(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114641835 B
(45)授权公告日 2025.02.25

(21)申请号 202080076238.6
(22)申请日 2020.06.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114641835 A
(43)申请公布日 2022.06.17
(30)优先权数据
2019-199060 2019.10.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/024666 2020.06.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/084790 JA 2021.05.06

(73)专利权人 住友金属矿山株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 纳谷匡邦 科野孝典
(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司 72003
专利代理师 陈曦 向勇

(51)Int.Cl.
H01B 1/16(2006.01)
H01G 4/008(2006.01)
H01G 4/30(2006.01)
H01G 13/00(2013.01)
(56)对比文件
JP 2010087434 A,2010.04.15
审查员 王甜甜

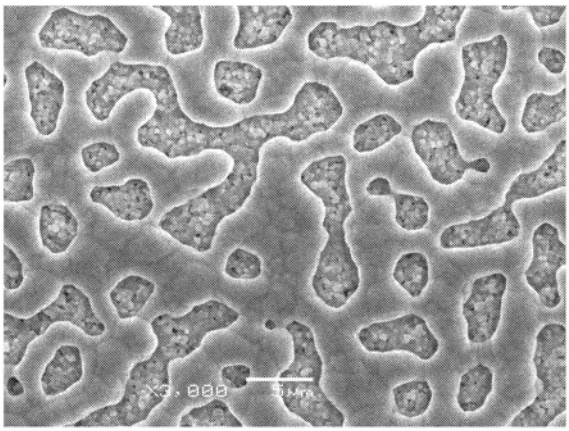
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

层叠陶瓷电容器内部电极用导电膏组合物及其制造方法以及导电膏

(57)摘要

本发明抑制导电膏的过烧结,能够抑制烧结时的电极间断,提高烧结后的内部电极层的覆盖率。本发明提供一种导电膏组合物,导电粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.12μm以上且0.3μm以下,所述导电粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径是通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径,陶瓷粉末的平均粒径相对于该导电粉末的所述平均粒径的比为0.1以上且小于0.3,相对于导电粉末以及陶瓷粉末的总质量,该陶瓷粉末的含量为5.5质量%以上且13质量%以下。



CN 114641835 B

1.一种层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物,其中,具有导电粉末以及陶瓷粉末,所述导电粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.12μm以上且0.3μm以下,所述导电粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径是通过对扫描型电子显微镜的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径的个数基准的粒度分布中的平均粒径,所述陶瓷粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径相对于所述导电粉末的所述平均粒径的比为0.1以上且小于0.3,所述陶瓷粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径是通过对扫描型电子显微镜的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径的个数基准的粒度分布中的平均粒径,所述陶瓷粉末的所述平均粒径为0.02μm以上且0.07μm以下,相对于所述导电粉末以及所述陶瓷粉末的总质量,所述陶瓷粉末的含量为5.5质量%以上且13质量%以下。

2.如权利要求1所述的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物,其中,所述陶瓷粉末的所述平均粒径相对于所述导电粉末的所述平均粒径的比为0.15以上且0.25以下。

3.如权利要求1所述的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物,其中,所述导电粉末的所述平均粒径为0.15μm以上且0.25μm以下。

4.如权利要求1所述的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物,其中,所述陶瓷粉末的所述平均粒径为0.03μm以上且0.05μm以下。

5.如权利要求1所述的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物,其中,所述导电粉末为从Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu以及它们的合金中选出的至少一种金属粉末。

6.如权利要求1所述的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物,其中,所述陶瓷粉末由以钙钛矿型氧化物为主要成分的陶瓷粉末构成。

7.一种层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏,其中,

其是具有导电膏组合物以及粘合剂的导电膏,

所述导电膏组合物由权利要求1所述的导电膏组合物构成,

相对于所述导电膏的总质量,所述导电膏组合物的含量为40质量%以上且60质量%以下。

8.一种导电膏组合物的制造方法,其中,包括:

准备导电粉末的工序;

准备陶瓷粉末的工序;

对所述陶瓷粉末进行分散化处理的工序;以及

将所述导电粉末与经所述分散化处理后的所述陶瓷粉末进行混合和分散化处理的工序,

在所述准备导电粉末的工序中,选择通过对扫描型电子显微镜的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.12μm以上且0.3μm以下的导电粉末,

在所述准备陶瓷粉末的工序中,选择通过对扫描型电子显微镜的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径的个数基准的粒度分布中的平均粒径相对于所述导电粉末的所述平均粒径的比为0.1以上且小于0.3的陶瓷粉末,

在将所述导电粉末与经所述分散化处理后的所述陶瓷粉末进行混合和分散化处理的工序中,相对于所述导电粉末以及所述陶瓷粉末的总质量,所述陶瓷粉末的含量为5.5质量%以上且13质量%以下。

层叠陶瓷电容器内部电极用导电膏组合物及其制造方法以及导电膏

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成层叠陶瓷电容器的内部电极的导电膏组合物及其制造方法以及使用该组合物的导电膏。

背景技术

[0002] 层叠陶瓷电容器(MLCC)是将由氧化钛(TiO_2)或钛酸钡($BaTiO_3$)等构成的电介质层和电极层大量层叠而成的芯片型陶瓷电容器。由于能够充分利用陶瓷所具有的优异高频特性等优点且能够实现小型且大容量,因此,层叠陶瓷电容器用于电子电路的广泛范围。特别是,大容量的层叠陶瓷电容器应用于旁路、去耦、平滑、备份等广泛的用途范围。

[0003] 层叠陶瓷电容器通常如下制造。首先,为了形成陶瓷电介质层,在由陶瓷粉末构成的电介质粉末和聚乙烯醇缩丁醛等有机粘合剂所构成的电介质生片上,以规定的图案印刷使由镍粉末等金属粉末构成的导电粉末分散在含有树脂粘合剂和溶剂的载体中而成的导电膏,通过干燥去除溶剂,形成干燥膜。接着,将印刷有导电膏的电介质生片在多层层积的状态下加热压接,使电介质层和内部电极层一体化后切断,在氧化性环境或非活性环境中,以500℃以下的温度进行脱粘合剂。然后,为了不使内部电极氧化,在还原性环境中,在1300℃左右的温度条件下进行层叠体的加热烧成。进一步,在得到的烧成芯片上涂布作为外部电桥的金属膏,烧成后,在外部电极上实施镍和锡的两层镀覆等,从而完成层叠陶瓷电容器。

[0004] 近年来,要求层叠陶瓷电容器进一步小型化和大容量化,例如,对于使用镍等的内部电极,正在研究连续性优异的电极膜的薄层化,对于使用陶瓷电介质材料的电介质层,正在研究高介电常数化和薄层化。对于电介质层,已经实现了2.0μm以下的厚度。关于电极膜,期望其厚度为1.0μm以下。

[0005] 为了实现构成这种内部电极的电极膜的薄层化,近年来,作为用于导电膏的导电粉末,使用小粒径的镍粉末等金属粉末。

[0006] 与构成生片的陶瓷粉末相比,金属粉末的熔点更低,在烧成工序中烧结,一边收缩一边变化为致密电极膜。相对于此,陶瓷粉末的熔点比金属粉末高,在金属粉末烧结后,陶瓷粉末烧结收缩。因此,电极膜容易从电介质层剥离,导致容易产生电极膜的不连续化。

[0007] 为了消除该烧结温度的不一致,采用将称为共材的与用于生片的电介质粉末相同的电介质粉末添加到内部电极膏中的方法。

[0008] 由此,抑制了导电膏中的金属粉末彼此的接触,能够延迟金属粉末的烧结。

[0009] 例如,使用镍粉末作为导电粉末时,随着层叠陶瓷电容器的小型化,使用平均粒径为0.2μm的镍粉来代替以往的平均粒径为0.4μm的镍粉末。随着该镍粉的小粒径化,难以利用共材控制烧结延迟的现象不断增加。

[0010] 即,粒径小的镍粉末存在烧结开始变快的倾向。因此,在烧成阶段,镍的烧结粒子失去了这些烧结粒子之间的连结,烧成后,容易产生各自孤立成岛状的过烧结状态。如果产

生这样的过烧结状态,则内部电极层的膜断裂增多,作为内部电极的面积减少,成为静电容量变低的状态、或者在最坏的情况下成为完全得不到静电容量的状态,产生作为产品的成品率显著恶化的问题。

[0011] 另外,从抑制随着薄层化而容易产生的层叠陶瓷电容器的短路不良的观点出发,对内部电极层要求减小其表面粗糙度,随着导电粉末的小粒径化,作为共材的电介质粉末也存在小粒径化的倾向。

[0012] 如果对作为共材的电介质粉末进行小粒径化,则共材本身的烧结开始温度降低。如此地,如果小粒径化的共材在更低的烧结温度条件下烧结,则共材带来的抑制镍粉末烧结的效果消失。由此,由于导电粉末之间的接触的阻碍效果在更低的温度条件下消失,因此,导电粉末的烧结在较低的温度条件下被促进,内部电极层的连续性消失。

[0013] 因此,需要在使用小粒径的镍粉末等金属粉末作为导电粉末的情况下也抑制和控制导电粉末彼此的烧结从而抑制内部电极层的不连续化的方法。

[0014] 相对于此,例如,在日本特开昭57-030308号公报中,在贱金属粉末的表面预先吸附作为共材的电介质粉末,使其分散在有机载体中,从而抑制烧成时的贱金属粉末的异状粒生长,从而形成没有空孔的致密稳定的电极。

[0015] 另外,在日本特开2016-033962号公报中,从确保内部电极的连续性、抑制静电容量的偏差且减小介电损耗的观点出发,公开了一种导电膏,其是含有陶瓷粉末、导电粉末以及粘合剂树脂的导电膏,其具有根据BET法算出比表面积而得到的平均粒径为0.1μm～0.4μm的导电粉末以及根据BET法算出比表面积而得到的平均粒径为0.01μm～0.1μm的陶瓷粉末,将表面印刷有导电膏的含有生片用陶瓷粉末和粘合剂树脂的生片层叠而形成的层叠体进行烧成时,作为烧成条件,脱粘合剂烧成过程后的直至烧成最高温度为止的升温梯度和相对于镍粉末100重量份的陶瓷粉末的添加量具有特定的关系。具体而言,公开了一种导电膏,含有100重量份的所述平均粒径为0.2μm的镍粉末,以及根据其与所述升温梯度的关系,含有5重量份～25重量份的范围内的任意的量的所述平均粒径为0.06μm的钛酸钡粉末。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:日本特开昭57-030308号公报;

[0019] 专利文献2:日本特开2016-033962号公报。

发明内容

[0020] 发明要解决的问题

[0021] 然而,日本特开昭57-030308号公报记载的方法难以适用于小粒径化的镍粉末等金属粉末。

[0022] 在日本特开2016-033962号公报中,公开了导电粉末和陶瓷粉末各自能适用的平均粒径的范围,但对于导电粉末的平均粒径与陶瓷粉末的平均粒径的关系,则没有具体的提案。

[0023] 另外,在日本特开2016-033962号公报记载导电膏中,根据BET法算出比表面积,算出导电粉末和陶瓷粉末的平均粒径。此处,在制作导电膏组合物时的导电粉末和陶瓷粉末的混合和分散工序中,首先进行陶瓷粉末的分散化处理,然后,对导电粉末与经分散化处理

后的陶瓷粉末进行混合和分散化处理。这是因为:由于陶瓷粉末的粒径小,如果从一开始就与导电粉末混合,并且进行混合和分散化处理,则陶瓷粉末的分散不足,陶瓷粉末的凝集体存在于内部电极层,有可能产生层叠陶瓷电容器的短路不良等。

[0024] 在分散化处理中,使用珠磨机等进行机械破碎,此时,不仅陶瓷粉末分散,而且陶瓷粉末也产生缺口或破裂。

[0025] 在该情况下,陶瓷粉末偏离期望的比表面积,即偏离期望的平均粒径,对于规定的平均粒径的导电粉末,无法选择适当的平均粒径的陶瓷粉末,有可能得不到具有所期望的特性的层叠陶瓷电容器。

[0026] 本发明的目的在于,提供在层叠陶瓷电容器的内部电极层的用途中能够抑制导电膏的过烧结并抑制烧结时的电极间断、能够提高烧结后的内部电极层的覆盖率的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物以及导电膏。

[0027] 用于解决问题的手段

[0028] 本发明人等对提高使用小粒径的镍粉末时的内部电极膜的连续性的方法进行了专心研究,其结果是,关于镍粉末的粒径与共材的粒径的关系,得到了以下见解。

[0029] 即,得到以下见解:(1)作为导电粉末和共材的平均粒径,使用通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(equivalent diameter)(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径;(2)将导电粉末的平均粒径与共材的平均粒径的比限制在规定范围;(3)将导电粉末和共材的含有比率调整为规定范围,由此,在使导电粉末和共材小粒径化的情况下,能够抑制导电粉末的过烧结,进而抑制烧结时的电极间断,从而能够提高烧结后的覆盖率。本发明人基于这种见解完成了本发明。

[0030] 本发明的一实施方式的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物,其特征在于,具有导电粉末以及陶瓷粉末,所述导电粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.12μm以上且0.3μm以下,所述导电粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径是通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径,所述陶瓷粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径相对于该导电粉末的所述平均粒径的比为0.1以上且小于0.3,所述陶瓷粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径是通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径,相对于所述导电粉末以及所述陶瓷粉末的总质量,所述陶瓷粉末的含量为5.5质量%以上且13质量%以下。

[0031] 所述陶瓷粉末的所述平均粒径相对于所述导电粉末的所述平均粒径的比优选为0.15以上且0.25以下。

[0032] 所述导电粉末的所述平均粒径优选为0.15μm以上且0.25μm以下。

[0033] 所述陶瓷粉末的所述平均粒径优选为0.02μm以上且0.07μm以下,更优选为0.03μm以上且0.05μm以下。

[0034] 所述导电粉末优选为从Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu以及它们的合金中选出的至少一种金属粉末。

[0035] 所述陶瓷粉末优选由以钙钛矿型氧化物为主要成分的陶瓷粉末构成。

[0036] 本发明的一实施方式的层叠陶瓷电容器内部电极用导电膏,其特征在于,具有导电膏组合物以及粘合剂,所述导电膏组合物由本发明的所述一实施方式的导电膏组合物构

成,相对于该导电膏的总质量,该导电膏组合物的含量为40质量%以上且60质量%以下。

[0037] 本发明的一实施方式的导电膏组合物的制造方法,其特征在于,包括:

[0038] 准备导电粉末的工序;

[0039] 准备陶瓷粉末的工序;

[0040] 对所述陶瓷粉末进行分散化处理的工序;以及

[0041] 将所述导电粉末与经所述分散化处理后的所述陶瓷粉末进行混合和分散化处理的工序,

[0042] 在准备所述导电粉末的工序中,选择通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.12μm以上且0.3μm以下的导电粉末,

[0043] 在准备所述陶瓷粉末的工序中,选择通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径相对于所述导电粉末的所述平均粒径的比为0.1以上且小于0.3的陶瓷粉末,

[0044] 在将所述导电粉末与经所述分散化处理后的所述陶瓷粉末进行混合和分散化处理的工序中,相对于所述导电粉末以及所述陶瓷粉末的总质量,所述陶瓷粉末的含量为5.5质量%以上且13质量%以下。

[0045] 相对于所述导电粉末的所述平均粒径,优选将所述陶瓷粉末的所述平均粒径设为0.15以上且0.25以下。

[0046] 优选将所述导电粉末的所述平均粒径设为0.15μm以上且0.25μm以下。

[0047] 优选将所述陶瓷粉末的所述平均粒径设为0.02μm以上且0.07μm以下,更优选设为0.03μm以上且0.05μm以下。

[0048] 作为所述导电粉末,优选使用从Ni、Pd、Pt、Au、Ag、Cu以及它们的合金中选出的至少一种金属粉末。

[0049] 作为所述陶瓷粉末,优选使用以钙钛矿型氧化物为主要成分的陶瓷粉末。

[0050] 发明的效果

[0051] 通过使用本发明的一实施方式的导电膏,在层叠陶瓷电容器的制造时抑制导电粉末的过烧结,防止烧结时的电极间断,因此,能够提高烧结后的内部电极层的覆盖率。因此,与使用以往的导电膏的情况相比,由于能够使内部电极层的膜厚更薄,能够实现层叠陶瓷电容器的进一步小型化以及大容量化,能够实现其产品寿命以及可靠性的提高。

附图说明

[0052] 图1表示实施例3中得到的烧成膜的扫描型电子显微镜(SEM)的摄像。

[0053] 图2表示比较例3中得到的烧成膜的扫描型电子显微镜(SEM)的摄像。

具体实施方式

[0054] 1.层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物及其制造方法

[0055] 本发明的第一方式涉及层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物。

[0056] 本方式的一实施方式的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物,其特征在于,具有导电粉末以及陶瓷粉末,所述导电粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径为

0.12μm以上且0.3μm以下,所述导电粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径是通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径,所述陶瓷粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径相对于该导电粉末的所述平均粒径的比为0.1以上且小于0.3,所述陶瓷粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径是通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径,相对于所述导电粉末以及所述陶瓷粉末的总质量,所述陶瓷粉末的含量为5.5质量%以上且13质量%以下。

[0057] [导电粉末]

[0058] 作为本实施方式的导电膏组合物中的导电粉末,能够使用从Ni(镍)、Pd(钯)、Pt(铂)、Au(金)、Ag(银)、Cu(铜)以及以它们为主要成分的合金中选出的至少一种金属粉末。

[0059] 特别是,在层叠陶瓷电容器的内部电极用的用途中,由于与电介质生片(green sheet)同时烧成,因此,优选使用Ni粉末、以Ni为主要成分的合金粉末、Pd粉末、以Pd为主要成分的合金粉末。特别是,从制造成本的观点出发,更优选使用Ni粉末、以Ni为主要成分的合金粉末.

[0060] 对导电粉末而言,通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.12μm以上且0.3μm以下。

[0061] 具体而言,通过扫描型电子显微镜(SEM)拍摄导电粒子的照片,对于该SEM照片中的1000个以上的导电粉末,通过图像处理装置测定各导电粒子的大小(面积),根据该测定值算出各导电粒子的面积圆当量直径(Heywood直径),将全部导电粒子的面积圆当量直径换算为个数基准的粒度分布,根据得到的结果求出导电粉末的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径。

[0062] 将导电粉末的所述平均粒径设为0.3μm以下的原因是,导电粉末、特别是Ni粉末的所述平均粒径大于0.3μm时,有时会因凝集而含有粒径大于1μm的粗大粒子,这种粗大粒子会阻碍由导电膏得到的干燥膜或烧成后的金属膜的平滑性,因此,难以进行内部电极层的薄层化。

[0063] 导电粉末的所述平均粒径为小于0.12μm时,对使用该组合物得到的导电膏进行烧成时,难以得到控制导电粉末的烧结的效果,因此,有时得到的内部电极层的连续性降低。

[0064] 从这样的观点出发,导电粉末的所述平均粒径更优选为0.15μm以上且0.25μm以下。

[0065] 需要说明的是,在本实施方式中,关于含有Ni粉末的导电粉末,只要具有上述特性,对其制造方法就没有限定。

[0066] [陶瓷粉末的平均粒径相对于导电粉末的平均粒径的比]

[0067] 陶瓷粉末用于控制Ni粉末等导电粉末的烧结行为。即,在仅由导电粉末形成电极膜的情况下,烧结迅速进行,产生被称为电极间断的现象,因此,通过添加陶瓷粉末,能够延迟整体的烧结。但是,由于陶瓷粉末不作为电极发挥作用,因此,优选使用尽可能少量的陶瓷粉末来控制导电粉末的烧结。

[0068] 在本实施方式的层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏组合物中,陶瓷粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径相对于导电粉末的所述平均粒径的比控制为0.1以上且小于

0.3,所述陶瓷粉末的个数基准的粒度分布中的平均粒径是通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径。

[0069] 对陶瓷粉末而言,通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径与导电粉末同样地求出。

[0070] 对于陶瓷粉末,根据对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布来求出陶瓷粉末的所述平均粒径,由此,能够抑制所期望的平均粒径与实际的平均粒径的偏差,该偏差基于因陶瓷粉末的分散化处理的工序中的陶瓷粉末的缺口或破裂而导致的比表面积的偏差。因此,能够适当控制陶瓷粉末的所述平均粒径相对于导电粒子的所述平均粒径的比,进而能够得到所期望的导电膏组合物以及层叠陶瓷电容器内部电极用导电膏,其能构建本发明的一实施方式中的具有所期望的特性的层叠陶瓷电容器。

[0071] 认为为了不使导电粒子彼此接触,导电粒子之间存在许多陶瓷粉末的状态更有效果,因此,如果是相同的量,则陶瓷粉末的平均粒径越小且陶瓷粉末的数量越多越好。然而,陶瓷粉末的所述平均粒径相对于导电粉末的所述平均粒径的比小于0.1时,陶瓷粉末的粒径越小,越会在低温条件下引起烧结,因此,存在于导电粒子之间的陶瓷粉末过烧结,其粒径变得巨大,从而不能存在于导电粒子之间,失去导电粒子的烧结行为控制性。如此地,陶瓷粉末所带来的延迟导电粉末彼此烧结的效果减小,不能适当地控制导电粉末的烧结,内部电极层和电介质层(生片)的烧结收缩行为不匹配,内部电极层由连续性低的电极膜构成。

[0072] 另一方面,在要延迟陶瓷粉末的烧结的情况下,使用粒径尽可能大的陶瓷粉末是有效的。然而,当陶瓷粉末的所述平均粒径相对于导电粉末的所述平均粒径的比为0.3以上时,如果是相同的量则粒子个数减少,因此,为了增加粒子个数,需要增加陶瓷粉末的量。因此,作为共材的陶瓷粉末的量过多,烧成后的电极膜的膜厚容易变薄,难以得到内部电极膜的连续性。

[0073] 陶瓷粉末的所述平均粒径相对于导电粉末的所述平均粒径的比优选为0.12以上且小于0.3的范围,更优选为0.15以上且0.25以下的范围。

[0074] [陶瓷粉末]

[0075] 作为本实施方式的导电膏组合物中的陶瓷粉末,优选由以钙钛矿型氧化物为主要成分的陶瓷粉末构成。作为钙钛矿型氧化物,可举出钛酸钡($BaTiO_3$)等。因此,优选使用由钛酸钡构成的陶瓷粉末、以及在钛酸钡中添加了各种添加物的陶瓷粉末。

[0076] 具体而言,优选设为与作为形成层叠陶瓷电容器的电介质层的生片的主要成分使用的陶瓷粉末相同的组成或者类似的组成,相应地,能够应用各种陶瓷粉末。生片的陶瓷粉末和导电膏组合物中的陶瓷粉末均优选为以钛酸钡为主要成分的陶瓷粉末。

[0077] 对陶瓷粉末而言,通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径优选为0.02μm以上且0.07μm以下。

[0078] 通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径

(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径的定义与导电粉末相同。

[0079] 陶瓷粉末的所述平均粒径为小于0.02μm时,延迟导电粉末的烧结的效果在较低温度条件下消失,因此,有时内部电极层的连续性降低。陶瓷粉末的所述平均粒径大于0.07μm时,会产生以下问题:内部电极层的表面粗糙度恶化,导致层叠陶瓷电容器的短路不良,而且,陶瓷粉末难以进入导电粉末的接触点之间,不能得到所期望的干燥膜密度,延迟导电粉末的烧结开始温度的效果降低。

[0080] 陶瓷粉末的所述平均粒径更优选为0.03μm以上且0.05μm以下。

[0081] 在本实施方式中,对于陶瓷粉末,只要具有上述特性,对其制造方法就没有限定。关于陶瓷粉末的制造方法,有固相法、水热合成法、醇盐法、溶胶凝胶法等各种方法。但是,其中,通过水热合成法得到的陶瓷粉末具有微细且尖锐的粒度分布,因此,优选作为适用于本实施方式的陶瓷粉末。

[0082] [陶瓷粉末的含量]

[0083] 在本实施方式的导电膏组合物中,相对于导电粉末和陶瓷粉末的总质量(100质量%),陶瓷粉末的含量为5.5质量%以上且13质量%以下。优选为7质量%以上且12.5质量%以下,更优选为9质量%以上且12质量%以下.

[0084] 陶瓷粉末的含量小于5.5质量%时,不能控制导电粉末的烧结,内部电极层的连续性降低。另外,由于内部电极层和电介质层的烧结收缩行为变得明显不匹配,内部电极层与电介质层的烧结温度的差变大,因而有可能产生烧成裂纹。

[0085] 另一方面,陶瓷粉末含量大于13质量%时,构成导电膏的陶瓷粉末向生片(电介质层)的扩散变大,陶瓷粉末所带来的延迟导电粉末的烧结开始的效果降低,内部电极层的连续性降低,而且,由于从内部电极层扩散的陶瓷粉末和电介质层中的陶瓷粉末烧结,电介质层的厚度膨胀,组成产生偏差,因此,会产生介电常数降低等对电特性产生不良影响这样的问题。

[0086] [导电膏组合物的制造方法]

[0087] 本实施方式的导电膏组合物的制造方法与以往同样地包括:准备导电粉末的工序、准备陶瓷粉末的工序、对所述陶瓷粉末进行分散化处理的工序以及将所述导电粉末与经所述分散化处理后的所述陶瓷粉末进行混合和分散化处理的工序。

[0088] 特别是,在本实施方式的导电膏组合物的制造方法中,如上所述,在准备所述导电粉末的工序中,选择通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.12μm以上且0.3μm以下的导电粉末,并且,在准备所述陶瓷粉末的工序中,选择通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径相对于所述导电粉末的所述平均粒径的比为0.1以上且小于0.3的陶瓷粉末。

[0089] 另外,在将所述导电粉末与经所述分散化处理后的所述陶瓷粉末进行混合和分散化处理的工序中,相对于所述导电粉末以及所述陶瓷粉末的总质量,使所述陶瓷粉末的含量为5.5质量%以上且13质量%以下。

[0090] 关于各方法和数值的选择、优选的方式以及优选的值,包括其理由在内如上所述,因此,在此省略说明。

[0091] 2.层叠陶瓷电容器内部电极用导电膏

[0092] 本发明的第二方式涉及层叠陶瓷电容器内部电极用的导电膏。

[0093] 本方式的一实施方式的层叠陶瓷电容器内部电极用导电膏具有导电膏组合物以及粘合剂。

[0094] [导电膏组合物的含量]

[0095] 在本实施方式的导电膏中,其特征在于,作为导电膏组合物,使用本发明的一实施方式的导电膏组合物,而且,相对于导电膏的总质量(100质量%),导电膏组合物的含量为40质量%以上且60质量%以下。

[0096] 导电膏组合物的含量小于40质量%时,难以控制导电膏印刷时的膜厚。导电膏组合物的含量大于60质量%时,难以将电极膜印刷得较薄,难以进行内部电极层的薄层化。

[0097] [粘合剂]

[0098] 作为将导电膏组合物膏化时使用的粘合剂,能够使用有机载体、水系载体等公知的粘度调节剂。

[0099] 作为构成有机载体的树脂,能够从甲基纤维素、乙基纤维素、硝基纤维素、丙烯酸、聚乙烯醇缩丁醛等有机树脂中选出1种以上来使用。

[0100] 此外,导电膏中的树脂量优选为1.0质量%以上且8.0质量%以下,更优选为2.0质量%以上且6.0质量%以下。导电膏中的树脂量小于1.0质量%时,难以得到适合丝网印刷的粘度。导电膏中的树脂量大于8.0质量%时,脱粘合剂时残留碳量增加,有可能引起层叠芯片的分层。

[0101] 粘合剂中含有溶解树脂成分的有机溶剂。有机溶剂还具有:使由导电粉末和陶瓷粉末构成的无机成分在膏中稳定分散的功能;以及在将导电膏涂布或印刷于生片时使这些粉末均匀地延展的功能。有机溶剂在烧成时之前向大气中逸散。

[0102] 作为这样的有机溶剂,并不限于这些,能够使用萜品醇(α、β、γ以及它们的混合物)、二氢松油醇、辛醇、癸醇、十三烷醇、邻苯二甲酸二丁酯、乙酸丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、二丙二醇单甲醚等。

[0103] 作为粘合剂树脂,使用水系载体时,能够使用聚乙烯醇、纤维素系树脂、水溶性丙烯酸树脂。

[0104] 本实施方式的导电膏通过丝网印刷涂布在生片的表面,加热干燥进行有机溶剂的去除,从而形成规定图案的干燥膜。

[0105] 生片通常具有0.5μm以上且3μm以下的厚度,以作为钙钛矿型氧化物的$BaTiO_3$为主要成分,添加了用于提高电介质特性、烧结性的公知的无机添加剂,将作为粘合剂树脂的聚乙烯醇缩丁醛树脂和用于保持柔软性的公知的塑化剂等混合,从而成型为片状。

[0106] 导电膏的有机溶剂在加热干燥从而形成干燥膜的过程中被去除。在干燥膜和生片以多层层积的状态下通过加热压接而形成一体化的层叠体。将层叠体裁剪为层叠陶瓷电容器的形状,在烧成过程中,在800℃以下优选为300℃以下的最高温度条件下,兼顾防止内部电极的氧化以及残留碳量的降低,在氧化性环境或非活性环境中,通过加热处理实施脱粘合剂。在脱粘合剂过程之后,在非活性环境或还原性环境中,升温至1150℃以上且1300℃以下的最高温度,干燥膜的导电粉末和陶瓷粉末、以及生片的陶瓷粉末分别被烧结。

[0107] 在本实施方式中,以通过对扫描型电子显微镜(SEM)的摄像进行图像处理而得到的面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径为基准,进行导电

粉末以及陶瓷粉末的选择,将陶瓷粉末的所述平均粒径相对于导电粉末的所述平均粒径的比限制为适当的范围,并且,确定适于该比的陶瓷粉末的含量。因此,即使在导电粉末的所述平均粒径为0.3μm以下的情况下,相对于所述导电粉末的所述平均粒径适当地控制所述平均粒径的陶瓷粉末适当地进入导电粉末的触点彼此之间,也能够发挥适当地延迟导电粉末的烧结开始的效果。由此,能够减小干燥膜的表面粗糙度,并且,抑制烧成时的导电膏的过烧结,在烧成后的电极膜中,充分抑制电极间断,提高内部电极层的覆盖率,进一步,得到抑制层叠陶瓷电容器的短路不良的效果。

[0108] 实施例

[0109] 下面,使用实施例更具体地说明本发明的一实施方式,但本发明并不限于这些实施例。

[0110] [实施例1]

[0111] [导电粉末]

[0112] 作为导电粉末,使用Ni粉末。对于各种Ni粉末,使用扫描型电子显微镜(SEM)(日本电子株式会社制,6360A)进行摄像,得到SEM图像。根据这些SEM图像,使用图像解析式粒度分布测定软件(MOUNTECH Co.,Ltd制,Mac-View)对各Ni粉末的1000个以上的粒子测定粒子尺寸后,对于各Ni粉末,算出面积圆当量直径(Heywood直径),求出个数基准的粒度分布中的平均粒径。在实施例1中,在测定的Ni粉末中,使用面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.21μm的Ni粉末。

[0113] [陶瓷粉末]

[0114] 作为陶瓷粉末,使用钛酸钡($BaTiO_3$)粉末。与Ni粉末同样地,对于各种钛酸钡粉末,求出面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径。在实施例1中,测定的钛酸钡粉末中,使用面积圆当量直径(Heywood直径)的个数基准的粒度分布中的平均粒径为0.03μm的钛酸钡粉末。

[0115] [陶瓷粉末的平均粒径相对于导电粉末的平均粒径的比]

[0116] 实施例1中的钛酸钡粉末的所述平均粒径相对于Ni粉末的所述平均粒径的比为0.14。

[0117] [粘合剂]

[0118] 作为粘合剂,使用使乙基纤维素10%溶解在萜品醇90%中而得到的有机载体。

[0119] [膏的制造]

[0120] 使用三辊磨机,将Ni粉末、钛酸钡粉末、粘合剂混炼以使钛酸钡粉末的含量相对于由Ni粉末和钛酸钡粉末构成的导电膏组合物的总质量(100质量%)为9质量%、且Ni粉末以及钛酸钡粉末的总含量为导电膏整体的总质量的55质量%,制成导电膏。此时,对于组成上的不足部分,添加萜品醇以使导电膏中的乙基纤维素的量为6质量%。

[0121] [表面粗糙度Ra]

[0122] 使用丝网印刷机(CWP公司制,810),通过丝网印刷在玻璃基板上涂布导电膏,以80℃进行10分钟的干燥后,使用接触式表面粗糙度计(株式会社东京精密制,480)对得到的干燥膜测定表面粗糙度Ra。需要说明的是,将表面粗糙度Ra为0.04μm以下的情况设为合格。实施例1的干燥膜的表面粗糙度Ra为0.03μm。

[0123] [覆盖率]

[0124] 使用丝网印刷机(CWP公司制,810),以Ni粉末为0.6mg/cm^2的比例的涂布量在生片(电介质片)上印刷导电膏,得到层叠片。在N_2/H_2的环境下,以升温速度10℃/分钟的比例升温至1200℃,以1200℃的烧成温度在2小时的烧成条件下烧成层叠片。

[0125] 使用扫描型电子显微镜(SEM)(日本电子株式会社制,6360LA),以3000倍拍摄烧成膜,测定拍摄面积中的内部电极覆盖的面积,通过(内部电极覆盖的面积)/(拍摄面积)×100算出覆盖率。需要说明的是,将覆盖率为75%以上的情况设为合格。实施例1的烧成膜的覆盖率为77%。

[0126] 将在实施例1中使用的导电膏组合物的特性、导电膏的特性、干燥膜的表面粗糙度Ra、烧成膜的覆盖率示于表1。

[0127] [实施例2以及3、比较例1~5]

[0128] 除了将Ni粉末的平均粒径、钛酸钡粉末的平均粒径、陶瓷粉末的平均粒径相对于导电粉末的平均粒径的比、钛酸钡粉末相对于导电膏组合物的总质量(100质量%)的含量、以及导电膏组合物的含量中的任意者进行改变以外,与实施例1同样地操作,得到导电膏、干燥膜以及烧成膜,对各特性进行评价。将其结果示于表1。

[0129] 将实施例3(覆盖率:79%)以及比较例3(覆盖率:68%)中得到的烧成膜的扫描型电子显微镜的摄像分别示于图1和图2。

[0130]

表 1

	Ni 粉末平均粒径（μm）	钛酸钡粉末平均粒径（μm）	钛酸钡粉末/Ni 粉末粒径比	导电膏组合物中的钛酸钡粉末含量（质量%）	导电膏组合物含量（质量%）	干燥膜表面粗糙度 Ra（μm）	烧成膜覆盖率（%）
实施例 1	0.21	0.03	0.14	9	55	0.03	77
实施例 2	0.21	0.03	0.14	7	55	0.03	77
实施例 3	0.21	0.03	0.14	12	55	0.03	79
比较例 1	0.21	0.07	0.33	9	55	0.05	73
比较例 2	0.21	0.02	0.095	9	55	0.025	70
比较例 3	0.21	0.03	0.14	5	40	0.03	68
比较例 4	0.35	0.03	0.09	9	55	0.06	76
比较例 5	0.21	0.03	0.14	15	70	0.03	72

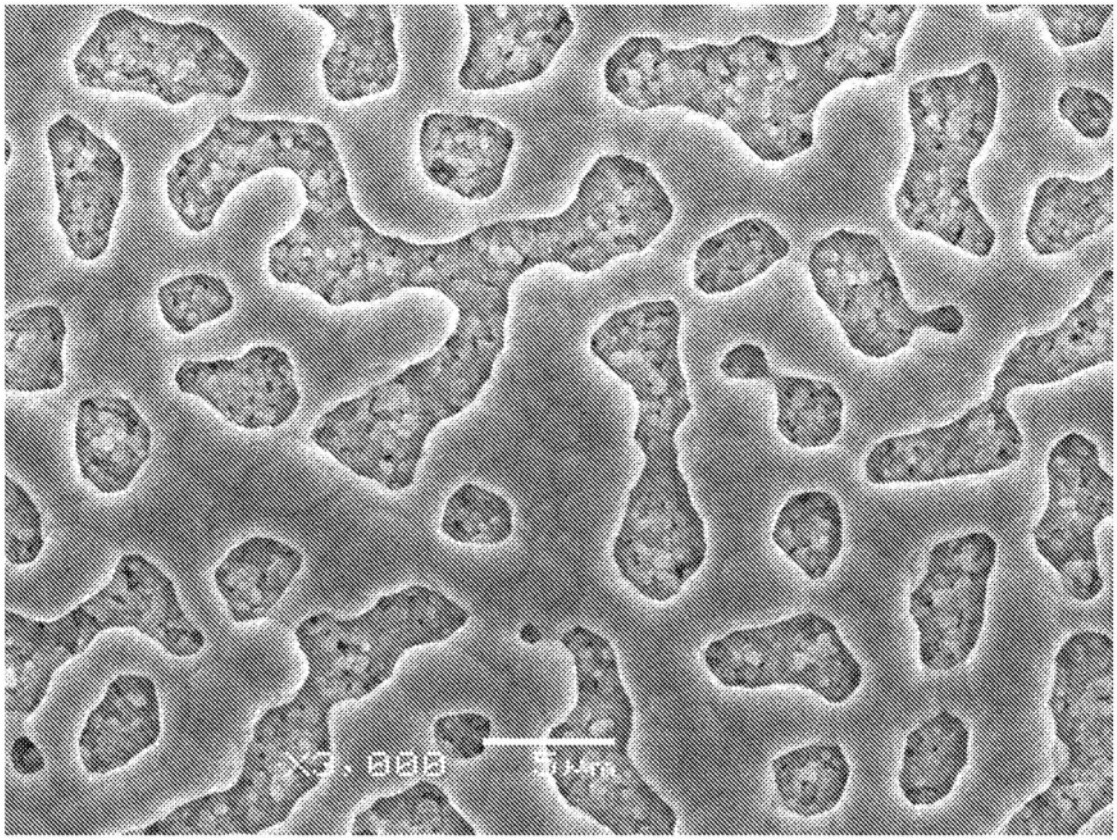


图1

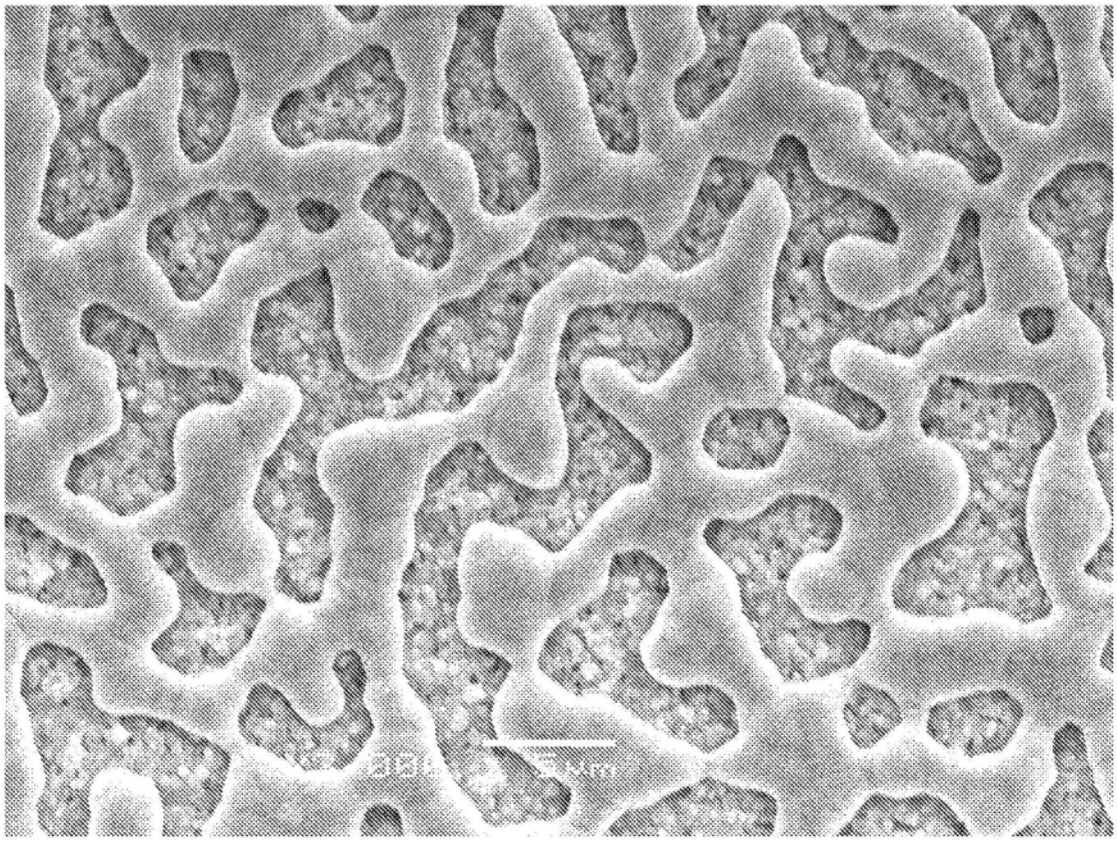


图2