

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01G 4/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580018824.0

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100583326C

[22] 申请日 2005.4.8

[21] 申请号 200580018824.0

[30] 优先权

[32] 2004.6.9 [33] US [31] 10/864,309

[86] 国际申请 PCT/US2005/011884 2005.4.8

[87] 国际公布 WO2006/001872 英 2006.1.5

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.8

[73] 专利权人 费罗公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 斯里尼瓦桑·斯里德哈兰

乌梅什·库马

钱德拉谢卡尔·S·卡迪尔卡

[56] 参考文献

US6185087B1 2001.2.6

CN1186315A 1998.7.1

CN1332131A 2002.1.23

CN1461022A 2003.12.10

CN1171610A 1998.1.28

US6649554B1 2003.11.18

CN1316401A 2001.10.10

CN1212444A 1999.3.31

审查员 史永良

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

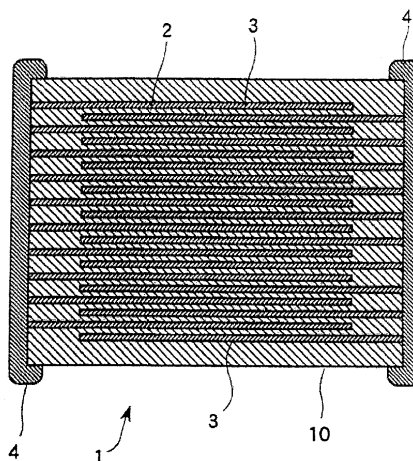
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于电容器的含无铅无镉玻璃的铜端电极
油墨

[57] 摘要

无铅无镉的玻璃组分特别适合用于导电油墨领域。本发明包括含有铜端电极的电容器，铜端电极通过煅烧含有玻璃组分的油墨来制备，所述玻璃组分包括最高达约 65 摩尔%的 ZnO、最高达约 51 摩尔%的 SrO、约 0.1 摩尔% - 约 61 摩尔%的 B₂O₃、最高约 17 摩尔%的 Al₂O₃、约 0.1 摩尔% - 约 63 摩尔%的 SiO₂、最高约 40 摩尔%的 BaO + CaO 以及最高达约 20 摩尔%的 MgO。



1. 一种含有铜端电极的电容器，所述铜端电极是通过煅烧含有玻璃组分的无铅无镉的油墨来制备的，所述玻璃组分包括：
 - a. 最高达 65 摩尔%的 ZnO ;
 - b. 0.1 摩尔%-61 摩尔%的 B_2O_3 ;
 - c. 0.1 摩尔%-63 摩尔%的 SiO_2 ; 以及
 - d. 其中， B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为 0.7-5。
2. 根据权利要求 1 所述的电容器，其中，玻璃组分包括：
 - a. 最高达 51 摩尔%的 SrO ;
 - b. 最高达 17 摩尔%的 Al_2O_3 ;
 - c. 最高达 40 摩尔%的 $\text{BaO}+\text{CaO}$; 以及
 - d. 最高达 20 摩尔%的 MgO 。
3. 根据权利要求 2 所述的电容器，其中，在玻璃组分中 B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为 0.7-3。
4. 根据权利要求 2 所述的电容器，其中，玻璃组分含有 5 摩尔%-60 摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 。
5. 根据权利要求 4 所述的电容器，其中，玻璃组分不包括碱金属氧化物。
6. 根据权利要求 1 所述的电容器，其中，玻璃组分包括：
 - a. 20 摩尔%-60 摩尔%的 ZnO ;
 - b. 最高达 49 摩尔%的 SrO ;
 - c. 0.1 摩尔%-61 摩尔%的 B_2O_3 ;
 - d. 0.1 摩尔%-17 摩尔%的 Al_2O_3 ;
 - e. 0.1 摩尔%-63 摩尔%的 SiO_2 ;
 - f. 0.1 摩尔%-40 摩尔%的 $\text{BaO}+\text{CaO}$;
 - g. 最高达 20 摩尔%的 MgO ;
 - h. 其中， B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为 0.7-3。
7. 根据权利要求 6 所述的电容器，其中，玻璃组分含有 5 摩尔%-60 摩尔%的 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 。

8. 根据权利要求6所述的电容器, 其中, 玻璃组分含有25摩尔%-35摩尔%的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ 。

9. 根据权利要求6所述的电容器, 其中, 玻璃组分含有5摩尔%-15摩尔%的 MgO 。

10. 根据权利要求6所述的电容器, 其中, 玻璃组分进一步含有0.1摩尔%-30摩尔%的 CuO 。

11. 根据权利要求8所述的电容器, 其中, 玻璃组分进一步含有2摩尔%-15摩尔%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. 根据权利要求1所述的电容器, 其中, 玻璃组分包括:

- a. 0.1摩尔%-65摩尔%的 ZnO ;
- b. 0.1摩尔%-51摩尔%的 SrO ;
- c. 0.1摩尔%-61摩尔%的 B_2O_3 ;
- d. 0.1摩尔%-17摩尔%的 Al_2O_3 ;
- e. 0.1摩尔%-63摩尔%的 SiO_2 ;
- f. 0.1摩尔%-40摩尔%的 $\text{BaO}+\text{CaO}$;
- g. 0.1摩尔%-20摩尔%的 MgO 。

13. 根据权利要求1所述的电容器, 其中, 玻璃组分包括:

- a. 10摩尔%-56摩尔%的 ZnO ;
- b. 0.1摩尔%-49摩尔%的 SrO ;
- c. 15摩尔%-35摩尔%的 B_2O_3 ;
- d. 0.1摩尔%-17摩尔%的 Al_2O_3 ;
- e. 1摩尔%-35摩尔%的 SiO_2 ;
- f. 0.1摩尔%-35摩尔%的 $\text{BaO}+\text{CaO}$;
- g. 0.1摩尔%-15摩尔%的 MgO ;
- h. 其中, B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为0.8-4。
- i. 其中, 该油墨的粘度为20,000厘泊-30,000厘泊。

14. 根据权利要求1所述的电容器, 其中, 玻璃组分包括:

- a. 40摩尔%-60摩尔%的 ZnO ;
- b. 0摩尔%的 SrO ;

- c. 20 摩尔%-30 摩尔%的 B_2O_3 ;
 - d. 0.2 摩尔%-15 摩尔%的 Al_2O_3 ;
 - e. 10 摩尔%-25 摩尔%的 SiO_2 ;
 - f. 1 摩尔%-15 摩尔%的 MgO ;
 - g. 其中, 玻璃组分不包含碱金属氧化物;
 - h. 其中, B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为 1.0-1.8;
 - i. 其中, 该油墨的粘度为 15,000 厘泊-35,000 厘泊。
15. 一种用于形成导电铜线路的无铅无镉油墨, 所述油墨包括玻璃组分和金属组分, 所述玻璃组分包括:
- a. 最高达 65 摩尔%的 ZnO ;
 - b. 0.1 摩尔%-61 摩尔%的 B_2O_3 ;
 - c. 0.1 摩尔%-63 摩尔%的 SiO_2 ;
 - d. 其中, B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为 0.7-5;
 - e. 其中, 该油墨的粘度为 15,000 厘泊-35,000 厘泊; 以及
 - f. 其中, 所述油墨包括以重量计 1%-22%的所述玻璃组分。
16. 根据权利要求 15 所述的油墨, 其中, 玻璃组分进一步包括:
- a. 0.1 摩尔%-20 摩尔%的 MgO , B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为 0.7-4;
- 以及
- b. 所述油墨包括以重量计 55 摩尔%-85 摩尔%的所述金属组分。
17. 根据权利要求 15 所述的油墨, 其中, 玻璃组分进一步包括 BaO 和 CaO , 其中 $BaO+CaO$ 总量为 0.1 摩尔%-40 摩尔%。
18. 根据权利要求 15 所述的油墨, 其中, 玻璃组分进一步包括:
- a. 0.1 摩尔%-51 摩尔%的 SrO ;
 - b. 0.1 摩尔%-17 摩尔%的 Al_2O_3 。
19. 根据权利要求 18 所述的油墨, 其中, 玻璃组分进一步包括:
- a. 0.1 摩尔%-17 摩尔%的 Al_2O_3 ;
 - b. 0.1 摩尔%-20 摩尔%的 CuO 。
20. 根据权利要求 18 所述的油墨, 其中, 玻璃组分进一步包括:
- a. 45 摩尔%-65 摩尔%的 ZnO ;

- b. 10 摩尔%-35 摩尔%的 B_2O_3 ;
 - c. 1 摩尔%-20 摩尔%的 SiO_2 ;
 - d. 0.1 摩尔%-20 摩尔%的 MgO ;
 - e. 0.1 摩尔%-5 摩尔%的 Al_2O_3 ;
 - f. 其中, B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为 0.7-2.5。
21. 根据权利要求 15 所述的油墨, 其中, 所述玻璃组分进一步包括:
- a. 0.1 摩尔%-20 摩尔%的 $Co_3O_4+MnO_2$;
 - b. 0.1 摩尔%-17 摩尔%的 $La_2O_3+Y_2O_3+Ga_2O_3$ 。
22. 一种用于制备具有终端的多层陶瓷片式电容器的方法, 所述方法包括:
- a. 通过交替堆积介电材料和导电电极材料来形成未处理的片;
 - b. 煅烧未处理的片以形成多层陶瓷片式电容器体;
 - c. 应用导电的无铅无镉油墨于陶瓷片式电容器体上, 所述油墨包括玻璃组分, 所述玻璃组分包括:
 - i. 最高达 65 摩尔%的 ZnO ;
 - ii. 0.1 摩尔%-61 摩尔%的 B_2O_3 ;
 - iii. 0.1 摩尔%-63 摩尔%的 SiO_2 ;
 - iv. 其中, B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为 0.7-5; 以及
 - v. 其中, 该油墨的粘度为 15,000 厘泊-35,000 厘泊; 以及
 - d. 后煅烧片, 形成导电终端电极。

用于电容器的含有无铅无镉玻璃的铜端电极油墨

技术领域

本发明涉及含有用于生产电子电容器的、含有抗还原的无铅无镉玻璃的无铅无镉的铜端电极油墨（copper termination inks）。

背景技术

电容器是具有储存电能能力的电学组件。电能储存在由聚集在导电电极板上的电荷所产生的静电场中，导电电极板与电势交叉放置，并被绝缘媒介如陶瓷例如钛酸钡（ BaTiO_3 ）、钛酸镁（ MgTiO_3 ）隔开。这些陶瓷电容器用在各种领域如在温度补偿、在半导体和在需要不同介电常数的领域，例如低介电常数K的I类陶瓷和较高介电常数K的II类陶瓷。

陶瓷电容器的传统结构为多层结构，其中，陶瓷电介质层与导电电极相互穿插。交替的导电电极被电连接，得到有两个有效电极的装置，其具有多倍于单层电容器的电容，且堆积在相对较小的体积中。对于高能量密度储存库，这样的多层电容器（MLCC）是最可靠的电子元件。已经开发出这类电容器满足高密度陶瓷电容器的需求。

多层陶瓷电容器由许多相互穿插和交错重叠的金属导电膜（称为电极）和电介质陶瓷氧化物的电绝缘层组成，前者通过沉积（通常用丝网印刷等）厚膜浆料或者油墨来形成，后者则在干燥过的电极上敷设浇注定型的介质带或者浇注介质浆料而成。这类电容器在技术上业已熟知，例如美国专利2,389,420描述了用浇注定型的介质原（未煅烧的）带所形成的单片多层陶瓷电容器的结构、制造和特性。

在典型的多层陶瓷电容器中，终端电极（end termination）提供至关重要的内电极和电容器的外部元件之间的电路。典型的终端电极通过后煅烧终端电极油墨在预烧的多层陶瓷电容器结构上来制备。典型的终端电极油墨包含分散在有机媒介中的金属颗粒和玻璃颗粒。尽管玻璃在终端油墨中占相对小的比例，但是它在以下方面起到主要的作用：提供粘结到电容器本体上的粘

结力；提供终端电极和电容器本体之间相匹配的热膨胀，避免在界面处开裂；确保良好的金属致密性；允许更宽的煅烧温度范围；以及在随后的处理期间，防止电镀液渗透到终端电极。

多层陶瓷电容器合并多个印刷的电极板和陶瓷片层。与单层陶瓷电容器相比，这样的电容器更紧凑，具有更好的温度特性。然而，空气煅烧的传统多层陶瓷电容器相当昂贵，因为它们的电极板使用昂贵的金属如银、金、铂、钯及其合金。因此，已经开发出金属基电极的多层陶瓷电容器。然而，这些多层陶瓷电容器不得不在含有很少氧气的气氛如小于 10ppm 氧气的氮气中煅烧。本发明的目标是开发通常的新型抗还原的终端电极油墨，特别是开发用于终端电极油墨的抗还原的无铅无镉玻璃。

发明内容

本发明提供一种含有铜端电极的电容器，所述铜端电极是通过煅烧含有玻璃组分的无铅无镉的油墨来制备的，所述玻璃组分包括：

- a. 最高达约 65 摩尔%的 ZnO ；
- b. 约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的 B_2O_3 ；
- c. 约 0.1 摩尔%-约 63 摩尔%的 SiO_2 ；以及
- d. 其中， B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 5。

本发明提供一种无铅无镉的、含有铜的、用于生产多层电容器的端电极油墨。该油墨含有玻璃组分。玻璃组分包含至少一种玻璃原料 (glass frit)。至少一种玻璃原料部分结晶以维持高粘度，防止被称为玻璃化 (glassing) 缺陷，该缺陷将干扰焊料润湿性能和粘结力。通常，本发明包括含有金属组分和玻璃组分的终端电极油墨。金属组分包括铜，玻璃组分包括最高达约 65 摩尔%的 ZnO 、最高达约 51 摩尔%的 SrO 、约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的 B_2O_3 、最高达约 17 摩尔%的 Al_2O_3 、约 0.1 摩尔%-约 63 摩尔%的 SiO_2 、最高达约 40 摩尔%的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ 、最高达约 20 摩尔%的 MgO 以及 B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 5。当使用 SC4/5R 型的 Brookfield HAT 粘度计和转子装备来测量时，用于浸渍的铜端电极油墨的粘度为约 15,000 厘泊-约 35,000 厘泊。

在多层陶瓷电容器工业中，不断寻求新型的导电材料 (包括端电极油墨)，其提供改进的粘结到基底的粘结力、改进的对电镀溶液的抗化学性能、更宽的处理温度范围、更好的金属烧结性能。本发明的端电极油墨提供这种理想的特性。本发明进一步提供由本发明的端电极油墨所制备的新型电容器以及熔合该端电极油墨的方法。

本发明的铜端电极油墨在煅烧时表现出良好的粘结到 BaTiO_3 上的粘结力，并且显示出良好的与基金属电极的相容性。本发明的前述和其它特征此后将更充分地描述，并且在权利要求中具体地指出，详细阐述的以下描述是本发明的某些解释性实施方式，然而，这些所指示的仅仅是几种不同的可以使用本发明原则的方式。

附图说明

图 1 是本发明多层陶瓷电容器的正视截面图。

具体实施方式

本发明提供一种含有金属组分、玻璃组分和粘结剂组分的端电极油墨。本发明进一步提供使用此处公开的端电极油墨所制备的电容器。

在该说明书书和所附权利要求中，所有涉及玻璃组分的组分百分比都是以摩尔%表示，比例是以摩尔比例表示。例如组分含有“约 15 摩尔%-约 35 摩尔%的 $\text{BaO}+\text{CaO}$ ”，该陈述的意思指仅仅关于组分中 BaO 和 CaO ， BaO 和 CaO 的组合总量以摩尔量为基础总组分量的约 15 摩尔%-约 35 摩尔%。例如，10 摩尔%的 CaO 和 25 摩尔%的 BaO 。涉及端电极油墨的所有组分百分比都是以重量百分比（重量%）表示。

本发明的玻璃组分是无铅无镉的。正如在本说明书和所附权利要求中通篇使用的，术语“无铅”和“无镉”意思指没有铅、氧化铅或者含铅的玻璃、镉或者含镉的玻璃被有意地加入到组合物。而痕量的元素可能由于来自原料的污染而存在，至于油墨的整个无机部分，铅含量小于 200ppm；同样地，镉含量小于 200ppm。玻璃原料或者本发明的玻璃原料可以包含 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 和碱金属氧化物如 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 和 Fr_2O 。可能和有时候所期望的是，在所实施的发明中，玻璃组合物不包括碱金属氧化物。

可以接受的是，本发明的玻璃组分可以包含一种玻璃原料，或者它可以包含几种玻璃原料（包括非结晶的玻璃原料）的混和物，或者玻璃原料和无机氧化物如 SiO_2 、 ZnO 、 B_2O_3 、 Co_3O_4 等的混和物，以提供理想的玻璃组分。玻璃组分玻璃原料可以用传统的玻璃熔化技术来制备。常见的陶瓷耐熔的、熔凝的二氧化硅或者铂坩埚可以用来制备玻璃原料。典型地，所选择原料的、设计成有理想的玻璃组分的混和物在约 1000-约 1550°C 下熔炼约 60 分钟。在坩埚中所形成的熔融玻璃然后用水冷钢辊或者在水槽中进行淬火来转化成玻璃薄片或者碎玻璃。倾倒在冷钢辊上可得到适合研磨的薄片。这些薄片或

者碎玻璃然后研磨至合适的颗粒分布（如平均颗粒尺寸为约 $1\mu\text{m}$ -约 $6\mu\text{m}$ ）。可以接受的是，更粗的颗粒尺寸 $40\text{-}50\mu\text{m}$ 可以用在浸渍涂层和喷涂领域。进一步可接受的是，玻璃原料的生产本身并不重要，可以使用本领域技术人员所熟知的任何技术。

通常，端电极油墨应用和煅烧在预烧的多层陶瓷电容器片上（即在后煅烧基础上使用）。本发明油墨和玻璃的典型煅烧温度为约 750°C -约 900°C ，优选为约 780°C -约 850°C ，更优选为约 800°C -约 830°C 。

金属组分包括铜金属，铜金属典型地以至少一种粉末或者薄片形式提供。铜粉末的尺寸范围可以为约 $0.1\mu\text{m}$ -约 $40\mu\text{m}$ 。特别地，可以使用多于一种尺寸范围的铜颗粒。例如，第一较细的铜粉末可以具有尺寸分布 $d_{10}=0.1\text{-}0.3$ 微米、 $d_{50}=0.6\text{-}1.1$ 微米以及 $d_{90}=1.5\text{-}3.5$ 微米；第二较粗的铜颗粒可以具有尺寸分布 $d_{10}=2\text{-}5$ 微米、 $d_{50}=3\text{-}8$ 微米以及 $d_{90}=15\text{-}25$ 微米。此处适用的可购买的铜粉末包括 Cu 10K-1 和 Cu8ED（Ferro Corporation，克利夫兰，俄亥俄州）以及 Cu 1050Y 和 Cu MA-CF-E（Mitsui Mining and Smelting Co. Ltd.，东京，日本）。可以接受的是，烧结助剂如钴可以被包含在金属组分中。

有机粘结剂通常为与其它合适的媒介混和的有机树脂。该媒介一般包括一种或者多种溶剂。媒介优选包括溶剂和树脂。可选择地，为了有利于应用油墨于电容器，媒介还可以包括触变胶和润湿剂。任何本质上惰性的粘结剂可以用于本发明实施方式中，它包括有或者没有增厚剂和/或者稳定剂和/或其它普通添加剂的各种有机液体。可以使用的有机液体的例子有脂肪族醇、这种醇的酯例如乙酸酯和丙酸酯，也可以使用萜烯如松油、 α -松油醇和 β -松油醇。合适的萜烯包括可以以 Hercules Corporation 的 Terpeneol® 商标得到的，包括例如 Terpeneol® Prime 318。适合的还有丙烯酸树脂的溶液如较低醇的聚甲基丙烯酸酯、或者乙基纤维素在溶剂如松油中形成的溶液、乙二醇单乙酸酯的单丁基醚、甲醇煤油、邻苯二甲酸二丁酯、己二醇、2,4,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、乙基羟乙基纤维素、木松香、乙基纤维素和酚醛树脂的混和物、乙二醇单乙酸酯的单丁基醚或者其混和物。另外，可以使用 Dow Chemical Company（米德兰，密歇根州）在以 Dowanol® 或者 Carbitol® 商标所销售的溶剂。适合于本发明实施方式的这种 Dowanol® 溶剂

包括丙二醇、甲醚、双丙二醇甲基醚、三丙烯乙二醇甲基醚、丙二醇甲醚乙酸酯、双丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇正丙基醚、双丙二醇正丙醚等。Carbitol® 商标下所销售的合适溶剂包括丁基卡必醇（二乙二醇单丁基醚）、丁基卡必醇乙酸酯（二乙二醇单丁基醚乙酸酯）等。这些和其它溶剂的各种组合可以配制，获得每个应用领域所需要的理想粘度和挥发性能。

潜在合适的触变剂的例子包括有机基的触变剂如例如乙基纤维素、氢化的蓖麻油、硅酸盐及其衍生物。

潜在合适的润湿剂（即表面活性剂）包括脂肪酸酯例如 N-牛油-1,3-二氨基丙烷二油酸酯、N-牛油环丙二胺二乙酸酯、N-椰油环丙二胺、 β -二胺、N-油酸环丙二胺、N-牛油环丙二胺和/或者 N-牛油环丙二胺二油酸酯。

本发明的玻璃组分提供优异的粘结到普通电容器基底（包括 BaTiO_3 ）上的粘结力和良好的铜致密化性能。申请人还认为：本发明的油墨可以用于其它的电容器基底如用 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 MgTiO_3 所组成的那些基底。进一步，它们允许更宽的煅烧温度范围，而且没有起泡或者玻璃化效应。认为 ZnO 的存在促使端电极油墨粘结到 BaTiO_3 基底上，这是由于在界面处形成钛酸锌。在 B_2O_3 对 SiO_2 的比例超过 0.7 的条件下， B_2O_3 对 SiO_2 的比例被认为在铜致密化中起到重要作用，优选超过 1.0，以提供合适的或者优异的铜致密化性能。端电极的理想性能包括宽的处理范围（煅烧温度）、良好的粘结到 BaTiO_3 基底（其它的典型的介电元件）上的粘结力、良好的对电镀溶液的抗化学性能、良好的焊料润湿性能和良好的铜致密化性能。正如在该技术中所熟知的，端电极有时候称为外部电极。

在界面处提供良好的粘结力的方法包括反应性粘结。在反应性粘结中，流体玻璃涂覆在 BaTiO_3 基底上，与 BaTiO_3 基底反应，在界面处形成热动力学上稳定的晶体。这些晶体可以是例如钛酸盐、硅酸盐或者铝酸盐。基底和晶体之间的反应形成这种有益的反应相，这被认为导致整个降低该系统的总自由能，可以获得增加的粘结力。当然，还可以涉及端电极玻璃与基底之间的机械地互相紧密连接。

除了玻璃组分、金属组分、粘结剂，在油墨中可以包括各种常见的填充料或者膨胀改性剂。这种填充料或者膨胀改性剂的例子包括硅酸锌、硅酸镁、

硅酸钡、硅酸钙、铝硅酸钡、硅酸锆、硅酸镁钡、氧化锆、氧化铝、氧化硅、二氧化钛以及上述物的混和物。

为了生产端电极油墨，铜粉末（一种或者多种）和玻璃组分（一种或者多种玻璃原料和/或结晶添加剂）与粘结剂、溶剂和润湿剂一起分批处理，在混合器中混和均匀化。通常，使用 Hobart 混和器。在混和均匀化以后，油墨在三辊研磨机中研磨。多道工序之后，油墨的均匀性用研磨细度测量法（Fineness of Grind measurement, FOG measurement）来测试。

本发明第一实施方式是包含玻璃组分的油墨，其中，玻璃组分包含最高达约 65 摩尔%的 ZnO、最高达约 51 摩尔%的 SrO、约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的 B₂O₃、最高达约 17 摩尔%的 Al₂O₃、约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的 SiO₂、最高达约 40 摩尔%的 BaO+CaO、最高达约 20 摩尔%的 MgO、以及 B₂O₃ 对 SiO₂ 的摩尔比例为约 0.7-约 5。

本发明玻璃组分的实施方式的变化可以包含 ZnO 含量为约 10 摩尔%-约 60 摩尔%。玻璃组分中的 B₂O₃ 和 SiO₂ 的总量可以为约 5 摩尔%-约 60 摩尔%。在另一变化方式中，B₂O₃ 对 SiO₂ 的比例为约 0.7-约 3.0。在另一变化方式中，玻璃组分不包含碱金属氧化物如 Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O 和 Fr₂O。

在本发明的另一实施方式中，玻璃组分包括约 20 摩尔%-约 60 摩尔%的 ZnO、最高达约 49 摩尔%的 SrO、约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的 B₂O₃、约 0.1 摩尔%-约 17 摩尔%的 Al₂O₃、约 0.1 摩尔%-约 63 摩尔%的 SiO₂、约 0.1 摩尔%-约 40 摩尔%的 BaO+CaO、最高达约 20 摩尔%的 MgO，其中，B₂O₃ 对 SiO₂ 的摩尔比例为约 0.7-约 3。该玻璃组分的实施方式的变化可以具有 B₂O₃ 和 SiO₂ 的总量为约 5 摩尔%-约 60 摩尔%的玻璃组分。另一变化方式可以具有 BaO 和 CaO 的含量为约 25 摩尔%-约 35 摩尔%。该实施方式的另一变化可以进一步包含约 0.1 摩尔%-约 30 摩尔%的 CuO。MgO 的含量可以替代为约 5 摩尔%-约 15 摩尔%。在另一变化方式中，玻璃组分可以包含任何 Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O 和 Fr₂O 或者任何其组合物，其量为约 2 摩尔%-约 15 摩尔%的组合物。

本发明的另一实施方式提供含有如下组成的玻璃组分：约 0.1 摩尔%-约 65%的 ZnO、约 0.1 摩尔%-约 51 摩尔%的 SrO、约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的

B_2O_3 、约 0.1 摩尔%-约 17 摩尔%的 Al_2O_3 、约 0.1 摩尔%-约 63 摩尔%的 SiO_2 、约 0.1 摩尔%-约 40 摩尔%的 $BaO+CaO$ 、约 0.1 摩尔%-约 20 摩尔%的 MgO 。 B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 5，在未处理、未煅烧状态的端电极油墨的粘度为约 15,000 厘泊-约 35,000 厘泊（当使用 SC4/5R 型的 Brookfield HAT 粘度计和铰子装备来测量时）。优选粘度为约 20,000 厘泊-约 30,000 厘泊，更优选粘度为约 22,000 厘泊-约 28,000 厘泊。

该实施方式的 ZnO 含量可以替代为约 10 摩尔%-约 56 摩尔%或者约 40 摩尔%-约 60 摩尔%。玻璃组分中的 SrO 含量可以替代为约 0.1 摩尔%-约 49 摩尔%或者约 20 摩尔%-约 45 摩尔%。 SrO 含量也可以为 0。玻璃组分中的 B_2O_3 含量可以替代为约 15 摩尔%-约 35 摩尔%或者约 20 摩尔%-约 30 摩尔%。在该实施方式中对 B_2O_3 和 SiO_2 量进一步可能限制为： $B_2O_3+SiO_2$ 总量为约 30 摩尔%-约 60 摩尔%。该实施方式中的 Al_2O_3 含量可以替代为约 0.1 摩尔%-约 15 摩尔%、约 0.2 摩尔%-约 5 摩尔%或者约 0.3 摩尔%-约 1 摩尔%。在该实施方式中 BaO 和 CaO 加起来的总量可以替代为约 0.1 摩尔%-约 35 摩尔%或者约 25 摩尔%-约 35 摩尔%。该实施方式中的 MgO 含量可以替代为约 0.1%或 1%到约 15 摩尔%、或者约 5 摩尔%-约 11 摩尔%。该实施方式可以进一步包含 CuO ，其最高达约 30 摩尔%、或者约 0.1 摩尔%-约 25 摩尔%。

在该实施方式中， B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例可以为约 0.8-约 4、约 0.7-约 3、约 0.7-约 2、约 1-约 3、约 1.3-约 1.8、约 1.0-约 1.8。

另一实施方式是包括玻璃组分的油墨，玻璃组分包含约 0.1 摩尔%-约 51 摩尔%的 SrO 、约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的 B_2O_3 、约 0.1 摩尔%-约 63 摩尔%的 SiO_2 、约 0.1 摩尔%-约 17 摩尔%的 Al_2O_3 、约 0.1 摩尔%-约 20 摩尔% CuO 。该玻璃组分也可以包含约 20 摩尔%-约 40 摩尔%的 SrO 、约 10 摩尔%-约 30 摩尔%的 B_2O_3 、约 10 摩尔%-约 25 摩尔%的 SiO_2 、约 7 摩尔%-约 17 摩尔%的 Al_2O_3 、约 10 摩尔%-约 25 摩尔% CuO ，其中， B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 2。

另一实施方式是包含玻璃组分的油墨，玻璃组分含有约 0.1 摩尔%-约 20 摩尔%的 $Co_3O_4+nO_2$ 、约 0.1 摩尔%-约 17 摩尔%的 $La_2O_3+Y_2O_3+Ga_2O_3$ 、约 0.1 摩尔%-约 63 摩尔%的 SiO_2 、约 0.1 摩尔%-约 40 摩尔%的 $BaO+CaO$ 、最高达约 20 摩尔%的 MgO 。 B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 5。该油墨的粘度为约 15,000 厘泊-约 35,000 厘泊。

本发明进一步的实施方式是用于形成导电铜线路的无铅无镉油墨，所述

油墨包括玻璃组分和金属组分，所述玻璃组分包括：a. 最高达约 65 摩尔%的 ZnO；b. 约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的 B_2O_3 ；c. 约 0.1 摩尔%-约 63 摩尔%的 SiO_2 ；d. 其中， B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 5；e. 其中，该油墨的粘度为约 15,000 厘泊-约 35,000 厘泊；以及 f. 其中，所述油墨包括以重量计约 1%-约 22%的所述玻璃组分。

在一具体实施方式中，玻璃组分进一步包括：a. 约 0.1 摩尔%-约 20 摩尔%的 MgO， B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 4；以及 b. 所述油墨包括以重量计约 55 摩尔%-约 85 摩尔%的所述金属。

在另一具体实施方式中，玻璃组分进一步包括：a. 约 45 摩尔%-约 65 摩尔%的 ZnO；b. 约 10 摩尔%-约 35 摩尔%的 B_2O_3 ；c. 约 1 摩尔%-约 20 摩尔%的 SiO_2 ；d. 约 0.1 摩尔%-约 20 摩尔%的 MgO；e. 约 0.1 摩尔%-约 5 摩尔%的 Al_2O_3 ；f. 其中， B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 2.5。

如果使用两种玻璃，主要玻璃用于粘结而没有玻璃化，第二玻璃用于改进玻璃组分的耐用性和/或热膨胀匹配性。这种第二玻璃优选具有低的锌含量，或者优选为根本不含有锌。本发明的油墨组合物包括一种或者多种铜粉末、至少一种玻璃原料、粘结剂、有机添加剂和溶剂。油墨包括约 55-85 重量%的铜粉末、约 1-22 重量%的一种或者多种玻璃原料、约 1-10 重量%的粘结剂、约 0.1-3 重量%的添加剂和约 5-25 重量%的溶剂。优选油墨包含约 70 重量%-约 80 重量%的一种或者多种铜粉末、约 2 重量%-约 15 重量%的一种或者多种玻璃原料、约 2 重量%-约 6 重量%的粘结剂、约 0.5 重量%-约 2 重量%的添加剂和约 5-20 重量%的溶剂。

本发明进一步的实施方式是电容器，包括含有由引入以上讨论的本发明端电极油墨来制成的端电极的多层陶瓷电容器。还有，在本发明实施内所期望的有制备具有终端电极的多层陶瓷电容器的方法，该方法包括：通过分层叠加交替的介电材料层和导电电极材料层所形成的未煅烧片；煅烧未处理的片，形成多层陶瓷片式电容器；将电容器端电极浸渍在含有铜和油墨的导电膏中，其中，油墨含有玻璃组分；后煅烧该片，以烧结终端电极。此处公开的任何玻璃组分可以用于制备多层陶瓷电容器的方法中。

本发明的一具体实施方式是一种用于制备具有终端的多层陶瓷片式电容器的方法，所述方法包括：a. 通过交替堆积介电材料和导电电极材料来形成未处理的片；b. 煅烧未处理的片以形成多层陶瓷片式电容器体；c. 应用导电的无铅无镉油墨于陶瓷片式电容器体上，所述油墨包括玻璃组分，所述玻璃组分包括：i. 最高达约 65 摩尔%的 ZnO；ii. 约 0.1 摩尔%-约 61 摩尔%的 B_2O_3 ；

iii. 约 0.1 摩尔%-约 63 摩尔%的 SiO_2 ; iv. 其中, B_2O_3 对 SiO_2 的摩尔比例为约 0.7-约 5; 以及 v. 其中, 该油墨的粘度为约 15,000 厘泊-约 35,000 厘泊; 以及 d. 后煅烧片, 形成导电终端电极。

多层陶瓷电容器的结构在本技术中是众所周知的。参考图 1, 所示的是多层陶瓷电容器的示例性结构。电容器 1 的终端电极 4 安置在电容器片 10 的侧边表面上, 与内电极层 3 电连接。电容器片 10 具有多个交替叠加的介电层 2。电容器 10 的外形并不重要, 尽管它经常为矩形。尺寸也并不重要, 依据特定的应用领域, 片可以具有合适的维度, 典型地在 $1.0\text{-}7.0\text{mm} \times 0.5\text{-}0.5\text{mm} \times 0.4\text{-}2.0\text{mm}$ 的范围。内电极层 3 叠加为这样: 在相反的端, 它们选择性地暴露在片 10 的相对边的表面上。也就是说, 一组的内电极层 3 暴露在片 10 的一边表面上, 另一组内电极层 3 暴露在片 10 的另一边表面上。终端电极 4 应用于电容器片 10 的一边上, 与一组的内电极层 3 电接触, 其它终端电极 4 应用于片 10 的相对边的表面上, 与其它组的内电极层 3 电接触。介电层是由一种或者多种介电材料组成, 它可以包括作为主要组分的钛酸钡 (BaTiO_3) 和其它氧化物如 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和钛酸镁 (MgTiO_3), 而氧化锰、氧化钇、氧化钽、碳酸钙、氧化硅、氧化硼、氧化铝、氧化镁和氧化钙可以作为次要组分存在。如果其它化合物对介电性能没有反作用, 其它的化合物可以包含在介电材料中。

每个介电层的厚度优选最高达约 $50\text{ }\mu\text{m}$, 更优选最高达约 $20\text{ }\mu\text{m}$, 其厚度的下限为约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 优选为约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。本发明可有效应用于具有这种薄介电层的多层陶瓷片式电容器, 该薄介电层用于使它们的电容随时间的变化最小化。叠加的介电层数通常为约 2-约 600, 尽管多于 600 层的实施方式是可能的。

形成内电极层 3 的导体并不重要, 尽管优选使用基金属, 这是因为介电层 2 的介电材料具有抗还原性能。典型的基金属有镍和镍合金。内电极层的厚度可以依据特定的目的和应用领域来相应地确定, 尽管其上限典型地为约 $5\text{ }\mu\text{m}$, 更优选为约 $2.5\text{ }\mu\text{m}$, 其下限典型地为约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 更优选为约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

用于形成介电层的油墨或者浆料可以通过原料介电材料与有机媒介混合来获得。原料介电材料可以为氧化物和复合氧化物的混和物。有机媒介在有机溶剂中为粘结剂。此处所使用的粘结剂并不重要, 可以相应地选自常见的粘结剂如以上关于本发明的油墨所公开的那些。

端电极 4 通过应用本发明的端电极油墨经过预烧的多层陶瓷电容器的末端来形成。端电极油墨可以通过浸渍或者涂刷来应用, 正如本技术领域所熟知的。端电极的厚度可以依据特定的目的和应用领域来相应地确定, 尽管它通常为约 $1\text{ }\mu\text{m}$ -约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的范围。有些应用领域需要端电极的厚度为约 10

μm -约 $50\mu\text{m}$ 的范围, 或者约 $20\mu\text{m}$ -约 $40\mu\text{m}$ 的范围。

本发明的多层陶瓷片式电容器通常通过以下步骤来制备: 通过常见的带浇注、印刷和掩模 (sheeting) 的方法, 使用浆料或者膏形成未煅烧的片; 煅烧片; 印刷或者转移端电极; 接着第二次煅烧。端电极油墨典型地在低于起始的煅烧温度下煅烧, 以烧结电容器为一个整体。电容器体的起始煅烧通常发生在约 $750\text{-}1350^{\circ}\text{C}$ 之间的温度, 煅烧应用有油墨的电容器体通常发生 $650\text{-}900^{\circ}\text{C}$ 之间的温度。制备多层陶瓷电容器所使用的生产过程的进一步细节可以 Park 等人的美国专利 6,185,087 中找到, 该专利所公布的此处引入作为参考。

以下的实施例打算仅仅解释本发明, 不应该构成对权利要求的强加限制。

实施例

玻璃原料 A-H 以摩尔百分比计具有以下组分, 每个都用常见的玻璃熔化技术来制备。所制备的玻璃的组分如表 1 所示。玻璃转化温度 (T_g)、热膨胀系数 (CET) 和组分比例 (B_2O_3 摩尔量/ SiO_2 摩尔量) 如表 2 所示。

端电极油墨 AA 到 HH 具有如表 3 所示的组分, 它们通过标准的油墨制备程序来制备。油墨的粘度为约 15,000 厘泊-约 35,000 厘泊。此处所使用的铜粉末可以从 Ferro Corporation 购买。铜粉末 Cu I 的 D50 颗粒尺寸为约 $0.8\mu\text{m}$, 铜粉末 Cu II 的 D50 颗粒尺寸为约 $4\text{-}6\mu\text{m}$, 铜粉末 Cu III 为片状粉末, 其 D50 颗粒尺寸为约 $4\text{-}6\mu\text{m}$ 。容器尺寸 1206 的 BaTiO_3 电容器用这些膏来收尾, 在不同的煅烧温度下被煅烧。

每个端电极油墨的最佳煅烧范围 (即处理范围) 是基于具有可接受的铜致密化性能、镍囤积深度 (engross depth)、粘结力和无玻璃化作用来确定。在煅烧电容器之后, 端电极电镀上镍。为了找到镍囤积的量, 电容器以横截面制作样品, 并且抛光。测量镍囤积深度, 应该不超过端电极厚度的 10%。进一步, 在 1206 电容器上, 终端电极的剥落强度必须高于 1.5 磅。关于玻璃化, 没有出现玻璃珠或者气泡。最佳的煅烧温度为此出现玻璃珠或者气泡时的温度低 10°C 的温度。如果玻璃化出现在 820°C 而不是 810°C 的温度, 则 810°C 为处理温度的上限, 该处理温度范围的下限为比获得足够的铜致密化性能 (如通过截面显微镜方法所测量的) 和粘结力 (如通过至少 1.5 磅的剥落强度所测试的) 的最小温度高 10°C 的温度。铜致密化性能应为至少约 90% 或以上。在下限温度下, 镍囤积应该也不超过 10%。因此, 所获得的最佳煅烧温度列于表 3, 它显示出本发明的铜端电极油墨的煅烧温度范围为约 10°C -约 30°C 。

表 1. 用于铜端电极油墨的代表性无铅无镉玻璃

玻璃	组分 (摩尔百分比)							
	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	10.0	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 中所示玻璃的性能

玻 璃	玻璃转变 温度, °C	热膨胀系数 ($\times 10^{-7}$) /°C	B ₂ O ₃ /SiO ₃ 摩尔比例	B ₂ O ₃ +SiO ₃ 总摩尔量
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. 本发明油墨的组分分析和最佳煅烧温度范围

油 墨	所用玻 璃(表 1)	Cu I	Cu II	Cu III	玻璃 量	丙烯酸 树脂	表面 活性 剂	Terpineol prime 318	最佳煅烧 温度范围, ℃
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	C	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

可以接受的是，依据本发明所制备的油墨还可以在各种电子装置上用于形成导电路径。因此，本发明油墨的使用并不打算仅仅限制于电容器装置。

对于本领域技术人员，另外的优点和改进将很容易地发生。因此，更宽方面的本发明并不限制在此处所示的和描述的具体细节和说明性实施例。因此，在在没有偏离所附权利要求和其对等物所定义的一般性发明概念的精神或者范围的前提下，可以作出各种修改。

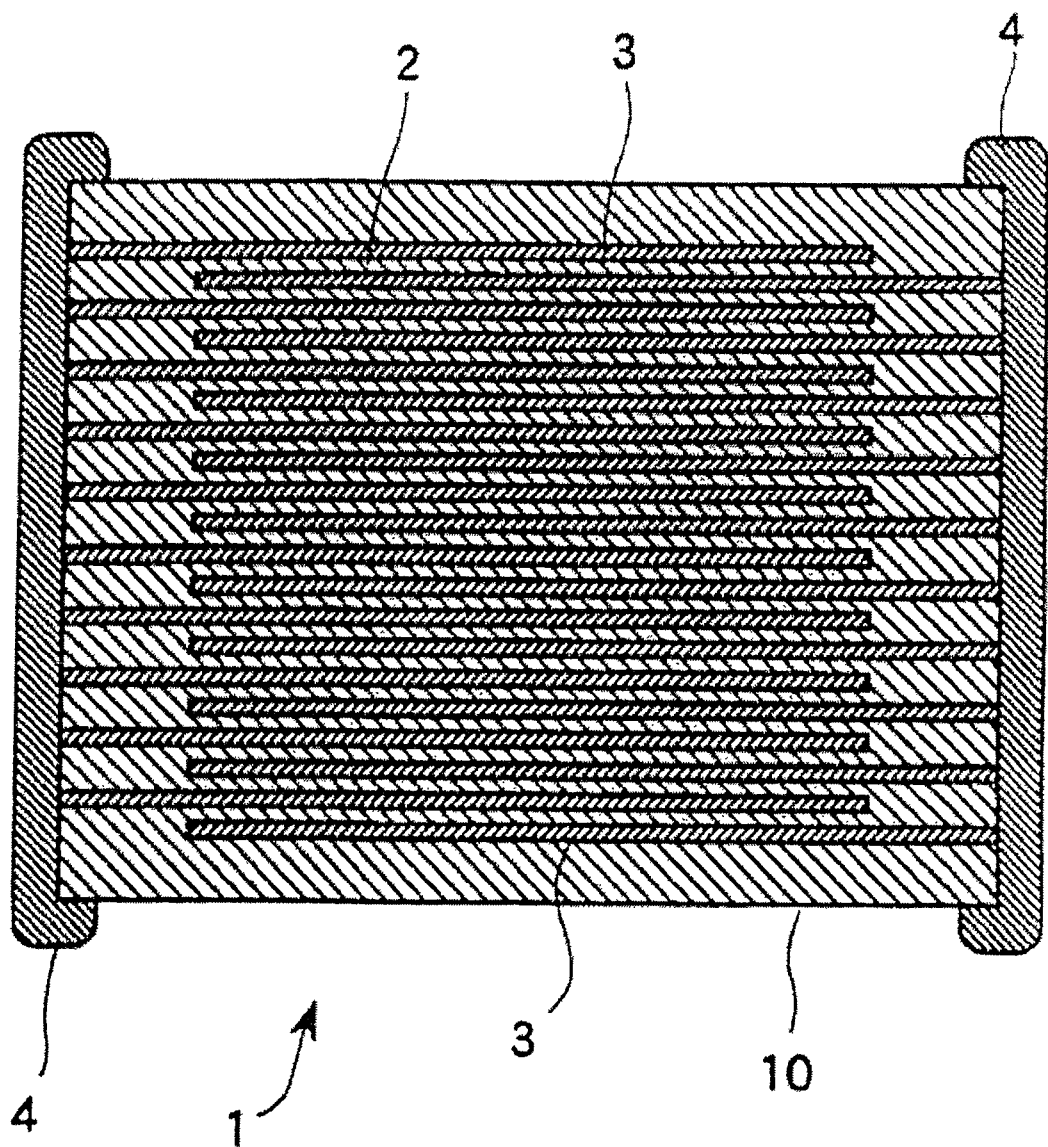


图1