓷)間之接口之燒結收縮及膏狀物內之無機黏合劑成分擴散過電容器組合體。此結果造成問題，例如，由於在基片電容器焊接電路板或焊接修護期間發生之迅速溫度變化電容器組合體內之裂紋形成，及當基材彎曲時由於彎曲力之外部應用電容器內之裂紋形成。

須知，因為導電性膏狀物用於終端電極時具有相當高燒

製溫度，所以在焊接及相關過程時其具有低耐熱震性。此外，其亦對其上安裝有基片電容器之電路板之扭曲或彎曲具有不適當強度(即，撓性強度)。因此，由於在燒製期間電容器組合體內之內部應力，容易引起裂紋，其造成可靠性降低。當導電性膏狀物在相當低溫650至780℃下燒製時，撓性強度改良，但密度卻不適當，基片電容器之其他特性下降，以致無法達成良好可靠性。

因此，本發明之目的為提供新穎組合物，當燒製於相當低溫範圍700至770℃時，其可形成符合用於多層陶瓷電容器各種所欲特性，並具有高機械強度及良好可靠性如耐熱衝擊性之終端電極。

此外，金屬氧化物於本發明組合物內之存在可在低燒製溫度700至770℃下獲得具有適當密度之燒結膜。另外，燒結膜之密度在燒製溫度700至770℃範圍內不會改變太大，藉此確保寬加工視窗。

【發明內容】

頃發現藉包含特定金屬氧化物於導電性膏狀物內，可在相當低燒製溫度下形成具有高密度與高可靠性之終端電極。因此，本發明提供用於多層電容器之終端電極組合物，該組合物含有高達10重量%金屬氧化物於膏狀物組合物內。

包含於組合物內之金屬氧化物至少一種選自 SnO_2 粉、 V_2O_5 粉及 MoO_3 粉之群，較佳為細分的粉。平均粒子大小為0.01至5 μm 。

金屬氧化物含量為約0.1至10重量%，較佳為0.1至8.0重量

%，其內所含之所有範圍皆以全部膏狀物組合物計。在0.1重量%以下，所欲功效受到限制。另一方面，超過10重量%時，燒製膜之電阻率引起升高等效串聯電阻。等效串聯電阻意指當實際電路由視裡被動元件包括電阻器、電容及阻抗之組合大約與等效地取代時之全部電阻。

使用上述金屬化合物於本發明中可促進在溫度約700°C下之燒結並抑制在溫度約770°C下之快速燒結。因此，具有適當稠度之終端電極在燒至溫度範圍為700至770°C內達成。

賤金屬粒子係選自銅粉、鎳粉、銅-鎳合金粉或其混合物。以銅粉較佳。選自球狀或中間形狀並具有平均粒子大小為0.3至30 μm 之銅粉粒子、具有粒子大小為0.1至30 μm 之片狀銅粒子及其混合物特佳。太大的賤金屬粒子危及自其產生之終端電極之密度。另一方面，若粒子大小太小時，分散性不同於有機黏合劑者，引起流變性方面之改變而難以達成理想塗佈形狀。

賤金屬粒子在膏狀物內之含量為45.0至85重量%。在此範圍以下，無法獲得稠密燒結膜，而在此範圍以上，則無法達成所欲膏狀物黏度。

用作本發明無機黏合劑之玻璃燒料之特定組合物並不重要，較佳玻璃為不具有鉛、鎘及鉍，由於最近環保意識抬頭。最佳燒料為含有鹼土金屬氧化物之硼矽酸鹽玻璃。玻璃燒料之軟化點與燒製溫度關係密切。軟化點太高會抑制燒結，而軟化點太低則會促進燒結。為了保持組合物不會遭受過度燒結而達到適當程度密度，玻璃軟化點最好設定

在 500 至 650°C 範圍內。

組合物以總組合物計具有玻璃燒料含量為約 5 重量%，較佳為 8 至 12 重量%。當玻璃燒料在燒製溫度為 700 至 770°C 下加入太少時，無法獲得具有充分密度以作為電鍍溶液障壁物之燒結膜且對電容器組合體之黏結性不適當。另一方面，加入太多玻璃燒料造成玻璃成分升至燒製膜之表面，大大危及電鍍黏結性。玻璃燒料最好為具有粒子大小為 0.5 至 20 μm ，尤其是 1 至 10 μm 之細分粉。粒子大小太大導致低密度，而粒子大小太小則導致分散性，其不同於有機黏合劑者，改變流變性而很難達成理想塗佈形狀。

在實施本發明中，上述金屬氧化物粒子、賤金屬粒子及無機黏合劑分散於有機介質內以形成膏狀物組合物，其膏狀物塗佈在多層陶瓷電容器之終端電極形成位置上並在溫度為 700 至 770°C 下燒製以形成終端電極。然後，鎳或焊接電鍍作為焊接表面施加至燒製後之終端電極，藉此產生完工終端電極。

用於導電膏狀物組合物內之有機介質為在燒製溫度下完全燃燒而不會在燒製膜內留下任何不完全燃燒材料之有機介質。有機介質通常加入之量為，以膏狀物組合物之重量計，10 至 35 重量%，較佳為 15 至 30 重量%。廣泛不同之惰性液體可用作有機介質。有機介質必須為固體可具有適當程度穩定性分散於其中者。介質之流變性必須使其提供良好塗敷性至組合物。該特性包括：固體具有適當程度穩定性之分散、組合物之良好塗敷、適當黏度、觸變性、基材與固

體之適當可濕性、良好乾燥速率、良好燒製性及足以抗拒粗糙處理之乾燥膜強度。有機介質為此技藝傳統者且通常為聚合物樹脂於溶劑內之溶液。此目的最常用樹脂為乙基纖維素。其他樹脂與聚合物之例包括乙基羥基乙基纖維素、木松香、乙基纖維素與酚樹脂之混合物、低碳醇之聚甲基丙烯酸酯、乙二醇單醋酸酯之單丁醚、丙烯與苯乙烯聚合物亦可使用。厚膜組合物內發現之最常用溶劑為醋酸乙酯及萆類如 α -或 β -萆烯醇或其混合物與其他溶劑如煤油、二丁基酞酸酯、丁基卡必醇、醋酸丁基卡必醇酯、己二醇及高沸點醇類及醇酯。此等及其他溶劑之各種組合被調配以得所欲黏度與揮發性條件。

此外，厚膜組合物亦可包括其他厚膜組合物技藝已知之成份以增強在加工期間組合物之各種特性，如黏結性、燒結性、加工性、銅焊性、焊接性、可靠性等。

本發明之電容器組合物可使用鍍或焊接電鍍表面以確保可靠性並有利於焊接操作。藉提供組合物適當密度，組合物可防止在電鍍期間電鍍溶液滲入終端電極進而滲入內部電極內。

【實施方式】

實例

實例 1

具有平均粒子大小為 $3\ \mu\text{m}$ (71.1 重量%) 之球狀銅粉、 SnO_2 粉 (0.7 重量%)、玻璃燒料 (10.2 重量%) 及有機媒液 (18 重量%) (22 重量% 具有重量平均分子量為 200,000 之甲基丙烯酸甲

酯(MMA)於78重量%丁基卡必醇醋酸酯內之溶液)各以指示量秤出並藉摻合均勻地分散於三輥磨機內以形成膏狀物。

玻璃燒料具有組合物，依重量計：

35.0%	BaO
23.1%	B ₂ O ₃
13.5%	SrO
12.5%	SiO ₂
4.5%	ZnO
3.7%	MgO
2.4%	Al ₂ O ₃
2.3%	Na ₂ O
1.2%	SnO ₂
1.0%	TiO ₂
0.4%	K ₂ O
0.4%	LiO

實例 2

具有平均粒子大小為3 μ m(70重量%)之球狀銅粉、SnO₂粉(2重量%)、實例1之玻璃燒料(10重量%)及有機媒液(18重量%)各秤出並藉摻合均勻地分散於三輥磨機內以形成基料。

實例 3

具有平均粒子大小為3 μ m(70.9重量%)之球狀銅粉、V₂O₅粉(1.0重量%)、實例1之玻璃燒料(10.1重量%)及有機媒液(18重量%)各秤出並藉摻合均勻地分散於三輥磨機內以形成基

料。

實例 4

具有平均粒子大小為 $3\ \mu\text{m}$ (70.6 重量%) 之球狀銅粉、 MoO_3 粉 (1.4 重量%)、實例 1 之玻璃燒料 (10.1 重量%) 及有機媒液 (18 重量%) 各秤出並藉摻合均勻地分散於三輥磨機內以形成基料。

比較例 5

具有平均粒子大小為 $3\ \mu\text{m}$ (62.5 重量%) 之球狀銅粉、 SnO_2 粉 (11.4 重量%)、實例 1 之玻璃燒料 (8.9 重量%) 及有機媒液 (17.1 重量%) 各秤出並藉摻合均勻地分散於三輥磨機內以形成基料。

比較例 6

具有平均粒子大小為 $3\ \mu\text{m}$ (71.8 重量%) 之球狀銅粉、實例 1 之玻璃燒料 (10.2 重量%) 及有機媒液 (18 重量%) 各秤出並藉摻合均勻地分散於三輥磨機內以形成膏狀物。此比較例之薄膜密度當在 725°C 下燒製時較劣，如表 1 所示。組合物需要保持高等級薄膜密度，而與燒製溫度範圍為 700 至 950°C 無關。

試驗方法

如上述般調配之膏狀物塗佈在多層陶瓷電容器基片上並在溫度為 725°C 、 750°C 或 775°C 下於氮氣壓內燒製以製備試驗件，然後評估之以測定其燒製的密度並評估玻璃成分升至燒製薄膜表面之程度。燒製的密度係在掃描電子顯微鏡下藉檢驗燒製薄膜之截面評定。升至薄膜表面之玻璃係在

金屬顯微鏡下藉檢驗燒製薄膜之表面評定。電阻率係藉測定在750°C下印刷並燒製在鋁基材上之導體之電阻而決定。

在刻度為5(最佳)至1(最差)上之等級顯示於表1。對任何上述特性3或以上之等級表示無實際問題。

表 1

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6
3 μ m Cu粉(重量%)	71.1	70.0	70.9	70.5	62.5	71.7
SnO ₂ 粉(重量%)	0.7	2.0			11.4	
V ₂ O ₅ 粉(重量%)			1.0			
MoO ₃ 粉(重量%)				1.4		
玻璃燒料(重量%)	10.2	10.0	10.1	10.1	8.9	10.3
有機媒液(重量%)	18.0	18.0	18.0	18.0	17.1	18.0
全部(重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
電阻(750°C)	5	3	4	4	1	5
燒製膜密度						
725°C	4	5	4	4	2	2
750°C	4	5	4	4	3	4
775°C	4	5	4	4	4	5
玻璃升至燒製膜表面						
725°C	5	5	5	5	5	5
750°C	5	5	5	5	5	5
775°C	4	5	4	4	5	2

伍、中文發明摘要：

本發明係關於用於多層陶瓷電容器之終端電極組合物。明確而言，本發明係關於用於多層陶瓷電容器之終端電極組合物，其具有選自 SnO_2 、 V_2O_5 及 MoO_3 之金屬氧化物組份。該組合物可在低溫下於氮氣壓內燒製。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to terminal electrode compositions for multilayer ceramic capacitors. More specifically, it relates to terminal electrode compositions for multilayer ceramic capacitors which have a metal oxide component selected from SnO_2 , V_2O_5 and MoO_3 . The compositions can be fired at a low temperature in a nitrogen atmosphere.

拾、申請專利範圍：

1. 一種導電性膏狀物組合物，以全部組合物計，包含45.0至85.0重量%選自銅粉、鎳粉、銅-鎳合金粉及其混合物之賤金屬粒子；5至15重量%玻璃燒料；及0.1至10重量%選自 SnO_2 、 V_2O_5 及 MoO_3 之金屬氧化物粒子；且其中該粒子分散於有機介質內。
2. 如申請專利範圍第1項之導電性膏狀物，包含0.1至8重量%金屬氧化物。
3. 如申請專利範圍第1或2項之導電性膏狀物，其中該有機介質為10-35重量%膏狀物組合物。
4. 如申請專利範圍第1或2項之導電性膏狀物，其中該有機介質包含甲基丙烯酸甲酯及丁基卡必醇醋酸酯。
5. 一種如申請專利範圍第1或2項之導電性膏狀物之用作多層電容器之終端電極組合物之用途。
6. 一種形成終端電極之方法，包括：
 - (a) 形成如申請專利範圍第1或2項之導電性膏狀物；
 - (b) 塗佈(a)之組合物在多層電容器之終端電極形成位置上；及
 - (c) 燒製多層電容器於(b)內以形成完工終端電極。
7. 一種利用如申請專利範圍第1或2項之導電性膏狀物之多層電容器。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)