

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

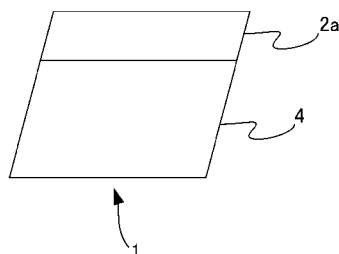
WO 2018/168845 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 4/32 (2006.01) *H01G 4/33* (2006.01)
H01G 4/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009710
- (22) 国際出願日: 2018年3月13日(13.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-048301 2017年3月14日(14.03.2017) JP
- (71) 出願人: 日本ケミコン株式会社
(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/
- JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目
6番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 萩谷 将之 (HAGIYA, Masayuki);
〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4
号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).
酒谷 卓 (SAKAYA, Taku); 〒1418605 東京都
品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコ
ン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 木内 光春, 外 (KIUCHI, Mitsuharu et
al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目6番1
3号虎ノ門吉荒ビルディング5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

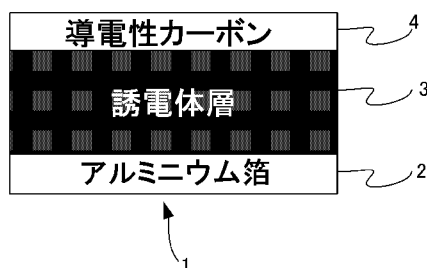
(54) Title: CERAMIC COMPOSITE SHEET AND CAPACITOR

(54) 発明の名称: セラミック複合体シート及びコンデンサ

(a)



(b)



- 2 Aluminum foil
3 Dielectric layer
4 Electrically conductive carbon

(57) **Abstract:** Provided are: a ceramic composite sheet that, while improving the withstand voltage, is capable of more reliably preventing peeling between ceramic composite sheets in which a dielectric layer is laminated on a metal foil; and a capacitor comprising said ceramic composite sheet. A ceramic composite sheet 1 is overlapped to constitute a capacitor, and is configured so as to have a dielectric layer 3 containing an organic resin and a dielectric ceramic powder laminated on a metal foil 2, and so as to have an electrically conductive layer 4 laminated on the dielectric layer 3.

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 耐電圧を向上させつつ、金属箔上に誘電体層を積層したセラミック複合体シート同士
の剥離をより確実に防止できるセラミック複合体シート、及び当該セラミック複合体シートを備
えるコンデンサを提供する。セラミック複合体シート1は、重なり合ってコンデンサを構成す
るセラミック複合体シート1であり、金属箔2上に有機樹脂と誘電性セラミック粉末とを含む
誘電体層3を積層し、誘電体層3上に導電性層4を積層するようにした。

明 細 書

発明の名称：セラミック複合体シート及びコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、有機樹脂と誘電性セラミック粉末とを含む誘電体層を金属箔に積層したセラミック複合体シートとこれを備えるコンデンサに関する。

背景技術

[0002] セラミックコンデンサは、チタン酸バリウム粒子等の誘電性セラミック粉末を主成分とした誘電体層とニッケル等の金属からなる内部電極層とを積層して成る。セラミックコンデンサは、誘電率が高く、また耐熱性も高い。しかしながら、セラミックコンデンサは、誘電体層の靱性が低く、電歪変形して壊れ易い。

[0003] 金属化フィルムコンデンサは、ポリアミドイミド樹脂等の有機樹脂から成る誘電体フィルムの表面にアルミニウム等の金属を蒸着して成る。金属化フィルムコンデンサは、誘電体層の電位傾度が高く、やわらかくて靱性が高い。しかしながら、金属化フィルムコンデンサは、容量密度が低く、耐熱性が低い。

[0004] セラミックコンデンサと金属化フィルムコンデンサの短所を補い合い、互いの長所を引き出すべく、誘電性セラミック粉末と有機樹脂とを含む誘電体層を備えたシート状セラミック複合体コンデンサが開発されている。例えば、誘電性セラミック粉末の分散液と有機樹脂の分散液を混合し、アルミニウム箔等の金属箔に塗布し、熱処理によって溶媒を乾燥させることで、誘電性セラミック粉末と有機樹脂を含む誘電体層を金属箔上に形成し、誘電体層に更に金属箔を重ね合わせて熱及び圧力を加えて密着することで、このシート状セラミック複合体コンデンサは製造される。

[0005] シート状セラミック複合体コンデンサには、誘電体層と金属箔とが剥離し易いという問題があった。その理由は、誘電体層の表面に十分な量の有機樹脂が存在せず、且つ単に有機樹脂の熱可塑性を利用した熱圧着では密着力が

不十分であったからである。この問題に対し、一方の金属箔に誘電体層を形成し、他方の金属箔に有機樹脂のスラリーを塗布して有機樹脂膜を形成し、誘電体層と有機樹脂膜を向かい合わせて熱及び圧力を加える方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。スラリー状の有機樹脂膜が介在することで、有機樹脂が金属箔に密着して有機樹脂の内部に空気層がなくなり、また有機樹脂同士を熱圧着するため、密着力が大きくなるものである。

[0006] 特許文献1：特開平3－236210号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] コンデンサは、定格電圧を超える異常電圧が印加されるような過酷な条件下であっても、ショートを起こさぬよう、高い耐電圧を有することが望ましい。そのため、誘電体層の耐電圧を高めるべく、誘電体層に含まれる粒子はある程度の大きさ以上となることが望ましい。誘電体層と金属箔とを密着するためのバインダとして有機樹脂膜を選択した場合、この有機樹脂膜は、コンデンサにおいて誘電体層として機能することになるため、耐電圧向上を望めば、有機樹脂膜に含有させる粒子も誘電体層としてある程度の大きさ以上に規制されることになる。

[0008] 即ち十分な耐電圧を望めば、有機樹脂膜の表面は、有機樹脂膜内の大きな粒子の存在故、高度に滑らかにすることができず、有機樹脂膜と金属箔との密着性が低下してしまう。そのため、一方の金属箔に誘電体層を形成し、他方の金属箔に有機樹脂のスラリーを塗布して有機樹脂膜を形成し、誘電体層と有機樹脂膜を向かい合わせて熱及び圧力を加える方法では、耐電圧を向上させつつ、有機樹脂膜と金属箔との密着力を十分に高めることはできず、金属箔の剥離を確実に防止できなかった。

[0009] 本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決するため、耐電圧を向上させつつ、金属箔上に誘電体層を積層したセラミック複合体シート同士の剥離をより確実に防止できるセラミック複合体シート、及び当該セラミック複合体シートを備えるコンデンサを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記目的を達成するため、本発明に係るセラミック複合体シートは、金属箔と、前記金属箔上に積層され、有機樹脂と誘電性セラミック粉末とを含む誘電体層と、前記誘電体層上に積層される導電性層と、を備えること、を特徴とする。導電性層は、耐電圧性を必要とする有機樹脂膜のような規制を受けず、金属箔との密着性に重きを置いて設計でき、金属箔の剥離をより確実に防止できる。
- [0011] 例えば、前記導電性層には、平板状の粒子形状を有する導電性材料が含まれるようにしてもよい。平板状の導電性材料は、金属箔と面接触するため、金属箔との接触面積が球形粒子と比べて大きく、この平板状の導電性材料を含む導電性層は金属箔と強く密着する。
- [0012] また、前記導電性層には、更に球形粒子形状を有する導電性材料が含まれるようにしてもよい。金属箔との密着性を維持しつつ、球形粒子形状を有する導電性材料を介することで、平板状の粒子形状を有する導電性材料同士の間を介在し、導電性が高まる。
- [0013] 前記誘電体層中の前記誘電性セラミック粉末の含有量は、前記有機樹脂の含有量に対して70wt%以上97.5wt%以下であるようにしてもよい。この下限を下回ると、空隙を多く含む誘電体層となって耐電圧が低下する。一方、この上限を上回ると、ひび割れや空隙を多く含む誘電体層となって耐電圧が低下するどころか、最悪の場合には誘電体層として利用し難くなる。
- [0014] 前記有機樹脂は、ポリアミドイミド樹脂であり、前記誘電性セラミック粉末は、チタン酸バリウム粉末であるようにしてもよい。また、前記導電性層は、黒鉛とカーボンブラックを含むようにしてもよい。
- [0015] このセラミック複合体シートを備えるコンデンサも本発明の一態様であり、本発明のコンデンサは、この複数のセラミック複合体シートを備えること、を特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、電極として扱われる導電性層を介して積層できるセラミック複合体シートであるので、セラミック複合体シートの密着力を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本実施形態のセラミック複合体シートを示し、(a)は上面図であり、(b)は断面図である。

[図2]本実施形態のセラミック複合体シートを備えるコンデンサの断面模式図である。

[図3]第1の例の巻回型コンデンサの製造過程を示す模式図である。

[図4]第2の例の巻回型コンデンサの製造過程を示す模式図である。

[図5]第1の例のチップ型コンデンサの製造過程を示す模式図である。

[図6]第2の例のチップ型コンデンサの製造過程を示す模式図である。

[図7]各種の誘電体層の状態を示す写真である。

[図8]各種の誘電体層の比誘電率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明に係るセラミック複合体シート及びこれを備える各種コンデンサの実施形態について詳細に説明する。

[0019] (セラミック複合体シート)

図1に示すように、セラミック複合体シート1は、金属箔2と誘電体層3と導電性層4を積層して成る。金属箔2の片面に誘電体層3が形成され、誘電体層3に導電性層4が形成される。このセラミック複合体シート1の導電性層4と、他のセラミック複合体シート1の金属箔2の面、若しくは誘電体層3や導電性層4を形成しない金属箔2とを向かい合わせにして重ね合わせ、巻回型や積層チップ型等のコンデンサが作製される。

[0020] 金属箔2は、例えば5 μ m以上50 μ m以下の厚みを有する。この金属箔2は、導電材料を主たる材質とする。導電性材料は、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、鉄(Fe)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、又はク

ロム（C r）等の貴金属及び卑金属から選ばれる一種、若しくはこれらの合金である。金属箔2の表面には、アンカー効果による誘電体層3との密着性向上のため、エッチング等の粗面化処理が施されることが望ましい。

[0021] 誘電体層3は、例えば10以上30 μ m以下の厚みを有する。この誘電体層3は、有機樹脂と誘電性セラミック粉末を主たる成分として分散させて含有する。誘電体層3に誘電性セラミック粉末を含有させるので、セラミック複合体シート1の誘電率を高めることができる。また、誘電体層3に有機樹脂を含有しているので、セラミック複合体シート1の誘電傾度を高めることができ、靱性も高めることができる。有機樹脂と誘電性セラミック粉体は、コンデンサの耐電圧向上の観点から、平均粒径0.1 μ m超が望ましい。

[0022] 有機樹脂は、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフッ化ビニリデン等から選ばれる一種又は二種以上の混合である。

[0023] 誘電性セラミック粉末は、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系セラミックのほか、Baの一部をCaやSrで置換するとともにTiの一部をZrで置換した（Ba, Ca, Sr）（Ti, Zr）O₃系セラミック等から選ばれる一種又は二種以上の混合であり、例えば、チタン酸バリウム（BaTiO₃）系、チタン酸ストロンチウム（SrTiO₃）系、チタン酸カルシウム（CaTiO₃）系、チタン酸マグネシウム（MgTiO₃）系、ジルコン酸カルシウム（CaZrO₃）系、チタン酸ジルコン酸カルシウム（PCZT）系、ジルコン酸バリウム（BaZrO₃）系、酸化チタン（TiO₂）系が挙げられる。

[0024] この誘電体層3の製造工程を例示する。例えばチタン酸バリウムに分散溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を重量部で1：1の割合で混合した混合液を調製する。また、ポリアミドイミドに分散溶媒としてNMPを重量部1：4の割合でNMPを多く混合した混合液を調製する。両混合液の分散溶媒は、誘電性セラミック粉末の凝集抑制を考慮して選択でき、同

種のものが望ましい。この両混合液を重量部 1 : 0.1 以上 1.0 以下の割合で混合する。

[0025] そして、このチタン酸バリウムとポリアミドイミドの混合液を、粗面化処理を施したアルミニウム箔等の金属箔 2 に $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の厚さで塗布する。但し、金属箔 2 の一辺に帯状の未塗工部分 2a を残しておく。塗布の方法としては、グラビア塗工、ダイ塗工、スクリーン印刷等の各種公知の手法を用いることができる。塗工終了の後、摂氏 100 度以上 120 度以下で熱処理を行い、溶媒を乾燥させる。なお、溶媒を乾燥させた後、プレス処理を施し、誘電体層 3 の密度を上げてよい。

[0026] ここで、誘電体層 3 中の誘電性セラミック粉末の含有量は、有機樹脂の含有量に対して $70\text{wt}\%$ 以上 $97.5\text{wt}\%$ 以下であることが望ましい。 $70\text{wt}\%$ 未満となると、有機樹脂に誘電性セラミック粉末を含ませて誘電率を高める効果が低くなる。また、誘電体層 3 は空隙を多く含み、この空隙に起因して耐電圧が低下する。そのため、誘電性セラミック粉末の含有量を、有機樹脂の含有量に対して $70\text{wt}\%$ 未満の誘電体層 3 を作製しようとする、空隙を除去する工程を追加するか、空隙がない部分のみを用いる必要が生じ、歩留まりが悪化する。一方、 $97.5\text{wt}\%$ 超となると、誘電体層 3 が多数のひび割れや空隙が生じる所謂ボロボロな状態となり、耐電圧が低下するどころか、最悪の場合には塗工すらできず誘電体層 3 として利用し難くなる。

[0027] 推測であり、このメカニズムに限定されるものではないが、誘電性セラミック粉末の含有量に空隙やひび割れの観点で下限及び上限が存在することとなったのは次の理由によるものと考えられる。

[0028] まず有機樹脂は両混合液の混合過程で吸着剤及び結合剤となる。即ち、有機樹脂は、誘電性セラミック粉末の粒子表面を覆い、溶媒との親和性を高める。また、誘電性セラミック粉末の粒子表面を覆った有機樹脂は、有機樹脂同士を媒介として、誘電性セラミック粉末同士を結合させる。また、両混合液の混合過程において、誘電性セラミック粉末の量が少ないと、換言すると

有機樹脂の量が多いと、結合剤としての機能により、誘電性セラミック粉末の粒子間に多くの有機樹脂が存在し、混合過程で有機樹脂が泡立ってしまった。そのため、混合液を乾燥させた後には、空隙が多く存在する誘電体層3が作製されてしまったものと考えられる。

[0029] 一方、両混合液の混合過程において、誘電性セラミック粉末の量が多いと、換言すると有機樹脂の量が少ないと、有機樹脂は吸着剤としての機能は発揮して誘電性セラミック粉末の粒子表面を覆うが、有機樹脂は結合剤としての機能を十分に発揮することができず、そのため、混合液を乾燥させた後の誘電体層3はボロボロになり、ひび割れや空隙が多く存在することとなってしまったと考えられる。

[0030] 導電性層4は、例えば0.5 μm 以上5 μm 以下の厚みを有する。この導電性層4は、導電性材料を主たる成分とする。導電性材料としては、天然又は人造の黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、ケッチェンブラック、アセチレンブラックから選ばれる一種又は二種以上の混合である。導電性材料の粒径は、平均15 μm 以下が望ましく、また導電性層4には平板状の粒子形状の導電性材料が含まれていることが望ましい。平板状の粒子形状の導電性材料は、平板面と金属箔2の表面とが平行した状態で、導電性層4の表面に配置される。したがって、平板状の粒子形状の導電性材料は、金属層2と面接触するので、金属箔2との接触面積が広くなり、大きな密着力を得られる。更に望ましくは、平板状の粒子形状の導電性材料に加えて、球形粒子形状の導電性材料が含まれる。平板状の粒子形状の導電性材料間に球形粒子形状の導電性材料が介在し、平板状の粒子形状の導電性材料同士の導電性が高まる。

[0031] 尚、平板とは、平面状の平板面を有しており、この平板面の短辺長が0.5以上10 μm 以下、長辺長が0.5以上10 μm 以下であり、厚さが0.5以上2 μm 以下の形状をいい、球形には、真球、楕円体、多面体、又はこれらが重複して接続し合って形作られた形状が含まれる。

[0032] この導電性層4は、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）等のエラストマ

ーを結合剤として導電性材料を層内に固定化する。例えば、純水を分散溶媒として平板状の黒鉛と球形状のカーボンブラックを重量部 10 : 1 の割合で混合し、スチレン・ブタジエンゴムを結合剤として 1 の割合で添加したスラリーを作製し、誘電体層 3 上に 0.5 以上 5 μm 以下の厚さで塗布する。塗工を終了すると、熱処理を行い、溶媒を乾燥させる。

[0033] (コンデンサ)

以上のセラミック複合体シート 1 を、図 2 に示すように、導電性層 4 と金属箔 2 とが接触するように向き合わせて複数枚を積み重ね、セラミック複合体シート 1 の積層体に、熱及び圧力をかけることで、導電性層 4 と金属箔 2 とが密着し、コンデンサが作製される。

[0034] (第 1 の巻回型コンデンサ例)

例えば、図 3 の (a) に示すように、帯状に長い一对のセラミック複合体シート 1 を、長手方向及び短手方向を揃え、但し未塗工部分 2 a の向きを逆にして重ね合わせる。即ち、誘電体層 3 及び導電性層 4 を塗工していない未塗工部分 2 a が重ならないようにする。また、一方のセラミック複合体シート 1 の導電性層 4 に他方のセラミック複合体シート 1 の金属箔 2 が載るように重ね合わせる。

[0035] 図 3 の (b) に示すように、積層した一对のセラミック複合体シート 1 を誘電体層 3 側を巻き込むように巻回する。これにより、一对のセラミック複合体シート 1 が巻回された円筒状のコンデンサ素子 6 1 が形成される。

[0036] 図 3 の (c) に示すように、この円筒体の両端部に露出した未塗工部分 2 a の端面にメタリコンによって電極金属を蒸着させ、一方の素子端面には正極側電極部 5 - 1、他方の素子端面には負極側電極部 5 - 2 を形成する。このように各素子端面は異なる電極で構成されている。この場合、電極金属としては、半田付けなど、接続の容易性から半田付け可能な金属を用いればよい。この半田付け可能な金属にはたとえば、亜鉛、錫合金などの金属を用いればよい。その他、半田付け可能な金属にはたとえば、アルミニウムと亜鉛の合金、アルミニウムと錫合金、亜鉛と錫合金などを用いてもよい。

[0037] 電極部 5-1、5-2 は、端子板 67 に設けられた正極側外部端子 64-1、負極側外部端子 64-2 とリード線 63 により接続されている。すなわち、正極側電極部 5-1 と正極側外部端子 64-1、負極側電極部 5-2 と負極側外部端子 64-2 は、リード線 63 を用いて半田により接続されている。このとき、図 3 の (d) に示すように、負極側外部電極 64-2 に接続したリード線 63 は、コンデンサ素子 61 の中空部を通して、負極側外部端子 64-2 が配置される面に引き出され、負極側外部端子 64-2 と接続される。

[0038] 図 3 の (d) に示すように、リード線 63 を正極側外部端子 64-1、負極側外部端子 64-2 と接続した後、コンデンサ素子 61 をケース 65 に収納し、ケース 65 内に絶縁性樹脂 66 を充填して硬化処理を施して巻回型コンデンサが作製される。

[0039] (第 2 の巻回型コンデンサ例)

図 4 の (a) に示すように、帯状に長い一对のセラミック複合体シート 1 の未塗工部分 2a を所定の間隔で切り除いて、長手方向にタブ 2b を形成する。この一对のセラミック複合体シート 1 を長手方向及び短手方向を揃え、またタブ 2b の方向を揃えて重ね合わせる。また、一方のセラミック複合体シート 1 の導電性層 4 に他方のセラミック複合体シート 1 の金属箔 2 が載るように重ね合わせる。

[0040] 図 4 の (b) に示すように、積層した一对のセラミック複合体シート 1 を導電性層 4 側を巻き込むように巻回し、円筒状のコンデンサ素子を形成する。このコンデンサ素子の一方端部には、一方のセラミック複合体シート 1 のタブ 2b-1 によって、コンデンサ素子の端面から突出した正極側電極部 5-1 が作られ、また他方のセラミック複合体シート 1 のタブ 2b-2 によって、コンデンサ素子の端面から突出した負極側電極部 5-2 が作られ、電極部 5-1、5-2 は互いに対向するように形成する。

[0041] このコンデンサ素子の電極部 5-1、5-2 と、封口板に設けられた外部端子と接続した後、ケースに収容し、封止樹脂を充填して硬化処理を施して

、巻回型コンデンサが作製される。

[0042] (第1のチップ型コンデンサ例)

図5の(a)に示すように、未塗工部分2aが交互に逆に向き、誘電体層3と導電性層4が積み重ねるように、矩形状のセラミック複合体シート1を複数枚重ね合わせる。図5の(b)に示すように、導電性層4と金属箔2とが空気層を挟むことなく密着し、上下のセラミック複合体シート1同士が強固に積層される。

[0043] 図5の(c)に示すように、一方に突き出た未塗工部分2aが露出するように積層体を樹脂でモールドする。積層体の未塗工部分2aの露出面に、銅などの金属を塗布し、外部電極68a、68bを形成する。外部電極68a、68bは、セラミック複合体シート1の積層体の対向する2つ面に形成されたことになる。これにより、複数枚のセラミック複合体シート1が積層された積層チップ型コンデンサが作成される。

[0044] (第2のチップ型コンデンサ例)

図6の(a)及び(b)に示すように、セラミック複合体シート1の導電性層4側にアルミニウム箔等の金属箔6を重ね合わせる。金属箔6は、セラミック複合体シート1のように誘電体層3や導電性層4は形成されていない。セラミック複合体シート1の未塗工部分2aとは反対側に金属箔6がはみ出るように、セラミック複合体シート1と金属箔6を重ね合わせる。そして、セラミック複合体シート1と金属箔6の積層体に熱及び圧力を加えると、導電性層4と金属箔6とが空気層を挟むことなく積層される。

[0045] 図6の(c)に示すように、一方に突き出た金属箔6の一端および未塗工部分2aが露出するように樹脂で積層体をモールドする。積層体の未塗工部分2aの露出面に、銅などの金属を塗布し、外部電極68a、68bを形成する。セラミック複合体シート1の積層体の対向する2つ面に形成されたことになる。これにより、一枚のセラミック複合体シート1と一枚の金属箔6とを接続して成るチップ型コンデンサが作成される。

[0046] (作用効果)

以上のように、このセラミック複合体シート 1 は、金属箔 2 上に有機樹脂と誘電性セラミック粉末とを含む誘電体層 3 を積層し、誘電体層 3 上に導電性層 4 を積層するようにした。

[0047] 導電性層 4 は、コンデンサにおいて電極として扱われるため、導電性層 4 の含有粒子を誘電体層 3 のように耐電圧を考慮して大きく規制する必要がない。そのため、導電性層 4 と金属箔 2、6 との密着性を高めることができ、高い耐電圧と剥離抑制とを両立できる。

[0048] 特に、平板状の粒子形状を有する導電性材料が導電性層 4 に含まれるようにすればよい。平板状の導電性材料は金属箔 2、6 と面接触するため、金属箔 2、6 との接触面積が球形粒子と比べて大きく、この平板状の導電性材料を含む導電性層 4 は金属箔 2、6 と強く密着する。

[0049] また、導電性層 4 には、更に球形粒子形状を有する導電性材料が含まれるようにすればよい。金属箔との密着性を維持しつつ、球形粒子形状を有する導電性材料を介することで、平板状の粒子形状を有する導電性材料同士の導電性が高まり、金属箔 2、6 と導電性層 4 との導電性が高まる。

[0050] また、誘電体層に誘電性セラミック粉末を含有しているので、誘電率が高いコンデンサを作製することができる。さらに、誘電体層に有機樹脂を含有しているので、誘電傾度が高く、また、靱性が高いコンデンサを作製することができる。

[0051] 尚、本実施形態では、有機樹脂は、ポリアミドイミド樹脂であり、誘電性セラミック粉末は、チタン酸バリウム粉末であり、導電性層 4 は、黒鉛とカーボンプラックを含むようにしたが、これに限られない。

[0052] また、本実施形態では、セラミック複合体シート 1 の導電性層 4 に他方のセラミック複合体シート 1 のアルミニウム箔 2 が載るように重ね合わせて一対のセラミック複合体シート 1 を作成したが、密着性をさらに高めるために、一対のセラミック複合体シート 1 を重ね合わせた状態で、熱及び圧力を加えて一体化させてもよく、セラミック複合体シート 1 同士の間に銀ペーストを介在させてもよい。

[0053] また、誘電性セラミック粉末と有機樹脂の重量比率を変えた各種の誘電体層3を実際に作製し、誘電体層3の誘電率を計測するとともに、誘電体層3の状態を観察した。誘電体層3の作製に際し、誘電性セラミック粉末としてチタン酸バリウムを用い、チタン酸バリウムに分散溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を重量部で1:1の割合で混合した混合液を調製した。また、有機樹脂としてポリアミドイミドを用い、ポリアミドイミドに分散溶媒としてNMPを重量部1:4の割合でNMPを多く混合した混合液を調製した。

[0054] そして、この両混合液を次の重量比率となるように混合して、各種の混合液を得た。即ち、ポリアミドイミドに対してチタン酸バリウムが65wt%となる第1の混合液、ポリアミドイミドに対してチタン酸バリウムが70wt%となる第2の混合液、ポリアミドイミドに対してチタン酸バリウムが80wt%となる第3の混合液、ポリアミドイミドに対してチタン酸バリウムが90wt%となる第4の混合液、ポリアミドイミドに対してチタン酸バリウムが97.5wt%となる第5の混合液、及びポリアミドイミドに対してチタン酸バリウムが98.0wt%となる第6の混合液を得た。

[0055] これら第1乃至第6の混合液を、アルミニウム箔にドクターブレード方法にて塗布し、摂氏90度で30分間熱処理を行って溶媒を乾燥させ、各誘電体層3を得て、状態を写真撮影するとともに、比誘電率を測定した。この結果を図7及び図8に示す。図7は、第1及び第6の混合液で得られた誘電体層3を撮影した写真である。図8は、各混合液で得られた誘電体層3の比誘電率を示すグラフである。

[0056] 図7(a)に示すように、ポリアミドイミドに対してチタン酸バリウムが65wt%となる第1の混合液を由来とする誘電体層3は、多くの空隙Vが存在している。尚、この第1の混合液の混合過程では泡立ちが見られた。図7(b)に示すように、ポリアミドイミドに対してチタン酸バリウムが98.0wt%となる第6の混合液を由来とする誘電体層3は、ひび割れCが生じ、所謂ボロボロの状態であった。一方、ポリアミドイミドに対してチタン

酸バリウムが70以上97.5wt%以下に収まる第2乃至第5の混合液を由来とする誘電体層3には空隙が見られなかった。

[0057] この状態観察の結果より、誘電体層3中の誘電性セラミック粉末の含有量は、有機樹脂の含有量に対して70wt%以上97.5wt%以下とすることが望ましく、これにより更に高い耐電圧を得ることができる。

[0058] また、図8に示すように、比誘電率は、誘電体層3中の誘電性セラミック粉末の含有量が、有機樹脂の含有量に対して70wt%以上97.5wt%以下であれば、70wt%のときの比誘電率(ϵ_s)が平均34.5となり、80wt%のときの比誘電率が平均43.1となり、90wt%のときの比誘電率が平均52.2となり、97.5wt%のときの比誘電率が平均60.3となり、誘電性セラミック粉末の増加に比例して増加する。一方、この70wt%以上97.5wt%以下の範囲を逸脱すると、比誘電率は、急激に減少してしまう。

[0059] この結果により、誘電体層3中の誘電性セラミック粉末の含有量は、有機樹脂の含有量に対して70wt%以上97.5wt%以下とすることが望ましく、これにより、より高容量のコンデンサが得られる。

符号の説明

- [0060] 1 セラミック複合体シート
2 金属箔
2 a 未塗工部分
2 b タブ
3 誘電体層
4 導電性層
5-1 正極側電極部
5-2 負極側電極部
6 金属箔
6 1 コンデンサ素子
6 3 リード線

6 4 - 1 正極側外部端子

6 4 - 2 負極側外部端子

6 5 ケース

6 6 封止樹脂

6 7 端子板

6 8 a 外部電極

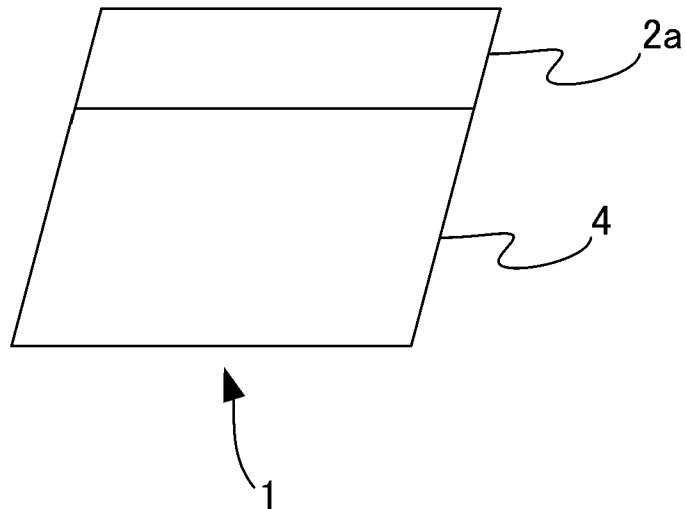
6 8 b 外部電極

請求の範囲

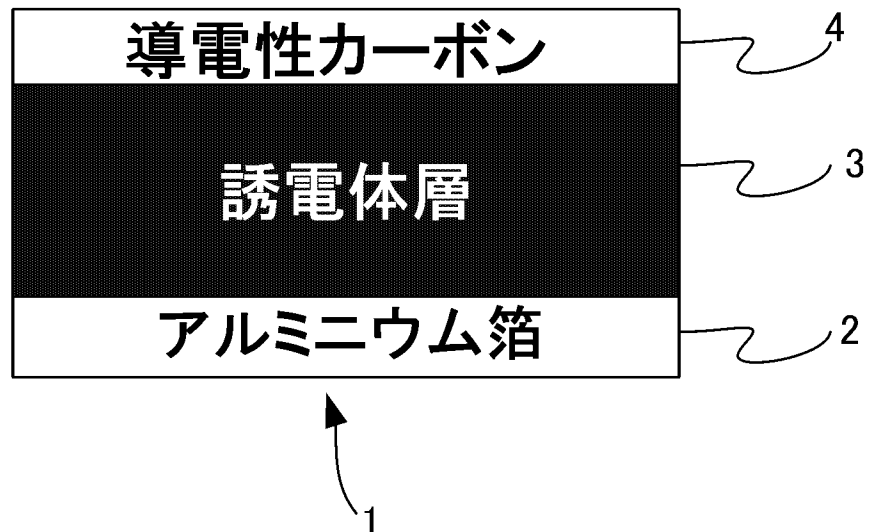
- [請求項1] 金属箔と、
 前記金属箔上に積層され、有機樹脂と誘電性セラミック粉末とを含む誘電体層と、
 前記誘電体層上に積層される導電性層と、
 を備えること、
 を特徴とするセラミック複合体シート。
- [請求項2] 前記導電性層には、平板状の粒子形状を有する導電性材料が含まれること、
 を特徴とする請求項1記載のセラミック複合体シート。
- [請求項3] 前記導電性層には、更に球形粒子形状を有する導電性材料が含まれること、
 を特徴とする請求項2記載のセラミック複合体シート。
- [請求項4] 前記誘電体層中の前記誘電性セラミック粉末の含有量は、
 前記有機樹脂の含有量に対して70wt%以上97.5wt%以下であること、
 を特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載のセラミック複合体シート。
- [請求項5] 前記有機樹脂は、ポリアミドイミド樹脂であり、
 前記誘電性セラミック粉末は、チタン酸バリウム粉末であること、
 を特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のセラミック複合体シート。
- [請求項6] 前記導電性層は、平板状の粒子形状を有する黒鉛と球形粒子形状を有するカーボンブラックを含むこと、
 を特徴とする請求項3記載のセラミック複合体シート。
- [請求項7] 請求項1乃至6の何れかに記載の複数のセラミック複合体シートを備えること、
 を特徴とするコンデンサ。

[図1]

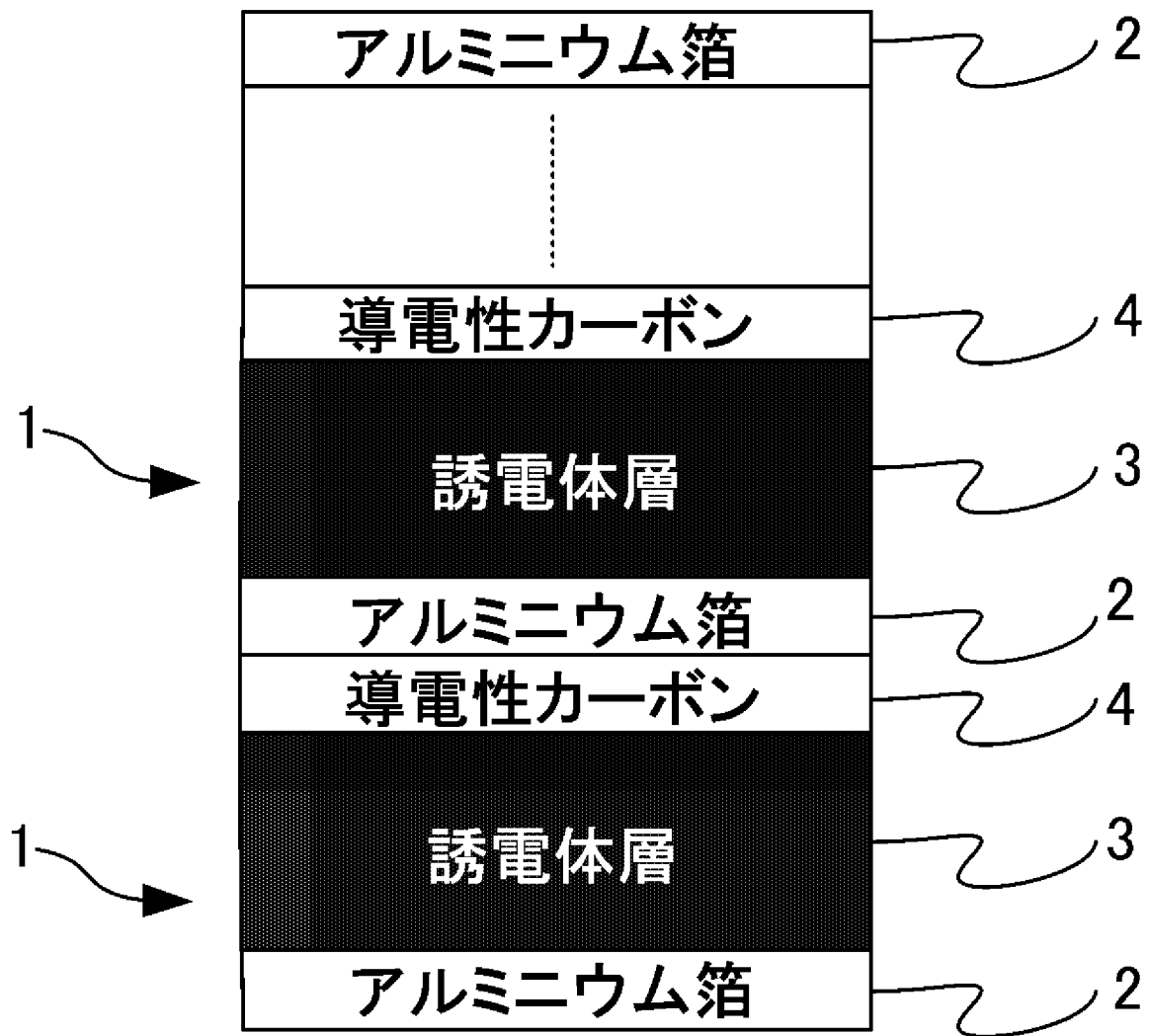
(a)



(b)

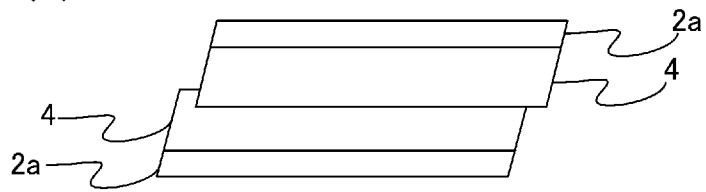


[図2]

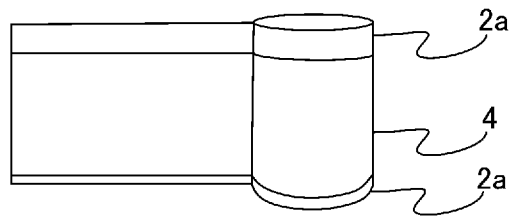


[図3]

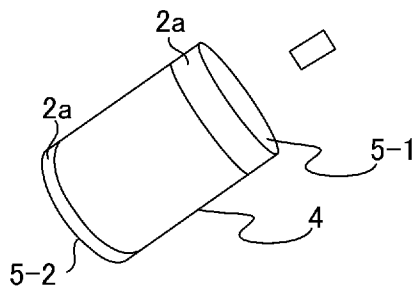
(a)



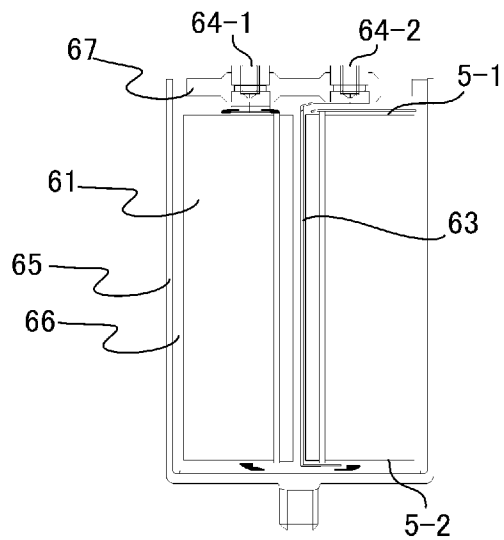
(b)



(c)

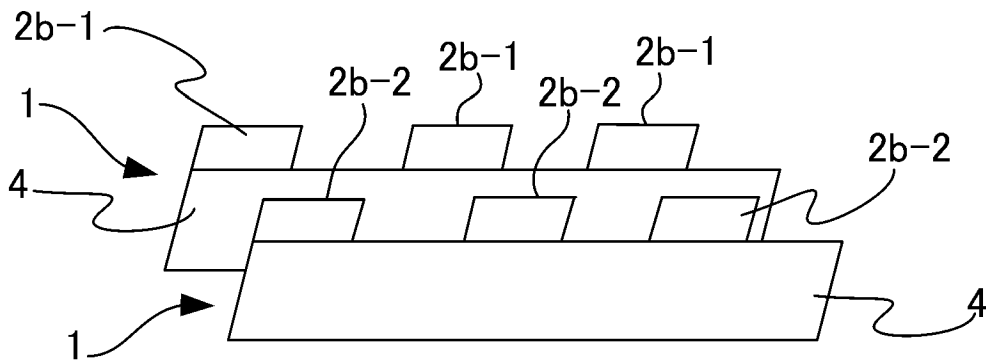


(d)

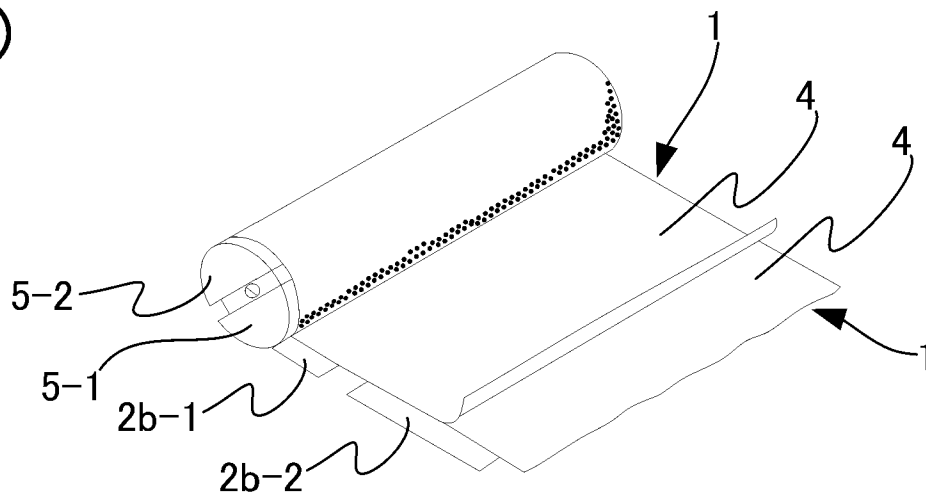


[図4]

(a)

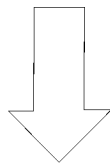
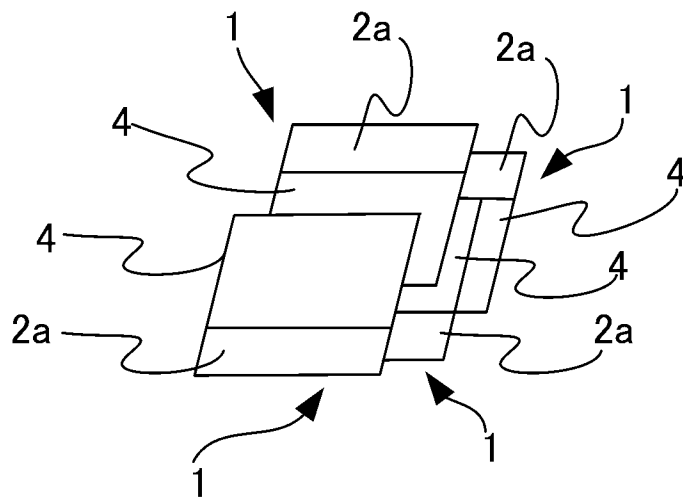


(b)

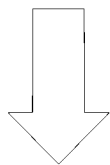
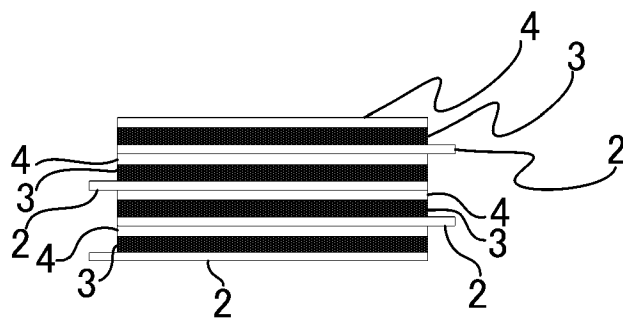


[図5]

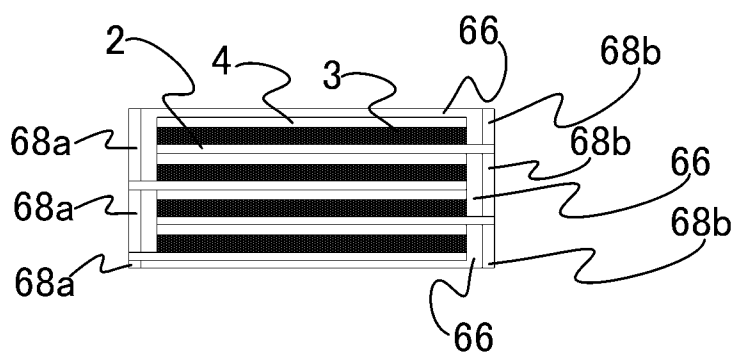
(a)



(b)

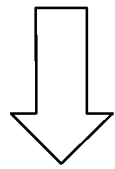
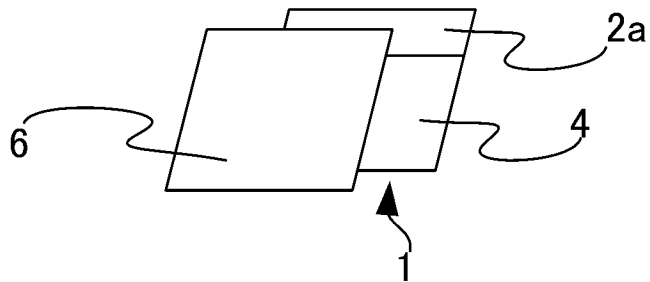


(c)

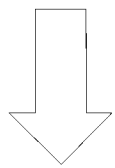
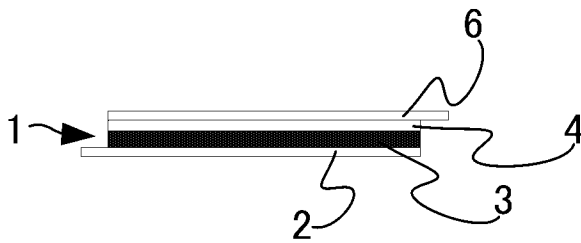


[図6]

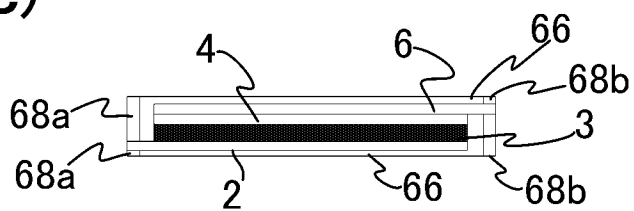
(a)



(b)

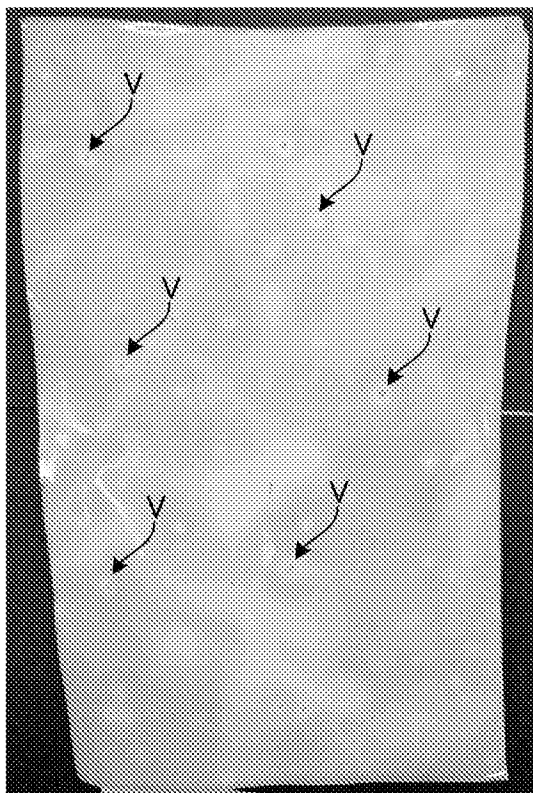


(c)

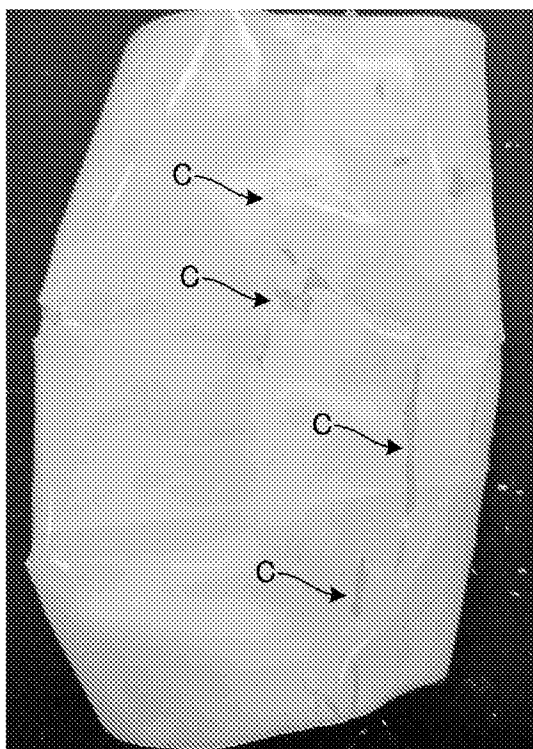


[図7]

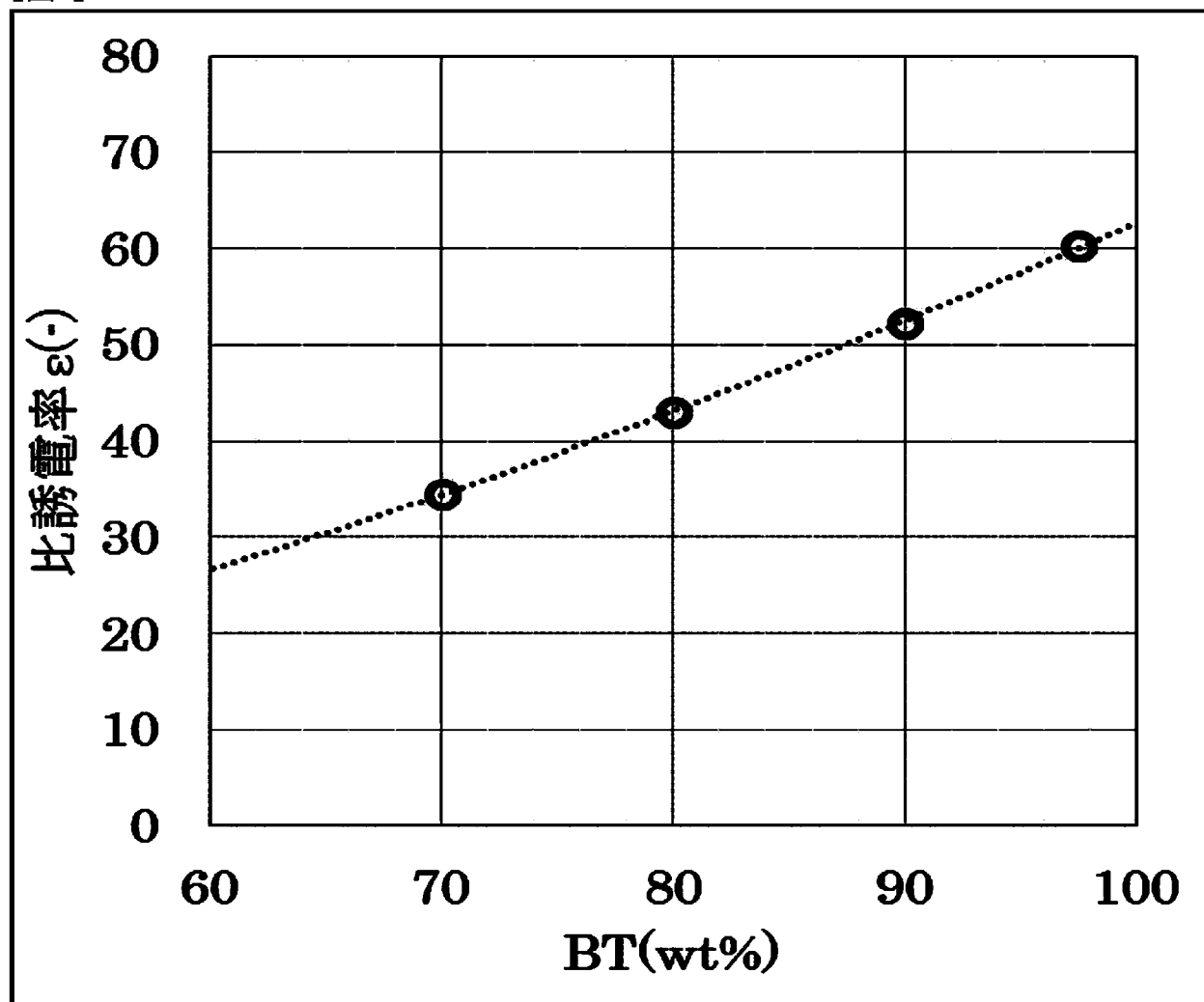
(a)



(b)



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01G4/32 (2006.01) i, H01G4/18 (2006.01) i, H01G4/33 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01G4/32, H01G4/18, H01G4/33

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-17689 A (HOKURIKU ELECT IND) 17 January 1997, paragraphs [0008], [0011], fig. 1 (Family: none)	1, 7 2-6
Y	JP 50-61435 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 27 May 1975, page 1, right column, lines 1-6, page 2, upper left column, line 13 to upper right column, line 1 (Family: none)	2-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07.05.2018

Date of mailing of the international search report

22.05.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-539285 A (OAK MITSUI INC.) 16 December 2010, paragraphs [0013], [0015] & US 2009/0073636 A1, paragraphs [0024], [0026] & WO 2009/035815 A1 & CN 101855074 A	4-5
A	JP 49-103154 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 30 September 1974, upper left column, line 7 to upper right column, line 6, fig. 1 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G4/32(2006.01)i, H01G4/18(2006.01)i, H01G4/33(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G4/32, H01G4/18, H01G4/33

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 9-17689 A（北陸電気工業株式会社）1997.01.17, 段落[0008], [0011], 図1（ファミリーなし）	1, 7 2-6
Y	JP 50-61435 A（大日本インキ化学工業株式会社）1975.05.27, 第1頁右欄第1-6行, 第2頁左上欄第13行-右上欄第1行（ファミリーなし）	2-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

多田 幸司

5D

5292

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-539285 A (オークミツイ, インク.,) 2010.12.16, 段落 [0013], [0015] & US 2009/0073636 A1 , 段落[0024], [0026] & WO 2009/035815 A1 & CN 101855074 A	4-5
A	JP 49-103154 A (松下電器産業株式会社) 1974.09.30, 左上欄第7 行-右上欄第6行, 第1図 (ファミリーなし)	1-7