

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-195557

(P2012-195557A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1G 4/30 (2006.01)	HO1G 4/30 301C	4K018
HO1G 4/232 (2006.01)	HO1G 4/12 361	5E001
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1G 4/12 364	5E082
HO1B 1/22 (2006.01)	HO1G 4/30 311D	5G301
HO1B 13/00 (2006.01)	HO1B 1/22 A	5G307

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-239842 (P2011-239842)
 (22) 出願日 平成23年11月1日 (2011.11.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-42051 (P2011-42051)
 (32) 優先日 平成23年2月28日 (2011.2.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003067
 TDK株式会社
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
 (72) 発明者 藤澤 電二
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 (72) 発明者 阿部 暁太郎
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 真由美
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 Fターム(参考) 4K018 AA08 AA15 AB06 AB10 BA04
 BA08 BB04 BC12 BD01 BD04
 KA33 KA39

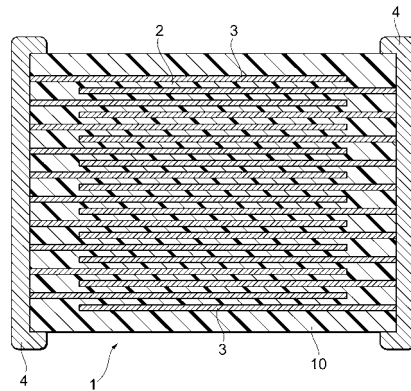
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極焼結体、積層電子部品、内部電極ペースト、電極焼結体の製造方法、積層電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】収縮が抑制され、なおかつ導電性が良好な電極焼結体を提供すること。

【解決手段】電極焼結体に、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物を含有させることにより、電極焼結体を提供する。さらに、焼成後に内部電極層となる内部電極シートを構成する導体粒子原料の焼結温度を上昇させ、内部電極層の収縮を抑制することができる内部電極ペーストを作製する。さらに、この電極ペーストを内部電極に用いた、高機能な積層電子部品の製造を行う。



【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極焼結体が、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物を含み、前記電極焼結体 100 質量%に対する前記金属間化合物の合計の比率が 30 ~ 100 質量%である電極焼結体。

【請求項 2】

前記金属間化合物が、NiAl および Ni₃Al のうち少なくともいずれか一方を含む請求項 1 に記載の電極焼結体。

【請求項 3】

前記金属間化合物が NiAl を含み、前記電極焼結体 100 質量%に対する前記 NiAl の比率が、2 質量%以上である請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の電極焼結体。

10

【請求項 4】

前記金属間化合物が Ni₃Al を含み、前記電極焼結体 100 質量%に対する前記 Ni₃Al の比率が、5 質量%以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電極焼結体。

【請求項 5】

誘電体層と、内部電極層と、が交互に複数重ねられた積層体を有する積層電子部品であって、

前記内部電極層が、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物を含み、前記内部電極層 100 質量%に対する前記金属間化合物の合計の比率が 30 ~ 100 質量%である積層電子部品。

20

【請求項 6】

前記金属間化合物が、NiAl および Ni₃Al のうち少なくともいずれか一方を含む請求項 5 に記載の積層電子部品。

【請求項 7】

前記金属間化合物が NiAl を含み、前記内部電極層 100 質量%に対する前記 NiAl の比率は、2 質量%以上である請求項 5 ~ 6 のいずれかに記載の積層電子部品。

【請求項 8】

前記金属間化合物が Ni₃Al を含み、前記内部電極層 100 質量%に対する前記 Ni₃Al の比率は、5 質量%以上である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の積層電子部品。

30

【請求項 9】

導体粒子原料と、バインダと、溶剤と、を含み、前記導体粒子原料が、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物を含み、前記導体粒子原料 100 質量%に対する前記ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物の合計の比率が 30 ~ 100 質量%である内部電極ペースト。

【請求項 10】

前記導体粒子原料はさらにニッケル粒子を含む請求項 9 に記載の内部電極ペースト。

40

【請求項 11】

前記金属間化合物が NiAl および Ni₃Al のうち少なくともいずれか一方を含む請求項 9 または 10 に記載の内部電極ペースト。

【請求項 12】

前記金属間化合物が NiAl を含み、前記導体粒子原料 100 質量%に対する前記 NiAl の比率は、5 質量%以上である請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の内部電極ペースト。

【請求項 13】

前記金属間化合物が Ni₃Al を含み、前記導体粒子原料 100 質量%に対する前記 Ni₃Al の比率は、5 質量%以上である請

50

求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の内部電極ペースト。

【請求項 14】

電極焼結体の製造方法であって、

請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載の内部電極ペーストを被印刷体の上に溶工し、電極成形体を得る工程と、

前記電極成形体を焼成する工程と、

を有する電極焼結体の製造方法。

【請求項 15】

積層電子部品の製造方法であって、

誘電体粉末とバインダとを含むグリーンシートと、請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載の内部電極ペーストから得られる内部電極シートと、を交互に複数重ねて、積層体を得る工程と、

前記積層体を焼成する工程と、

を有する積層電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極焼結体、積層電子部品、内部電極ペースト、該内部電極ペーストを用いた電極焼結体の製造方法および積層電子部品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在の積層電子部品は高機能・小型化の傾向が顕著である。特に積層セラミックコンデンサにおいては、大容量・小型化の傾向が強い。積層セラミックコンデンサは誘電体層と内部電極層が交互に複数積層された構造であり、前記内部電極層は、導体粒子原料を焼成することにより得られる。導体粒子原料としては、通常、ニッケル粒子が用いられる。

【0003】

積層セラミックコンデンサの製造方法の一つに、焼成後に内部電極層となる内部電極シートと、焼成後に誘電体層となるグリーンシートと、を交互に積層した積層体を焼成する方法がある。

【0004】

内部電極シートには、ニッケル粒子が含まれ、グリーンシートには、誘電体粉末が含まれている。

【0005】

内部電極シートは、例えば、ニッケル粒子を含む内部電極ペーストをグリーンシートに塗布することにより形成される。

【0006】

しかし、ニッケル粒子はグリーンシートに含まれる誘電体粉末に比べ融点が低い。このため、内部電極シートと、グリーンシートと、を同時焼成すると、誘電体粉末の焼結温度域においてニッケル粒子は過焼結となってしまう。

【0007】

一方で、大容量・小型化に伴い内部電極層の薄層化が必須となっている。内部電極層の薄層化を目指すに当り、焼成前のニッケル粒子を含む内部電極シートを薄く形成する必要がある。しかし、その薄さのため焼成時に内部電極層が途切れやすく、内部電極層として十分な機能を果たさないことがある。

【0008】

加えて、薄層化された内部電極シート内に十分なニッケル粒子を充填させるため、ニッケル粒子は微粒子化している。このため、ニッケル粒子の過焼結が加速し、この結果、内部電極層の電極途切れの程度はさらに顕著になることがある。

【0009】

内部電極層の電極途切れ防止に対応した試みとして、特許文献 1 に、ニッケル粒子に対し

10

20

30

40

50

て高融点金属を合金化（固溶体）させることにより、合金金属全体の融点を向上させ、内部電極層を構成する導体粒子の焼結開始温度を上げ、内部電極層を構成する導体粒子の焼結を抑制させる手法が開示されている。

【0010】

しかしながら、特許文献1に記載されている手法においては、焼結抑制に対する効果は認められるものの、高融点金属は一般的に高コストであることより、実効的な生産性に乏しい。

【0011】

また、内部電極層を構成するニッケル粒子の焼結を防ぐ他の方法としては、一般的に、ニッケル粒子同士の接触を防ぐ手法がとられている。具体的には、内部電極層に、誘電体層を構成する組成物を基本とした微粒酸化物の共材粒子を添加するというものである。

10

【0012】

しかし、ニッケル粒子の焼結が開始すると、焼結が開始しているニッケル粒子により、共材ははじかれてしまう。このため、焼成時1000以上の温度領域においては焼結抑制の効果は期待できない。

【0013】

このような観点から、特許文献2には、高温においてもニッケル粒子によく濡れる共材を添加することにより、焼結を抑制させる手法が開示されている。

【0014】

しかしながら、特許文献2では、900以上まで共材粒子による焼結抑制効果が認められているが、ニッケル粒子の過焼結温度域である1000以上の焼結抑制効果は明確になっておらず、十分とはいえない。

20

【0015】

また、特許文献3および4には、ニッケル粒子の焼結抑制のため、ニッケル粒子に対してニッケル酸化物をコーティングさせ、そのニッケル酸化物の立体障害によってニッケル粒子の焼結を阻害させる手法が開示されている。

【0016】

しかし、特許文献3および4に記載されている手法では、コーティングの状態によって、得られる結果にバラつきが多く、十分な効果があるとはいえない。

【0017】

以上より、いずれの手法を試みたとしても、超薄層の内部電極層を有する積層セラミックコンデンサにおいては、内部電極層の十分な焼結抑制効果は期待できず、焼成後の内部電極層の電極途切れによってコンデンサ容量が低下してしまう。

30

【0018】

また、Ni金属粉を用いた外部電極の焼結温度を低下させる技術課題に対する解決手法として、Ni粉末にAl粉末を配合し、その混合粉末を電極として焼成する方法が特許文献5に記載されている。しかしながら、この手法を内部電極に用いた場合、通常の積層セラミックコンデンサの焼成に用いられる還元雰囲気下においてAl粉末は酸化し酸化アルミニウムとして析出するため、結果としてNi粉末単独での焼結と何ら変わりなく内部電極層の電極途切れを防止できない。また、酸化アルミニウムが多く析出するため十分な導電性を確保できない。

40

【0019】

さらに、内部電極の耐酸化性を向上させる技術課題に対する解決手法として、特許文献6にはNiAl合金粉末を用いた電極を焼成することにより、内部電極としてNiAl合金を有する積層セラミック素子の記載がある。しかし、NiとAlからなる合金には各組成比にて特定の結晶構造があり、特許文献6には焼結抑制に効果的な結晶構造が明確に示されていない。これにより特定の結晶構造を有していないNiAl合金では、通常の積層セラミックコンデンサの焼成に用いられる還元雰囲気下における焼成において、NiAl合金中のAlが酸化し酸化アルミニウムとなるため、NiAl合金が分解し、Ni金属が生成する。これにより一定の焼結抑制効果は認められるものの、酸化アルミニウムが多く析

50

出するため十分な導電性を確保できない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】特許第4098329号

【特許文献2】WO2006/025201

【特許文献3】特開2004-80048

【特許文献4】特開2004-330247

【特許文献5】特開昭61-121205

【特許文献6】特開平6-84608

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、収縮が抑制され、なおかつ導電性が良好な電極焼結体を提供することである。また、本発明のその他の目的は、収縮が抑制された内部電極層を含む積層電子部品を提供することである。さらに、本発明のその他の目的は、焼成後に内部電極層となる内部電極シートを構成する導体粒子原料の焼結温度を上昇させ、内部電極層の収縮を抑制することができる内部電極ペースト、該内部電極ペーストを用いた電極焼結体の製造方法および積層電子部品の製造方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明者等は、電極焼結体または内部電極層の一部を所定の金属間化合物にすることで、収縮が抑制された電極焼結体を提供できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0023】

すなわち、上記課題を解決する本発明は、電極焼結体が、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物を含み、前記電極焼結体100質量%に対する前記金属間化合物の合計の比率が30~100質量%である。

【0024】

本発明の電極焼結体によれば、収縮が抑制され、なおかつ導電性が良好な電極焼結体を得ることができる。

30

【0025】

本発明の電極焼結体は、好ましくは、前記金属間化合物が、NiAl（結晶構造：B2構造）およびNi₃Al（結晶構造：L12構造）のうち少なくともいずれか一方を含む。

【0026】

本発明の電極焼結体は、好ましくは、前記金属間化合物がNiAlを含み、前記電極焼結体100質量%に対する前記NiAlの比率が、2質量%以上である。

【0027】

本発明の電極焼結体は、好ましくは、前記金属間化合物がNi₃Alを含み、前記電極焼結体100質量%に対する前記Ni₃Alの比率が、5質量%以上である。

40

【0028】

本発明は、誘電体層と、内部電極層と、が交互に複数重ねられた積層体を有する積層電子部品であって、前記内部電極層が、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物を含み、前記内部電極層100質量%に対する前記金属間化合物の合計の比率の30~100質量%である積層電子部品である。

【0029】

本発明によれば、収縮が抑えられた内部電極層を得ることができるため、内部電極層と誘電体層の間のデラミネーションの発生率が低く、クラックの発生率が低く、構造欠陥が抑えられた積層電子部品を得ることができる。

50

【0030】

本発明の積層電子部品は、好ましくは、前記金属間化合物が、NiAlおよびNi₃Alのうち少なくともいずれか一方を含む。

【0031】

本発明の積層電子部品は、好ましくは、前記金属間化合物がNiAlを含み、前記内部電極層100質量%に対する前記NiAlの比率は、2質量%以上である。

【0032】

本発明の積層電子部品は、好ましくは、前記金属間化合物がNi₃Alを含み、前記内部電極層100質量%に対する前記Ni₃Alの比率は、5質量%以上である。

【0033】

本発明は、導体粒子原料と、バインダと、溶剤と、を含み、前記導体粒子原料が、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物を含み、前記導体粒子原料100質量%に対する前記ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物の合計の比率が30~100質量%である内部電極ペーストである。

【0034】

本発明の内部電極ペーストを用いることで、導体粒子原料の焼結温度を上昇させ、内部電極層の収縮を抑えることができ、なおかつ内部電極層の導電性を良好にすることができる。

【0035】

本発明の内部電極ペーストは、好ましくは、前記導体粒子原料はさらにニッケル粒子を含む。

【0036】

本発明の内部電極ペーストは、好ましくは、前記金属間化合物がNiAlおよびNi₃Alのうち少なくともいずれか一方を含む。

【0037】

本発明の内部電極ペーストは、好ましくは、前記金属間化合物がNiAlを含み、前記導体粒子原料100質量%に対する前記NiAlの比率は、5質量%以上である。

【0038】

本発明の内部電極ペーストは、好ましくは、前記金属間化合物がNi₃Alを含み、前記導体粒子原料100質量%に対する前記Ni₃Alの比率は、5質量%以上である。

【0039】

また、本発明は、電極焼結体の製造方法であって、前記内部電極ペーストを被印刷体の上に溶工し、電極成形体を得る工程と、前記電極成形体を焼成する工程と、を有する。

【0040】

また、本発明は、積層電子部品の製造方法であって、誘電体粉末とバインダとを含むグリーンシートと、前記内部電極ペーストから得られる内部電極シートと、を交互に複数重ねて、積層体を得る工程と、前記積層体を焼成する工程と、を有する。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図である。

【図2】図2は、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属化合物の相図である。

【図3】図3は、本実施例または比較例の試料の比抵抗を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0042】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0043】

積層セラミックコンデンサ1

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1は、誘電体

10

20

30

40

50

層 2 と内部電極層 3 とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体 10 を有する。このコンデンサ素子本体 10 の両端部には、素子本体 10 の内部で交互に配置された内部電極層 3 と各々導通する一対の外部電極 4 が形成してある。コンデンサ素子本体 10 の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよい。

【0044】

内部電極層 3 は、各端面がコンデンサ素子本体 10 の対向する 2 端部の表面に交互に露出するように積層してある。また、一対の外部電極 4 は、コンデンサ素子本体 10 の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層 3 の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

10

【0045】

誘電体層 2

誘電体層 2 は、後述するグリーンシートが焼成されて形成され、その材質は特に限定されず、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムカルシウム、チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどを主成分とした誘電体材料で構成される。

【0046】

図 1 に示す誘電体層 2 の厚みは、特に限定されないが、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.9 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。誘電体層 2 をこの厚みとすることで、小型化しても容量が大きい電子部品を得ることができる。

20

【0047】

内部電極層 3

本実施形態の内部電極層は、ニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物（以下では、「Ni-Al 系金属間化合物」とする。）を含む。Ni-Al 系金属間化合物としては、NiAl、Ni₃Al、Ni₅Al、Ni₂Al₃、NiAl₃ から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましく、より好ましくは、NiAl または Ni₃Al である。

【0048】

通常、焼成後に内部電極層となる内部電極シートと、焼成後に誘電体層となるグリーンシートと、は、交互に積層した後、同時焼成される。この際の焼成温度は誘電体層を構成する誘電体粉末の焼結温度の 1200 程度に設定される。しかし、内部電極シートを構成する導体粒子原料の焼結温度は、誘電体層を構成する誘電体粉末に比べて焼結温度が低い。たとえば、図 2 に示すように、ニッケルの融点は 1455 以上である。このため、従来の内部電極層に含まれるニッケルから構成された導体粒子原料は、 1200 付近で過焼結し、内部電極層の収縮率が上昇し、電極途切れが著しく発生していた。

30

【0049】

しかし、本実施形態では、内部電極層を構成する導体粒子原料が、Ni-Al 系金属間化合物を含むことにより、導体粒子原料の焼結温度が上昇し、内部電極層の収縮が抑えられ、その結果、内部電極層の電極途切れを抑えることが可能となる。これにより、コンデンサ容量を向上させることができるとともに、内部電極層と誘電体層の間のデラミネーションや積層体中のクラックといった構造欠陥を抑えることができる。

40

【0050】

また、従来は、焼結抑制のために内部電極シートに共材を添加していたが、内部電極シートに共材を添加すると、焼成中に共材が、グリーンシートの方に拡散し、誘電体層の組成ズレの問題があった。しかし、上述のように Ni-Al 系金属間化合物はそれ自体が過焼結しにくいものであるため、従来焼結抑制として内部電極層に含ませている共材を入れなくても、焼結抑制の効果を得ることができる。これにより、焼成中の共材拡散による誘電体層の組成ズレが起こらず、コンデンサの信頼性等を含む諸電気特性に対する悪影響を低減することが出来る。

【0051】

本実施形態では、前記内部電極層は、さらにニッケルからなる単相を含むことが好まし

50

い。

【0052】

内部電極層100質量%に対する内部電極層に含まれるNi-Al系金属間化合物の合計の比率は30~100質量%である。内部電極層に含まれるNi-Al系金属間化合物の合計の比率をこの範囲にすることで、内部電極層の収縮を抑えることができる。このような観点から、前記内部電極層100質量%に対する内部電極層に含まれるNi-Al系金属間化合物の合計の比率は好ましくは50~100質量%である。

【0053】

本実施形態では、前記内部電極層100質量%に対するNiAlの比率が2質量%以上であることが好ましい。NiAlの比率をこの範囲にすることで、内部電極層の収縮を抑えることができる。このような観点から、前記内部電極層100質量%に対するNiAlの比率は、より好ましくは、20質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。

10

【0054】

本実施形態では、前記内部電極層100質量%に対するNi₃Alの比率が5質量%以上であることが好ましい。Ni₃Alの比率をこの範囲にすることで、導体粒子の焼結温度を上昇させ、内部電極層の収縮を抑えることができる。このような観点から、前記内部電極層100質量%に対するNi₃Alの比率は、より好ましくは、20質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。

【0055】

また、本実施形態では、前記内部電極層は、Ni-Al金属間化合物以外のNi合金を含んでいてもよく、たとえば、Mn、CrおよびCoから選択される1種以上の元素とNiの合金を含んでいてもよい。なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1質量%以下含まれていてもよい。

20

【0056】

さらに、本実施形態では、前記内部電極層に微量のAl₂O₃（酸化アルミニウム）が含まれていてもよい。後述する導体粒子原料として、Niと、NiAlおよびNi₃Alと、を含ませることで、焼結後に、結果として、Ni、NiAl、Ni₃Alの他にNi₅Al₃や、微量のAl₂O₃が含まれることがある。導体粒子原料として用いているNiAlおよびNi₃Alの組成が焼成中に変化し、他のNi-Al系金属間化合物の形態を安定的にとるためである。なお、内部電極層中のAl₂O₃の含有量としては、内部電極層100質量%に対して、10質量%以下であることが好ましい。

30

【0057】

内部電極層3の厚みは特に限定されないが、1.0μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.2~0.6μmである。本実施形態の導体粒子の構成により、内部電極層の収縮を抑えることができるため、内部電極層の厚みをこの程度まで薄層化しても、電極途切れを防ぐことができる。

【0058】

外部電極4

図1に示す外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi、Cuや、これらの合金を用いることができる。外部電極4の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよい。

40

【0059】

積層セラミックコンデンサの製造方法

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法を説明する。

【0060】

まず、焼成後に図1に示す誘電体層2を構成することになるグリーンシートを製造するために、誘電体ペーストを準備する。

【0061】

本実施形態では、誘電体ペーストは、誘電体粉末と、バインダと、溶剤と、必要に応じて、各種分散剤、可塑剤、誘電体、副成分化合物、ガラスフリット、絶縁体などから選択

50

される添加物と、をボールミルなどで混練し、スラリー化することにより得られる。

【0062】

次に、焼成後に図1に示す内部電極層3を構成することになる内部電極シートを形成するために、内部電極ペーストを準備する。

【0063】

本実施形態の内部電極ペーストは、導体粒子原料と、バインダと、溶剤と、をボールミルなどで混練し、スラリー化することにより得られる。なお、内部電極ペーストには、必要に応じて粘着付与剤や誘電体粉末などを添加してもよい。

【0064】

本実施形態の内部電極ペーストに含まれる前記導体粒子原料は、焼成後に前記Ni-Al系金属間化合物を形成する原料であればよく、導体粒子原料100質量%に対して、Ni-Al系金属間化合物の比率が30~100質量%である。本実施形態では、導体粒子原料中に上記の比率でNi-Al系金属間化合物が含まれることにより、導体粒子の焼結温度が上昇し、内部電極の収縮が抑えられ、内部電極層の電極途切れを防ぐことができる。このような観点から、前記導体粒子原料100質量%に対して、Ni-Al系金属間化合物の比率は、好ましくは50~100質量%である。

10

【0065】

また、前記導体粒子原料はさらにニッケル粒子を含むことが好ましい。

【0066】

さらに、前記金属間化合物はNiAlおよびNi₃Alのうち少なくともいずれか一方

20

【0067】

前記導体粒子原料100質量%に対する前記NiAlの比率は、5質量%以上である。NiAlの比率をこの範囲にすることで、導体粒子原料の焼結温度を上昇させ、内部電極層の収縮を抑えることができる。

【0068】

前記導体粒子原料100質量%に対する前記Ni₃Alの比率は、5質量%以上である。Ni₃Alの比率をこの範囲にすることで、導体粒子原料の焼結温度を上昇させ、内部電極層の収縮を抑えることができる。

【0069】

次いで、誘電体ペーストからなるグリーンシートと、内部電極ペーストからなる内部電極シートと、を交互に積層してグリーンチップを得る。

30

【0070】

得られたグリーンチップは、脱バインダされ、焼成され、必要に応じて行われるアニールされて、焼結体で構成されるコンデンサ素子本体となる。

【0071】

なお、本実施形態における脱バインダの昇温速度は、5~300 /時間であることが好ましい。脱バインダの昇温速度をこの範囲にすることで、急激な脱ガスによって素子に発生するクラックを防止することができる。このような観点から、脱バインダの昇温速度は10~50 /時間であることがより好ましい。

40

【0072】

また、脱バインダの保持温度は、好ましくは200~400 であることが好ましい。脱バインダの保持温度をこの範囲にすることで、脱バインダ処理時に内部電極粒子の焼結を未然に防ぐことができる。このような観点から、脱バインダの保持温度は250~350 であることがより好ましい。

【0073】

さらに、脱バインダの保持時間は、0.5~20時間であることが好ましく、脱バインダの保持時間をこの範囲にすることで、バインダを十分に脱脂することができる。このような観点から、脱バインダの保持時間は1~10時間であることがより好ましい。

【0074】

50

脱バインダの雰囲気ガスとしては、 N_2 と H_2 の混合ガスであることが好ましい。

【0075】

本実施形態における焼成の昇温速度は $5 \sim 500$ / 時間であることが好ましい。焼成の昇温速度をこの範囲にすることで、誘電体層と電極層の焼成収縮差を低減し、クラックの防止をすることができる。このような観点から、焼成の昇温速度は $200 \sim 300$ / 時間であることがより好ましい。

【0076】

焼成の保持温度は $1100 \sim 1300$ であることが好ましい。焼成の保持温度をこの範囲にすることで、誘電体を十分に焼成することができる。このような観点から、焼成の保持温度は、 $1150 \sim 1250$ であることがより好ましい。本実施形態によれば、焼成の保持温度をこのように高温に設定しても、導体粒子原料の焼結温度が上昇し、内部電極層の収縮が抑えられる。

10

【0077】

焼成の保持時間は $0.5 \sim 8$ 時間であることが好ましい。焼成の保持時間をこの範囲にすることで、誘電体を十分に焼成することができる。このような観点から、焼成の保持時間は、 $1 \sim 3$ 時間であることがより好ましい。

【0078】

焼成の雰囲気ガスは N_2 と H_2 の混合ガスであることが好ましい。

【0079】

そして、得られたコンデンサ素子本体に、外部電極を形成して、積層セラミックコンデンサが製造される。

20

【0080】

このようにして製造された本実施形態の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0081】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明は、上述した実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々に改変することができる。

【0082】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る内部電極層（電極焼結体）を適用した電子部品または内部電極ペーストを適用して得られる電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る内部電極層（電極焼結体）または内部電極ペーストを適用する電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記構成の内部電極層（電極焼結体）を有する電子部品または、内部電極ペーストを適用して得られる電子部品であれば何でも良い。

30

【0083】

本発明によれば、内部電極ペーストに含まれている導体粒子原料にニッケルおよびアルミニウムからなる金属間化合物が含まれているため、導体粒子原料の高融点化を図ることが出来る。このため、内部電極ペーストから形成された内部電極シートを焼成する際に、誘電体粉末の焼結温度領域（ 1000 以上）においても内部電極層を構成する導体粒子原料の焼結を十分に抑制することができる。これにより、内部電極層の収縮を抑え、電極途切れの少ない、高い連続性を有する内部電極層を形成することができる。その結果、コンデンサ容量を向上させ、また内部電極層の過焼結による過度の収縮から発生する内部電極層と誘電体層とのクラック、デラミネーションを抑制することができる。

40

【実施例】

【0084】

（実施例1）

実施例1では、試料1～28、 $19s \sim 22s$ として、以下の方法で電極焼結体を製造し、線収縮率を測定することにより収縮挙動を評価し、比抵抗を測定することにより導電性を評価した。なお、表1ないし表5中の「電極粒子組成」とは「導体粒子原料の組成」を

50

意味する。

【0085】

内部電極ペーストの作製

導体粒子原料として、表1ないし表4の分量で調合した平均粒径約0.2 μ mのNiAl粒子、Ni₃Al及びNi粒子を準備した。また、試料23~27では、表4に示す完全なNi-Al系金属間化合物の単一相でないNiとAlの合金を導体粒子原料として用いた。試料28では、Ni金属粒子50atm%にAl金属粒子50atm%を混合した混合粉末を導体粒子原料として用いた。次いで前記導体粒子原料100質量%に対し、分散剤としてアニオン系分散剤を0.2質量%、溶剤としてジヒドロターピネオールを10質量%添加しペンティングナイフで十分に攪拌したものを導体スラリーとする。

10

【0086】

ジヒドロターピネオールにディゾルバーで攪拌させながらエチルセルロース(平均分子量:約17万)が10質量%となるようにゆっくりと溶解させ、エチルセルロース樹脂ラッカーとした。エチルセルロースが導体粒子原料に対し2.0質量%となるようにエチルセルロース樹脂ラッカーを導体スラリーに添加しペンティングナイフで十分に攪拌し電極スラリーとした。

【0087】

上述で得られた電極スラリーを3本ロールミルを用い、低シェアから中シェア、高シェア、高大シェアと各シェアで計6回混練し、粒ゲージを用い十分に分散されていることを確認した。

20

【0088】

3本ロールで高大シェアまで混練された電極スラリーに導体粒子に対してアニオン系分散剤を0.5質量%、エチルセルロースを4質量%分添加し、3本ロールの低シェアで混合し内部電極ペーストとした。

【0089】

上述で得られた内部電極ペーストをアルミホイル上に適量とり、220℃で30分乾燥させ、固形分質量を測定した。次いで、この固形分質量の測定値から、内部電極ペースト中の導体粒子の質量を求め、最終的な内部電極ペーストに対し、導体粒子質量が45質量%となるようにジヒドロターピネオールで希釈し、ペンティングナイフで十分に攪拌し、続けて自転・公転ミキサーで攪拌し、最終的な内部電極ペーストとした。

30

【0090】

内部電極シートの作製

上述で得られた内部電極ペーストをアプリケーターを用い、剥離PETフィルム上に成膜する。成膜された内部電極ペーストを100℃/時間で乾燥し、乾燥内部電極シートを得る。尚乾燥内部電極シートの厚さは約30~100 μ mに調整する。

【0091】

電極成形体の作製

作製した乾燥内部電極シートを所定の大きさに金型で打ち抜き、PETフィルムを剥離して所定枚数重ね合わせた。その後、熱プレス機を用いて60℃、20~100kg/cm²で圧着させた。得られた電極バルク体をダイシングソーを用い切断し、5mm×5mm×5mmの電極成形体を得た。

40

【0092】

熱処理工程

得られた電極成形体を脱バインダ処理し、焼成を行って内部電極焼結体を作製した。脱バインダ処理および焼成の条件は下記の通りであった。

【0093】

《脱バインダ》

- ・昇温速度: 5~300℃/時間
- ・保持温度: 200~400℃
- ・保持時間: 0.5~20時間

50

・雰囲気ガス：N₂とH₂の混合ガス

【0094】

《焼成》

- ・昇温速度：5～500 / 時間
- ・保持温度：表1ないし表4参照
 - ・保持時間：0.5～8時間
- ・雰囲気ガス：N₂とH₂の混合ガス

【0095】

評価

このようにして得られた電極焼結体の収縮挙動及び導電性（比抵抗）を以下の手法により行った。結果を表1ないし表4に示す。また、得られた試料の組成は以下の方法により調べた。

10

【0096】

《収縮挙動（線収縮率）》

脱バインダ処理後の電極成形体の寸法長さ（L）、幅（W）、厚み（T）をマイクロゲージを用いて測定した。測定後、焼成を行い、焼結された電極成形体（電極焼結体）の寸法を上記同様にマイクロゲージで測定した。焼成前後における電極成形体の長さ、幅、厚み、それぞれの寸法変化率を算出し、その平均値を線収縮率（％）とした。本実施例では、線収縮率が15.2％未満の場合を好ましい範囲とし、15％未満の場合をより好ましい範囲として評価した。

20

【0097】

《導電性（比抵抗）》

焼成後に得られた電極焼結体を四深端子法を用い、各サンプルの抵抗値を測定した。得られた抵抗値を以下の式に代入し、比抵抗（ $\mu\text{ cm}$ ）を測定した。この結果を表1ないし表4に示す。この結果を図3に示す。

比抵抗（ $\mu\text{ cm}$ ）＝抵抗値（ μ ）×4.5324×試料厚み（cm）

尚、本実施例では比抵抗値の好ましい範囲を50 $\mu\text{ cm}$ 未満として評価した。

【0098】

《電極焼結体の組成の測定》

電極焼結体中の組成は、XRDのリートベルト解析を行うことにより、測定した。

30

【0099】

（実施例2）

実施例2では、試料1、9、18の条件について、それぞれ3つの試料を作製し、それぞれの試料について上記の方法により比抵抗を測定し、試料ごとに比抵抗の平均値を求めた。結果を図3に示す。

【表 1】

No.	電極粒子組成(%)			燒成溫度 (°C)	燒成後電極層內組成(%)				線收縮率 (%)	比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)	
	NiAl	Ni ₃ Al	Ni		NiAl	Ni ₃ Al	Ni ₅ Al ₃	Ni			Al ₂ O ₃
試料1	100	0	0	1200	91	2	0	0	7	4.34	18.05
試料2	90	10	0	1200	83	9	0	0	8	5.33	18.47
試料3	75	25	0	1200	69	22	2	0	7	6.75	17.16
試料4	50	50	0	1150	43	45	6	0	6	3.19	28.24
試料5	50	50	0	1200	43	46	2	0	9	8.91	15.16
試料6	50	50	0	1250	42	47	3	0	8	14.98	8.09
試料7	25	75	0	1200	20	71	2	0	7	10.37	16.05
試料8	10	90	0	1200	5	86	1	0	8	12.14	15.32
試料9	0	100	0	1200	0	91	0	0	9	13.01	15.64
試料10	90	0	10	1200	82	8	2	2	6	5.58	16.11
試料11	50	0	50	1200	37	13	3	43	4	9.71	13.23
試料12	10	0	90	1200	5	7	2	84	2	14.13	8.28
試料13	5	0	95	1200	2	4	0	94	0	14.62	7.46
試料14	0	90	10	1200	0	83	0	9	8	13.34	14.58
試料15	0	50	50	1200	0	50	0	45	5	14.21	11.42
試料16	0	10	90	1200	0	8	0	89	3	14.87	7.84
試料17	0	5	95	1200	0	5	0	95	0	14.96	7.31

10

20

30

40

【表 2】

No.	電極粒子組成(%)			燒成溫度 (°C)	燒成後電極層內組成(%)				線收縮率 (%)	比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)
	NiAl	Ni3Al	Ni		NiAl	Ni3Al	Ni5Al3	Ni		
試料18	0	0	100	1200	0	0	0	100	15.32	6.97
試料19	3	0	97	1200	0	1	0	99	15.19	7.28
試料20	1	0	99	1200	0	0	0	100	15.28	7.31
試料21	0	3	97	1200	0	0	0	100	15.25	7.23
試料22	0	1	99	1200	0	0	0	100	15.32	7.07

10

20

30

40

【表3】

No.	電極粒子組成(%)			焼成温度 (°C)	焼成後電極層内組成(%)					線収縮率 (%)	比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)
	NiAl	Ni3Al	Ni		NiAl	Ni3Al	Ni5Al3	Ni	Al2O3		
試料18	0	0	100	1200	0	0	0	100	0	15.32	6.97
試料19s	10	0	90	1200	5	7	2	84	2	15.13	8.28
試料20s	5	0	95	1200	2	4	0	94	0	15.23	7.46
試料21s	0	10	90	1200	0	8	0	89	3	15.18	7.84
試料22s	0	5	95	1200	0	5	0	95	0	15.3	7.31

【0102】

【表4】

No.	電極粒子組成(%)		焼成温度 (°C)	焼成後電極層内組成(%)					線収縮率 (%)	比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)
	電極粒子	含有量(%)		NiAl	Ni3Al	Ni5Al3	Ni	Al2O3		
試料1	NiAl金属間化合物	100	1200	91	2	0	0	7	4.34	18.05
試料23	Ni50Al50合金	100	1200	0	25	0	33	42	4.91	58.33
試料24	Ni20Al80合金	100	1200	0	4	0	19	77	6.05	89.28
試料25	Ni30Al70合金	100	1200	0	4	0	28	68	5.88	74.23
試料26	Ni70Al30合金	100	1200	0	14	0	68	18	8.57	58.01
試料27	Ni90Al10合金	100	1200	0	6	0	89	5	15.25	19.05
試料28	Ni金属50+Al金属50	100	1200	0	0	0	50	50	13.11	71.29

【0103】

表1ないし表3より、すべての試料で比抵抗が $50\mu\text{cm}$ 未満になることが確認できた。

【0104】

また、図3より、NiAl単体の比抵抗およびNi₃Al単体の比抵抗は、ニッケル粒子単体の比抵抗と同程度であることが確認できた。

【0105】

表1ないし表4より、内部電極ペースト中に、導体粒子100質量%に対して、Ni-Al系金属間化合物(NiAl, Ni₃Al, Ni₅Al₃)が合計で10質量%より多く存在する場合は(試料1~17)、Ni-Al系金属間化合物が合計で10質量%以下の場合(試料18~22、19s~22s、23~28)に比べて線収縮率が良好なことが確認できた。

【0106】

さらに、表1ないし表4より、電極焼結体に、電極焼結体100質量%に対して、Ni-Al系金属間化合物が合計で25質量%より多く含まれている場合(試料1~17)は、Ni-Al系金属間化合物が合計で25質量%以下の場合(試料18~22、19s~22s、23~28)に比べて、線収縮率がより良好になることが確認できた。

【0107】

図2より、Ni-Al系金属間化合物のうちNiAlは、融点が1638と、アルミニウムの融点(660)はもちろんのこと、ニッケルの融点(1455)に比べて高い。このため、導体粒子原料としてNiAlが含まれることにより、導体粒子原料の焼結が進み難く、各焼成温度(1150~1250)において、収縮量が低くなったと考えられる。

【0108】

一方で、Ni-Al系金属間化合物のうちNi₃Alは、融点が約1390と通常のニッケル以下の融点となっているが、焼結抑制に一定の効果が認められる。その理由としては以下が考えられる。

【0109】

Ni₃Alは粒子の焼結が開始する温度においては、粒子表面に緻密なAl₂O₃被膜を薄く形成している。これにより、Ni₃Al金属間化合物(素地)が接触している箇所が少なく、多くの箇所でAl₂O₃被膜同士が接触している。このため、焼結の過程で、まず、Al₂O₃被膜が焼結し、その後Al₂O₃が粒子界面を移動し、三重点に集まる。その後、Ni₃Al金属間化合物(素地)同士が接触し焼結する

【0110】

この焼結プロセスにより融点の比較的低いNi₃Alにおいても焼結の進みが遅く、収縮量が比較的小さくなる。尚、融点の高いNiAlにおいても同様の焼結プロセスを経ている。

10

20

30

40

50

【0111】

一方表4より、完全なNi-Al系金属間化合物の単一相ではなく、Ni:50atm%とAl:50atm%の合金(試料23)、Ni:20atm%とAl:80atm%の合金(試料24)、Ni:30atm%とAl:70atm%の合金(試料25)、Ni:70atm%とAl:30atm%の合金(試料26)を導体粒子原料に用いた場合、良好な線収縮率を得られるものの、電極焼結体の比抵抗が悪化することが確認される。

【0112】

これは焼成後電極層に導体成分としてNi₃Al金属間化合物が含まれているが、絶縁成分としてAl₂O₃が多量に含まれることに影響されていると考えられる。また、完全なNi-Al系金属間化合物の単一相ではなく、Ni:90atm%とAl:10atm%の合金(試料27)を導体粒子原料に用いた場合は、線収縮率が悪化することが確認される。

10

【0113】

さらに、Ni金属粒子50atm%にAl金属粒子50atm%を混合した混合粉末を導体粒子原料に用いた場合(試料28)、比較的良好な線収縮率を得られるものの、電極焼結体の比抵抗が悪化することが確認される。

【0114】

これは焼成後電極層に導体成分としてNi金属が含まれているが、絶縁成分としてAl₂O₃が多量に含まれることに影響していると考えられる。

【0115】

(実施例3)

実施例3では、試料31~35として、以下の方法により積層セラミックコンデンサを作製し、積層体を得て、電極被覆率を測定した。

20

【0116】

各電極ペーストの形成

実施例3(試料31~35)では、導体粒子として、表4の分量で調合した平均粒径約0.2μmのNiAl粒子、Ni₃Al及びNi粒子を準備した以外は、実施例1と同様に内部電極ペーストを作製した。

【0117】

グリーンシートを形成するための誘電体ペーストは以下の方法で作製した。BaTiO₃系誘電体粉末と、有機バインダとしてのポリビニルブチラール樹脂(PVB)(重合度:800)と、溶剤としてのプロピルアルコール、キシレン、メチルエチルケトン、2-プトキシエチルアルコール、可塑剤としてのフタル酸ジオクチルを準備した。

30

【0118】

次に、誘電体粉末100質量%に対して、6質量%のPVBと、150質量%の溶剤と、可塑剤をそれぞれ秤量し、直径2mmのジルコニアボールとともにボールミルで21時間混練し、スラリー化して誘電体ペーストを得た。なお、可塑剤は、ポリビニルブチラール100質量%に対して50質量%添加した。

【0119】

PETフィルム上に前記導電体ペーストを塗布して得られたグリーンシートに、スクリーン印刷機を用いて、前記内部電極ペーストを160mm×160mm/パターンで印刷した。印刷された内部電極ペーストを100の熱風乾燥により100秒乾燥させ、内部電極印刷体とし、リールに巻き取った。

40

【0120】

作製した内部電極印刷体を160mm×160mmでグリーンシートごとPETフィルムから剥離し、剥離熱圧着積層機を用いて、60、20~100kg/cm²で200枚積層して積層体を得た。

【0121】

積層体の脱バインダと焼成は実施例1の方法により行い、積層体を得た。

【0122】

50

《電極被覆率の測定》

電極被覆率とは、内部電極層が前記誘電体層を実際に覆う面積の割合である。

電極被覆率は、積層セラミックコンデンサのサンプルを電極表面が露出するように切断し、その電極面をSEM観察し、画像処理することにより測定した。電極被覆率は、80%以上を良好とした。結果を表5に示す。

【0123】

【表5】

	電極粒子組成(%)			焼成温度 (°C)	電極被覆率 (%)	判定
	NiAl	Ni3Al	Ni			
試料31	100	0	0	1200	93.7	OK
試料32	0	100	0	1200	90.5	OK
試料33	50	0	50	1200	85.4	OK
試料34	0	50	50	1200	84.9	OK
試料35	0	0	100	1200	69.1	NG

10

【0124】

表5より、内部電極ペーストにNi-Al系金属間化合物が含まれる場合(試料31~34)は、内部電極ペーストにNi-Al系金属間化合物が含まれない場合(試料35)に比べ、電極被覆率が高いことが確認できた。

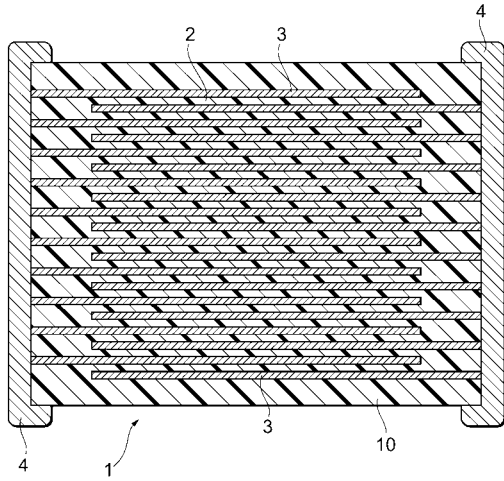
【産業上の利用可能性】

【0125】

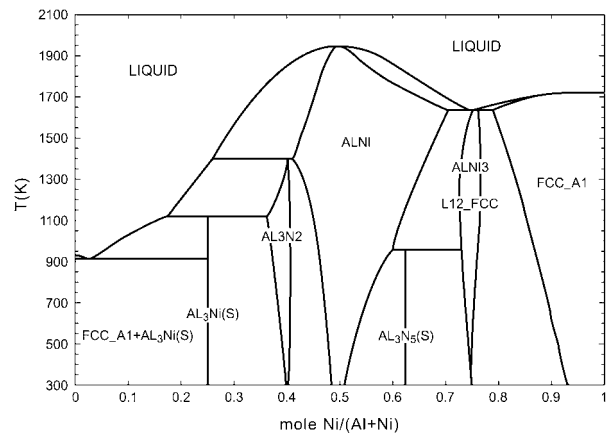
以上のように、本発明に係るNi-Al系金属間化合物を用いた電極焼結体、積層電子部品、内部電極ペースト、電極焼結体の製造方法および積層電子部品の製造方法は、積層電子部品の小型・高機能化に有用である。

20

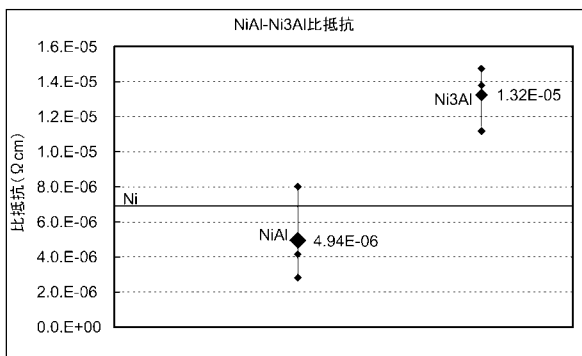
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.				F I				テーマコード(参考)
B 2 2 F	1/00	(2006.01)		H 0 1 B	13/00		5 0 1 Z	
H 0 1 B	5/02	(2006.01)		B 2 2 F	1/00		M	
				H 0 1 B	5/02		Z	

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AE02 AE03 AH01 AH09 AJ01 AJ02
 5E082 AB03 BC38 BC39 CC03 EE04 EE24 EE35 FF05 FG04 FG26
 FG46 FG54 LL02 LL13 PP03
 5G301 DA04 DA10 DD01 DE01
 5G307 CA01