

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

H01G 4/12

B22F 9/30

# [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93118650.1

[45]授权公告日 1999年5月19日

[11]授权公告号 CN 1043447C

[22]申请日 93.10.8 [24]颁证日 99.4.8

[21]申请号 93118650.1

[30]优先权

[32]92.10.9 [33]JP [31]4-310734

[73]专利权人 昭荣化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 浅田荣一 永岛和郎

[56]参考文献

JP 昭 62-1807A 1987. 1. 7 B22F9/30

US4,520,422 1985. 5. 28 H01G1/01

审查员 刘名华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

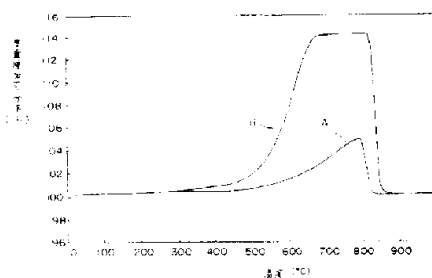
代理人 侯天军

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 多层陶瓷电容器的制造方法

[57]摘要

本发明公开一种多层陶瓷电容器的制造方法,它包括将含单晶金属粉的导电浆料涂于多个陶瓷片上,之后将其层叠焙烧,制成内电极层,从而制得所述电容器。本发明方法制得的多层陶瓷电容器在制备时不会产生裂纹、分层等结构缺陷。



ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

---

1. 多层陶瓷电容器的制造方法，其特征是，所述方法包括将含单晶金属粉的导电浆料涂于多个陶瓷片上，之后将其层叠焙烧，制成内电极层，从而制得所述电容器。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征是，所述导电浆料中的单晶金属粉选自单体金属粉、金属合金粉和混合金属粉形式的钨、银、镍和铜中的至少一种。

# 说明书

## 多层陶瓷电容器的制造方法

本发明涉及一种用于电子领域的多层陶瓷电容器的制造方法。

目前为止,通过在未淬火的陶瓷片上形成每个都含有金属粉导体的内电极,层压这些组合片,并且烧结这些层压的片,来制备多层陶瓷电容器。由于它要在高达 1000°C 或高于 1000°C 的温度下烧结,所以使用一种贵金属如钯(Pd)或银(Ag)、镍(Ni)、铜(Cu)等作内电极的导电粉。然而,这种金属导电粉带来这样一个问题:金属粉在烧结时氧化反应引起体积膨胀,因而使陶瓷材料出现裂纹。例如,象在日本专利公开 936/1981 中描述的那样, Pd 粉在低于一般陶瓷烧结温度的约 500°C 就开始氧化反应并膨胀,约 800°C 时,氧化反应速率达到最大值,然后在 850°C 迅速还原,恢复至起始的 Pd。特别地,细 Pd 粉具有高的氧化反应活性,几乎完全被氧化引起重量增加约 15%。由于陶瓷材料在 600—700°C 那么低的温度下尚没有充分烧结,它强度较差,内电极的氧化和还原反应很容易导致诸如象裂纹和分层那样的结构缺陷。

多层陶瓷片层数的增加加剧了裂纹的产生,这是由于这个增加

是与陶瓷层厚度的降低和电极数目的增加相伴的。

为防止裂纹的产生,已做了各种努力,如调整金属粉的颗粒大小,对粉末进行氧化处理或表面处理,加入添加剂等等。但是,近年来对体积小、容量高的电容器的迫切需要导致陶瓷层和内电极层的厚度减小和在它的空间内层压层数增加,这样使得难于改进上述的缺陷,特别是传统方法产生的裂纹。

本发明提供一种高容量的多层陶瓷电容器的制造方法,在陶瓷材料中不产生裂纹。

本发明涉及:

1.多层陶瓷电容器的制造方法,其特征是,所述方法包括将含单晶金属粉的导电浆料涂于多个陶瓷片上,之后将其层叠焙烧,制成内电极层,从而制得所述电容器。

2.上述第1项中所述的多层陶瓷电容器的制造方法,其特征是,所述导电浆料中的单晶金属粉选自单体金属粉、金属合金粉和混合金属粉形式的钨、银、镍和铜中的至少一种。

用于本发明中的实质上为单晶的金属粉如下所述制备:将含有至少一种金属盐的溶液喷雾成雾滴,加热这些雾滴至高于这种金属盐的分解温度、同时也高于这种金属的熔点的温度,以此来制备上述金属粉;当金属盐在不高于这种金属熔点的温度形成氧化物时,将雾滴加热至高于这种氧化物分解温度的温度,以得到用作导体、实质上为单晶的金属粉;所述金属盐可以是至少两种金属盐的混合物,则得到的导体是合金形成的导体;优选的金属

盐是从钯盐、银盐、镍盐和铜盐中选择出的至少一种盐，特别是它们的硝酸盐。

唯一的附图是表示根据本发明的实施例中和比较例中体积增大率与温度之间关系的图表，其中曲线 A 表示根据本发明的实施例中的重量增加，曲线 B 表示比较例中的重量增加。

本发明的导体使用的金属粉包括 Pd、Ag、Ni 和 Cu，它们以前已被用作电容器内电极的导电成分。本发明所说的金属粉包括单体金属粉、金属合金粉以及它们的混合物。

日本专利公开 31522/1988 描述了用于本发明的实质上为单晶的金属粉的制造工艺。金属盐可以是任何一类能够通过热解沉淀出目标金属的金属盐，例如正在讨论的每个金属的硝酸盐、硫酸盐、氯化物、铵盐、磷酸盐、羧酸盐、醇化物和树脂酸盐。一种或多种这些金属盐溶于水，如醇、酮、醚的有机溶剂或这些溶剂的混合物，成为金属盐溶液。单一金属粉用单一金属盐的溶液制备，合金粉用至少两种合金金属的盐溶液制备。混合粉可由至少两种非合金金属制备。用喷雾器将金属的盐溶液喷雾成雾滴，然后加热这些雾滴至高于金属盐的分解温度，同时也高于这个金属的熔点的温度，以此来制备具有光滑表面的球状单晶金属粉。当金属盐在低于金属的熔点就形成氧化物时，雾滴加热的温度要高于这个氧化物的分解温度。

本发明人详细研究了导体、特别是 Pd 粉的氧化反应现象。目前已被用作内电极的 Pd 主要通过化学还原制备。即使这些 Pd 粉由大小为 1 $\mu$ m 的单分散的精细球状微粒组成，它仍是约 30nm 的晶格

组成的多晶微粒的内部结构。对于这种多晶微粒，氧气不仅通过微粒表面而且也以非常高的扩散速度通过晶界扩散进去。因而，可以认为，当在升温速度为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的烧结过程中，Pd 粉被加热时，它在  $800^{\circ}\text{C}$  时几乎完全被氧化，大大膨胀，因而产生裂纹。除了 Pd，导电金属还有象 Ag、Ni 和 Cu 也同样发生这样的氧化膨胀。

本发明的内电极导体使用的金属粉由实质上为单晶的微粒构成，与先前的多晶微粒不同。因而，其特征在于，它没有氧气的晶介扩散，只出现通过微粒表面的体扩散，因而使氧化引起的膨胀最少。在内电极中使用这种单晶微粒，可以减小多层电容器在烧结过程中的体积膨胀，例如，在电容器的平面方向，转换为线性膨胀率，Pd 的最大值为 0.2%。这个数值是传统的电容器能达到最小膨胀率 0.6% 的  $1/3$  或更小。可以认为，膨胀率的减少抑制了裂纹的产生，即使陶瓷变薄或更多地分层，裂纹的产生仍降低到最小程度。

当为了减小电容器的尺寸而使内电极层变薄时，为了确保适宜的导电性，必须使用微粒大小为  $1\mu\text{m}$  或更小的精细金属粉。然而，传统方法的电极薄层的变薄有一极限，这是由于微粒尺寸的减小加剧了氧化反应而使裂纹的产生增多，因而不能使用精细金属粉。然而在本发明中，即使在使用如此小的微粒尺寸的金屬粉时，裂纹的产生也能降低到最小程度。因此，在传统方法中，微粒尺寸为  $1\mu\text{m}$  或更大的 Pd 粉的使用使电极层的厚度的极限，以涂布重量表示为至少  $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。另一方面，本发明的单晶金属粉的应用，使微粒尺寸为

1 $\mu\text{m}$  或更小的精细金属粉的使用成为可能,即使电极层的厚度为 1mg/cm<sup>2</sup> 或更小,仍可达到适宜的导电性,这样,通过使电极层变薄,可以减小电容器的尺寸。

现根据实施例来描述本发明。

#### 实施例 1

1 mol/l 的硝酸钯水溶液喷雾成精细雾滴,将雾滴引入加热到 1650 $^{\circ}\text{C}$  炉缸中,经过足以分解含有钯的雾滴和把所得 Pd 颗粒加热到高于它的熔点的温度的一段停留时间以后,穿过炉缸。用 X-光衍射仪和高分辨 SEM(扫描电镜)观察,结果表明形成了单分散的 Pd 微粒,它被证明是微粒尺寸为 0.5—1.0 $\mu\text{m}$ 、实质上为单晶态的精细微粒。使用热分析仪,在升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  下测定这个金属粉的 TG(热失重)曲线。结果见附图中的曲线 A,表明最多有 4.7% 的小的重量增加。

然后,100 重量份金属粉和 90 重量份含有乙基纤维素的载体物混合,这个混合物用三辊轧机制成膏状物,所得膏状物涂布在以钛酸钡为主要成分的未淬火陶瓷片上,随后干燥。60 片涂布片叠在一起,在 60 $^{\circ}\text{C}$  和 100kg/cm<sup>2</sup> 下,热压成一未淬火的 多层陶瓷电容器块,随后将它在空气中烧结,总的烧结时间为 14 小时,其中包括在最高温度 1350 $^{\circ}\text{C}$  时烧结 2 小时,制得 多层陶瓷电容器,得到的电容器完全没有裂纹或分层。

## 实施例 2

以硝酸镍代替硝酸钡,用与实施例 1 中相同的方法制得未淬火的多层陶瓷电容器块。随后将它在空气中 400℃下保持 1 小时,然后在含有少量氢气的氮气中烧结,总烧结时间为 14 小时,其中包括在最高温度 1350℃时烧结 2 小时,制得含有 Ni 内电极的一种多层陶瓷电容器。所得电容器完全没有裂纹或分层。

## 比较例 1

用肼做还原剂,加入到作为原料的含有氯化钯的钯盐的水溶液中,制得微粒尺寸为 0.5 到 0.6 $\mu\text{m}$  的单分散的 Pd 微粒。用 X—光衍射仪和高分辨 SEM 观察微粒,结果证明,它是含有尺寸约为 30nm 的微晶的多晶微粒。用热分析仪,升温速度为 10℃/min 下,测定金属粉的 TG 曲线。结果见附图中的曲线 B,表明它有很大的重量增加,最大值为 14.6%。

然后,按照实施例中的方法,用这种金属粉制成一多层陶瓷电容器,结果,整个电容器都可以发现裂纹,使电容器无法使用。

## 比较例 2

用乙二醇还原乙酸镍制得的金属粉,按实施例 2 中相同的方法,制成一多层陶瓷电容器。结果,整个电容器都可以发现裂纹。

本发明表现出这样的效果:用特定的导电粉金属制成的一种多层结构的电容器,这样可以抑制由于氧化反应引起的体积膨胀,从而阻止陶瓷材料的裂纹的产生。



说明书附图

