

(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2007-234330

(P2007-234330A)

(43) 公開日 平成19年9月13日(2007.9.13)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
HO 1 B 1/22 (2006.01)	HO 1 B	1/22	A	4 K O 1 8
HO 1 G 4/12 (2006.01)	HO 1 G	4/12	3 6 1	5 E O O 1
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	M	5 G 3 O 1
HO 1 B 1/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	L	
HO 1 B 1/16 (2006.01)	HO 1 B	1/00	L	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-52878 (P2006-52878)

(22) 出願日 平成18年2月28日 (2006.2.28)

(71) 出願人 000003067

T D K 株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均

(74) 代理人 100099900

弁理士 西出 眞吾

(74) 代理人 100111419

弁理士 大倉 宏一郎

(74) 代理人 100117927

弁理士 佐藤 美樹

(72) 発明者 福井 隆史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T

D K 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電体ペーストおよび電子部品

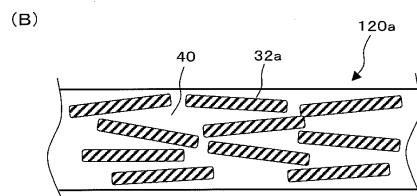
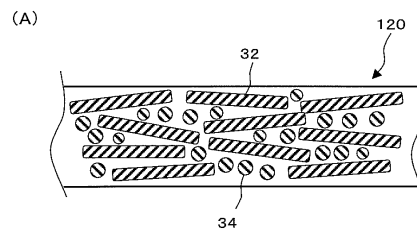
(57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサなどの電子部品の内部電極層を薄層化でき、かつ、十分な静電容量を確保できる導電体ペーストを提供すること。

【解決手段】 少なくとも、導電体粒子を含有する導電体ペーストであって、前記導電体粒子として、扁平状導電体粒子と、球状導電体粒子と、が含有されている。好ましくは、前記扁平状導電体粒子と、前記球状導電体粒子との含有割合が、重量比で、扁平状導電体粒子：球状導電体粒子 = 9 5 : 5 ~ 2 5 : 7 5 の関係にあり、前記球状導電体粒子の平均粒子径が、前記扁平状導電体粒子の長径の平均長さの 1 / 2 以下である。

【選択図】 図 2

図 2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも、導電体粒子を含有する導電体ペーストであって、前記導電体粒子として、扁平状導電体粒子と、球状導電体粒子と、が含有されていることを特徴とする導電体ペースト。

【請求項 2】

前記扁平状導電体粒子と、前記球状導電体粒子との含有割合が、重量比で、扁平状導電体粒子：球状導電体粒子 = 95 : 5 ~ 25 : 75 の関係にある請求項 1 に記載の導電体ペースト。

【請求項 3】

前記球状導電体粒子の平均粒子径が、前記扁平状導電体粒子の長径の平均長さの 1 / 2 以下である請求項 1 または 2 に記載の導電体ペースト。

10

【請求項 4】

前記扁平状導電体粒子の短径の平均長さに対する前記扁平状導電体粒子の長径の平均長さの比である前記扁平状導電体粒子のアスペクト比が、3 ~ 50 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の導電体ペースト。

【請求項 5】

前記扁平状導電体粒子の長径の平均長さが、0.5 ~ 5 μm であり、前記扁平状導電体粒子の短径の平均長さが、0.03 ~ 0.3 μm である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電体ペースト。

20

【請求項 6】

前記球状導電体粒子の平均粒子径が、0.04 ~ 2 μm である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の導電体ペースト。

【請求項 7】

前記扁平状導電体粒子が、Ni、Ni 合金、Cu、Cu 合金から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の導電体ペースト。

【請求項 8】

前記球状導電体粒子が、Ni、Ni 合金、Cu、Cu 合金から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の導電体ペースト。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の導電体ペーストを用いて形成された内部電極層と、誘電体層とを有する電子部品。

30

【請求項 10】

前記内部電極層の厚みが、0.7 μm 以下である請求項 9 に記載の電子部品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、形状の異なる 2 種類の導電体粒子を含む導電体ペーストと、前記導電体ペーストを用いて形成された内部電極層を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品とに関する。

40

【背景技術】**【0002】**

電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサは、誘電体層と内部電極層とが交互に複数積層された構造の素子本体と、該素子本体の両端部に形成された一对の外部端子電極とで構成される。この積層セラミックコンデンサは、まず、焼成後に誘電体層となるセラミックグリーンシートと、焼成後に内部電極層となる焼成前内部電極膜とを必要枚数だけ交互に重ねて焼成前素子本体を製造し、次に、これを焼成した後、焼成後素子本体の両端部に一对の外部端子電極を形成して製造される。

【0003】

積層セラミックコンデンサの製造に際しては、セラミックグリーンシートと焼成前内部

50

電極膜とを同時に焼成するため、焼成前内部電極膜に含まれる導電材には、セラミックグリーンシートに含まれる誘電体原料粉末の焼結温度に近い焼結温度を持つこと、誘電体原料粉末と反応しないこと、焼成後の誘電体層に拡散しないこと、などが要求される。

【0004】

これらの要求を満足させるために、焼成前内部電極膜を形成するために用いられる導電体ペーストには、導電材として、従来はPtやPdなどの貴金属が使用されていた。しかしながら、これらの貴金属は高価であるため、結果として最終的に得られる積層セラミックコンデンサがコスト高になるという欠点があった。そこで、Niなどの安価な卑金属を導電材として用いることができるように、誘電体粉末の焼結温度を900～1100℃に低下させ、誘電体材料に耐還元性を付与し、還元雰囲気での焼成を可能としたものなどが開発されている。

10

【0005】

ところで、近年、各種電子機器の小型化により、電子機器の内部に装着される積層セラミックコンデンサの小型化および大容量化が進んでいる。この積層セラミックコンデンサの小型化および大容量化を進めるために、誘電体層はもとより、内部電極層を薄層化することが求められている。

【0006】

このような小型化および大容量化を進めるために、誘電体層および内部電極層の厚みを薄くし（薄層化）、かつそれらを可能な限り多く積層する（多層化）ことが行われている。しかしながら、薄層化・多層化を行うと、誘電体層と内部電極層との間の界面が増加するなどの理由により、層間剥離現象（デラミネーション）やクラックが発生し易くなってしまい、これらに起因してショート不良が発生してしまうという問題がある。

20

【0007】

導電材として、安価なNiを用いた場合、通常は、球状のNi粒子が用いられるが、焼成時にNi粒子同士の反応による球状化を生じ、結果として焼成後の内部電極層が膨張し、薄層化が困難になるとともに、上記のデラミネーション等の構造欠陥を招いていた。

【0008】

この問題に対し、導電材として、扁平状のNi粒子を用いることが提案されている（たとえば、特許文献1～3）。扁平状のNi粒子が焼成前内部電極膜の厚み方向に積層されることで、上記の構造欠陥が防止され、内部電極層の薄層化にも有利であった。

30

【0009】

しかしながら、導電体粒子として、扁平状のNi粒子のみを含有させた導電体ペーストを用いて焼成前内部電極膜を形成すると、焼成前内部電極膜において、積層された扁平状のNi粒子は、密に充填されにくいので、導電体粒子が存在しない部分が形成されてしまう。その結果、焼成後の内部電極層においても、隙間となり、電極の導通が極めて不十分となる場合がある。この場合には、静電容量がほぼ0となり、実際の製品として使用できないという重大な問題があった。

【特許文献1】特開平6-20867号公報

【特許文献2】特開2004-84055号公報

【特許文献3】特開2005-209415号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、積層セラミックコンデンサなどの電子部品の内部電極層を薄層化でき、かつ、十分な静電容量を確保できる導電体ペーストを提供することを目的とする。本発明の別の目的は、前記導電体ペーストにより形成された内部電極層と、誘電体層とを有する電子部品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、内部電極層を形成するための導電体ペーストに、扁平状の導電体粒子と

50

、球状の導電体粒子とを含有させることにより、このペーストを用いて形成された焼成前内部電極膜において、扁平状の導電体粒子の間に、球状の導電体粒子を充填できることを見出した。その結果、扁平状の導電体粒子の形状異方性に起因する焼結異方性を利用し、内部電極層の薄層化を実現しつつ、焼成後の内部電極層においても、隙間が生じないため、十分な静電容量を確保できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】

すなわち、本発明に係る導電体ペーストは、
少なくとも、導電体粒子を含有する導電体ペーストであって、
前記導電体粒子として、扁平状導電体粒子と、球状導電体粒子と、が含有されていることを特徴とする。

10

【0013】

本発明の導電体ペーストにおいては、扁平状導電体粒子と、球状導電体粒子と、を含有させている。このペーストを用いて焼成前内部電極膜を形成することにより、扁平状導電体粒子の間に、球状導電体粒子を充填させることができる。こうすることにより、扁平状導電体粒子の形状異方性に起因する焼結異方性を利用し、内部電極層の薄層化を実現することができる。しかも、本発明では、扁平状導電体粒子の間に、球状導電体粒子を充填させることができるため、焼成後の内部電極層における電極の導通をも確保できる。その結果、内部電極層の薄層化と、十分な静電容量の確保とを、両立させることができる。

【0014】

好ましくは、前記扁平状導電体粒子と、前記球状導電体粒子との含有割合が、重量比で、扁平状導電体粒子：球状導電体粒子 = 95 : 5 ~ 25 : 75 の関係にある。

20

【0015】

好ましくは、前記球状導電体粒子の平均粒子径が、前記扁平状導電体粒子の長径の平均長さの1/2以下である。

【0016】

本発明において、球状導電体粒子の平均粒子径を、扁平状導電体粒子の長径の平均長さの1/2以下とすることで、焼成前内部電極膜において、扁平状導電体粒子の間に、球状導電体粒子をさらに容易に充填させることができる。こうすることにより、焼成後の内部電極層における電極の導通を効率的に確保することができ、さらに扁平状導電体粒子の形状異方性に起因する焼結異方性を十分に利用できるため、内部電極層のさらなる薄層化が可能となる。

30

【0017】

好ましくは、前記扁平状導電体粒子の短径の平均長さに対する前記扁平状導電体粒子の長径の平均長さの比である前記扁平状導電体粒子のアスペクト比が、3 ~ 50である。

【0018】

好ましくは、前記扁平状導電体粒子の長径の平均長さが、0.5 ~ 5 μmであり、前記扁平状導電体粒子の短径の平均長さが、0.03 ~ 0.3 μmである。

【0019】

本発明において、扁平状導電体粒子の長径および短径の平均長さは、以下のようにして求められる。まず、1個の扁平状導電体粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、その粒子のSEM像において、最も長い距離と最も短い距離とを測定し、最も長い距離を長径、最も短い距離を短径とする。これを所定数の粒子について測定し、測定された長径および短径の平均値を、それぞれ、扁平状導電体粒子の長径および短径の平均長さとする。

40

【0020】

好ましくは、前記球状導電体粒子の平均粒子径が、0.04 ~ 2 μmである。

【0021】

球状導電体粒子の平均粒子径は、以下のようにして求められる。まず、1個の球状導電体粒子をSEMにより観察し、その粒子の粒子径を測定する。これを所定数の粒子について測定し、測定された粒子径の平均値を、球状導電体粒子の平均粒子径とする。

50

【0022】

好ましくは、扁平状導電体粒子が、Ni、Ni合金、Cu、Cu合金から選ばれる少なくとも1種である。

【0023】

好ましくは、球状導電体粒子が、Ni、Ni合金、Cu、Cu合金から選ばれる少なくとも1種である。

【0024】

本発明に係る電子部品は、上記のいずれかの導電体ペーストを用いて形成された内部電極層と、誘電体層とを有する。前記内部電極層の厚みは、好ましくは、 $0.7\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $0.65\mu\text{m}$ 以下である。電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装(SMD)チップ型電子部品が例示される。

10

【発明の効果】

【0025】

本発明によると、導電体粒子として、扁平状導電体粒子と、球状導電体粒子と、を含有する導電体ペーストを用いて焼成前内部電極膜を形成することにより、扁平状導電体粒子の間に、球状導電体粒子を充填させることができる。こうすることにより、扁平状導電体粒子の形状異方性に起因する焼結異方性を利用し、内部電極層の薄層化を実現することができる。しかも、本発明では、扁平状導電体粒子の間に、球状導電体粒子を充填させることができるため、焼成後の内部電極層における電極の導通をも確保できる。その結果、内部電極層の薄層化と、十分な静電容量の確保とを、両立することができる。

20

【0026】

好ましくは、球状導電体粒子の平均粒子径を、扁平状導電体粒子の長径の平均長さの $1/2$ 以下とすることで、焼成前内部電極膜において、扁平状導電体粒子の間に、さらに容易に球状導電体粒子を充填させることができる。こうすることにより、焼成後の内部電極層における電極の導通を効率的に確保することができ、さらに扁平状導電体粒子の形状異方性に起因する焼結異方性を充分に利用できるため、内部電極層のさらなる薄層化が可能となる。

【0027】

これに対し、導電体粒子として、扁平状導電体粒子のみを含有する導電体ペーストを用いて形成した焼成前内部電極膜においては、扁平状導電体粒子の間に導電体粒子が存在しない部分が生じる。その結果、焼成後の内部電極層においても、隙間が存在するため、電極の導通が極めて不十分となり、所望の静電容量を得ることができない。また、導電体粒子として、球状導電体粒子のみを含有する導電体ペーストを使用する場合には、次のような問題がある。すなわち、球状導電体粒子は、扁平状導電体粒子のような形状異方性を有していないため、焼成時に球状導電体粒子の全方位的な焼結反応が生じ、内部電極層の薄層化が困難となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

40

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断面図、

図2(A)は、本実施形態に係る導電体ペーストにより形成された焼成前内部電極膜の概略図、図2(B)は、従来例に係る導電体ペーストにより形成された焼成前内部電極膜の概略図、

図3は、本実施形態に係る扁平状導電体粒子の概略図、

図4は、本発明の実施例の扁平状および球状導電体粒子の含有割合と静電容量との関係を示すグラフ、

図5は、本発明の実施例の扁平状および球状導電体粒子の含有割合と内部電極厚みとの関係を示すグラフである。

【0029】

50

積層セラミックコンデンサ 2

図 1 に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 2 は、コンデンサ素子 4 と、第 1 外部電極 6 と第 2 外部電極 8 とを有する。コンデンサ素子 4 は、誘電体層 1 0 と、内部電極層 1 2 とを有し、誘電体層 1 0 の間に、これらの内部電極層 1 2 が交互に積層してある。交互に積層される一方の内部電極層 1 2 は、コンデンサ素子 4 の第 1 端部の外側に形成してある第 1 外部電極 6 の内側に対して電氣的に接続してある。また、交互に積層される他方の内部電極層 1 2 は、コンデンサ素子 4 の第 2 端部の外側に形成してある第 2 外部電極 8 の内側に対して電氣的に接続してある。

【0030】

本実施形態では、内部電極層 1 2 は、後述するが、グリーンシート上に、焼成後に内部電極層 1 2 を形成することとなる焼成前内部電極膜を、導電体ペーストを用いて所定のパターンで形成することにより、製造される。

10

【0031】

誘電体層 1 0 の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび/またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。本実施形態においては、各誘電体層 1 0 の厚みは、好ましくは 1 0 μm 以下、より好ましくは 5 μm 以下に薄層化されている。

【0032】

外部電極 6 および 8 の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられ、また、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。

20

【0033】

積層セラミックコンデンサ 2 の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ 2 が直方体形状の場合は、通常、縦 (0 . 4 ~ 5 . 6 mm) × 横 (0 . 2 ~ 5 . 0 mm) × 厚み (0 . 1 ~ 1 . 9 mm) 程度である。

【0034】

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 2 の製造方法の一例を説明する。

【0035】

まず、焼成後に図 1 に示す誘電体層 1 0 を構成することになるセラミックグリーンシートを製造するために、誘電体層用ペーストを準備する。

30

【0036】

誘電体層用ペーストは、通常、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して得られた有機溶剤系ペースト、または水系ペーストで構成される。

【0037】

誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が 1 μm 以下、好ましくは 0 . 5 μm 以下の粒子として用いられる。なお、きわめて薄いグリーンシートを形成するためには、グリーンシート厚みよりも細かい粉末を使用することが望ましい。

【0038】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いられるバインダとしては、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダが例示される。

40

【0039】

また、有機ビヒクルに用いられる有機溶剤も特に限定されず、アルコール、アセトン、メチルエチルケトン (M E K)、トルエン、キシレン、酢酸エチル、ステアリン酸ブチル、ターピネオール、ブチルカルビトール、イソボニルアセテートなどの通常の有機溶剤が例示される。

【0040】

そして、この誘電体層用ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、第 1 支持

50

シートとしてのキャリアシート上に、好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7.5\ \mu\text{m}$ 以下の厚みで、グリーンシートを形成する。グリーンシートをこのような厚みで形成することにより、焼成後の誘電体層の厚みを、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下と薄層化することができる。

【0041】

次いで、キャリアシート上に形成したグリーンシートの表面に、図2(A)に示す構成となる焼成前内部電極膜120を形成する。焼成前内部電極膜120の厚みは、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。焼成前内部電極膜120をこのような厚みで形成することにより、焼成後の内部電極層12を薄層化することができる。

【0042】

本実施形態では、焼成前内部電極膜120は、後述する導電体ペーストを用いるスクリーン印刷法などの厚膜形成方法により、グリーンシートの表面に形成される。具体的には、扁平状導電体粒子32と、球状導電体粒子34と、を含有する導電体ペーストを用いる。そして、このようなペーストを用いることにより、焼成前内部電極膜120を、図2(A)に示すような構成とすることができる。すなわち、図2(A)に示すように、焼成前内部電極膜120において、扁平状導電体粒子32の間に、球状導電体粒子34を充填させることができる。こうすることにより、扁平状導電体粒子32の形状異方性に起因する焼結異方性を利用し、内部電極層の薄層化を実現することができる。しかも、本発明では、扁平状導電体粒子32の間に、球状導電体粒子34を充填させることができるため、焼成後の内部電極層における電極の導通をも確保できる。その結果、内部電極層の薄層化と、十分な静電容量の確保とを同時に実現できる。また、焼成前内部電極膜120を、図2(A)に示すような構成とすることができるので、乾燥させた後の密度(乾燥密度)を上げることができる。なお、図2(A)においては、共材、バインダなどその他の成分の図示は省略した。

10

20

【0043】

これに対し、扁平状導電体粒子32aのみを含有させた従来例に係る導電体ペーストにより形成された焼成前内部電極膜120aを、図2(B)に示す。焼成前内部電極膜120aにおいては、扁平状導電体粒子32aの間に、導電体粒子が存在しない部分40が形成され、導電体粒子が不均一に存在することとなる。したがって、焼成後の内部電極層においても、焼成前の導電体粒子の存在しない部分40が、焼成後に隙間となり、電極の導通が得られず、静電容量がほぼ0となってしまう場合がある。なお、図2(B)においても、図2(A)と同様に、共材、バインダなどその他の成分の図示は省略した。また、球状導電体粒子のみを導電体ペーストに含ませた場合には、次のような問題がある。すなわち、球状導電体粒子は、扁平状導電体粒子のような形状異方性を有していないため、焼成時に球状導電体粒子の全方位的な焼結反応が生じ、内部電極層の薄層化が困難となる。

30

【0044】

次に、グリーンシートの表面に焼成前内部電極膜120を形成するために用いる導電体ペーストについて詳細に説明する。

【0045】

本実施形態では、導電体ペーストは、扁平状導電体粒子32および球状導電体粒子34と、共材と、有機ビヒクルと、を混練して調製する。

40

【0046】

本実施形態では、図3に示すように、扁平状導電体粒子32は、長径が a_1 、短径が b_1 で表される粒子である。通常、短径は、扁平状導電体粒子32の最も薄い部分と一致する。

【0047】

扁平状導電体粒子32の長径および短径の平均長さから、扁平状導電体粒子32のアスペクト比が算出される。扁平状導電体粒子32のアスペクト比(=長径の平均長さ/短径の平均長さ)は、好ましくは、 $3\sim 50$ 、より好ましくは、 $3\sim 35$ である。アスペクト比が小さすぎると、内部電極層の薄層化の効果が小さい傾向にあり、大きすぎると、焼成

50

前内部電極膜120の表面が粗くなる傾向にある。

【0048】

扁平状導電体粒子32の長径の平均長さは、好ましくは、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である。長径の平均長さが大きすぎると、焼成前内部電極膜120の表面が粗くなる傾向にあり、小さすぎると、内部電極層の薄層化の効果が小さくなる傾向にある。

【0049】

扁平状導電体粒子32の短径の平均長さは、好ましくは、 $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.03 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。短径の平均長さが大きすぎると、内部電極層の薄層化の効果が小さい傾向にあり、小さすぎると、焼成前内部電極膜120の表面が粗くなる傾向にある。

10

【0050】

扁平状導電体粒子32の長径の平均長さおよび短径の平均長さは、以下のようにして求められる。まず、1個の扁平状導電体粒子32を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、その粒子のSEM像において、最も長い距離と最も短い距離とを測定し、最も長い距離を長径(a_1)、最も短い距離を短径(b_1)とする。これを2000個の粒子について行い、測定された長径および短径の平均値を、それぞれ、長径の平均長さおよび短径の平均長さとする。

【0051】

好ましくは、扁平状導電体粒子32を構成する導電材としては、Ni、Ni合金、Cu、Cu合金から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、NiまたはNi合金、さらにはこれらの混合物で構成される。本実施形態では、扁平状導電体粒子32として、Niが特に好ましい。

20

【0052】

NiまたはNi合金としては、Mn、Cr、CoおよびAlから選択される少なくとも1種の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P、Fe、Mgなどの各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

【0053】

球状導電体粒子34の長径および短径の平均長さから、球状導電体粒子34のアスペクト比が算出される。球状導電体粒子34のアスペクト比(=長径の平均長さ/短径の平均長さ)は、 $1 \sim 1.2$ であることが好ましく、本実施形態では、アスペクト比がほぼ1である球状導電体粒子を使用する。すなわち、球状導電体粒子34の長径の平均長さと短径の平均長さとがほぼ一致し、球状導電体粒子34の長径(または短径)の平均長さが、球状導電体粒子34の平均粒子径となる。球状導電体粒子34の平均粒子径は、好ましくは、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

30

【0054】

球状導電体粒子34の平均粒子径は、以下のようにして求められる。まず、1個の球状導電体粒子34のSEM観察を行い、粒子のSEM像より測定された径を、粒子の粒子径とする。これを2000個の粒子に対して行い、得られた粒子径の平均値を球状導電体粒子34の平均粒子径とする。

40

【0055】

球状導電体粒子34を構成する導電材についても、扁平状導電体粒子32と同様とすればよい。本実施形態では、球状導電体粒子34として、Niが特に好ましい。

【0056】

扁平状導電体粒子32と球状導電体粒子34とは、異なる金属または合金の組み合わせであってもよいが、本実施形態では、扁平状導電体粒子32と球状導電体粒子34とが、ともにNiであることが好ましい。また、扁平状導電体粒子32と球状導電体粒子34との合計が、導電体ペースト全体に対して、好ましくは35~70重量部で含まれる。

【0057】

50

本実施形態では、好ましくは、上述した扁平状導電体粒子32と、前記球状導電体粒子34との含有割合が、重量比で、扁平状導電体粒子：球状導電体粒子 = 95 : 5 ~ 25 : 75 の関係にあり、より好ましくは、扁平状導電体粒子：球状導電体粒子 = 95 : 5 ~ 50 : 50 の関係にある。球状導電体粒子34の割合が少なすぎると、扁平状導電体粒子32の間に、球状導電体粒子34が十分に充填されない。その結果、焼成後の内部電極層において隙間を生じ、静電容量の確保が困難となる傾向にある。逆に、球状導電体粒子34の割合が多すぎると、扁平状導電体粒子32が相対的に少なくなるため、内部電極層の薄層化が困難となる傾向にある。

【0058】

本実施形態では、好ましくは、球状導電体粒子34の平均粒子径が、扁平状導電体粒子32の長径の平均長さの1/2以下、より好ましくは、1/4以下、さらに好ましくは、1/5以下である。球状導電体粒子34の平均粒子径が、扁平状導電体粒子32の長径の平均長さに対して、上記の比率よりも大きすぎると、焼成前内部電極膜120において、扁平状導電体粒子32の間に、球状導電体粒子34が、充填されにくくなる。その結果、扁平状導電体粒子32の形状異方性に起因する焼結異方性を利用した内部電極層の薄層化の効果が小さくなる傾向にある。

10

【0059】

上述したように、扁平状導電体粒子32および球状導電体粒子34の含有割合と、扁平状導電体粒子32の長径の平均長さに対する球状導電体粒子34の平均粒子径の比率とを、特定の範囲とすることで、本発明の効果をより大きくすることができる。すなわち、焼成前内部電極膜120において、扁平状導電体粒子32の間に、球状導電体粒子34をより容易に充填させることができる。こうすることにより、焼成後の内部電極層における電極の導通を効率的に確保することができ、さらに扁平状導電体粒子の形状異方性に起因する焼結異方性を十分に利用できるため、内部電極層のさらなる薄層化が可能となる。

20

【0060】

導電体ペースト中には、共材が含まれていてもよい。共材としては、上述のグリーンシートに含まれる誘電体原料と同じ組成の誘電体原料が好ましい。共材は、焼成過程において導電体粒子の焼結を抑制する作用を奏する。共材として用いる無機酸化物粉末としては、平均粒子径が、好ましくは0.002 ~ 0.2 μm、より好ましくは0.005 ~ 0.1 μmのものを使用する。また、ペースト中における含有量は、導電体粒子100重量部に対して、好ましくは5 ~ 40重量部、より好ましくは5 ~ 30重量部とする。

30

【0061】

導電体ペーストに含まれる有機ビヒクルは、上述の誘電体層用ペーストに含まれる有機ビヒクルと同様にすればよい。また、グリーンシートとの接着性を改善する目的で可塑剤または粘着剤をさらに含んでいてもよいし、導電体粒子および共材の分散性の向上と塗料の安定性を改善する目的で分散剤をさらに含んでいてもよい。

【0062】

導電体ペーストは、上記各成分を、ボールミルや3本ロールミルなどで混練・分散し、スラリー化することにより作製することができる。

【0063】

そして、この導電体ペーストを用いて、所定パターンの電極ペースト膜を印刷法でグリーンシート上に形成し、次いで、乾燥することにより焼成前内部電極膜120を得る。本実施形態では、乾燥させる前に、電極ペースト膜が形成されたグリーンシートに対し、磁場処理などを行い、扁平状導電体粒子を配向させることが好ましい。こうすることで、扁平状導電体粒子の扁平状粒子がシートの厚み方向に積層され、焼成後の内部電極層をより薄層化できる。乾燥は、電極ペースト膜中に含まれている溶剤などの揮発成分を、除去するために行われる。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは70 ~ 120 °Cであり、乾燥時間は、好ましくは1 ~ 15分である。

40

【0064】

次いで、グリーンシートおよび焼成前内部電極膜120からなるシートを複数積層する

50

ことにより、グリーンシートと、焼成前内部電極膜120と、が複数積層された焼成前の積層体を得る。この積層体の上面および下面に、厚さ30 μ m程度の外層用のグリーンシートを積層し、その後、プレスすることにより、プレス後の積層体を得る。プレス後の積層体を所定サイズに切断して、グリーンチップとし、その後、このグリーンチップについて、脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理条件としては、昇温速度：5～300 / 時間、保持温度：200～700、特に300～650、保持時間：0.5～20時間、雰囲気：大気中または加湿したN₂とH₂との混合ガスとすることが好ましい。

【0065】

次いで、脱バインダ処理を行ったグリーンチップについて、焼成および熱処理（アニール）を施す。

10

【0066】

焼成は、昇温速度：50～500 / 時間、保持温度：1050～1350、保持時間：0.5～8時間、冷却速度：50～500 / 時間、雰囲気ガス：加湿したN₂とH₂との混合ガス等の条件とすることが好ましい。ただし、焼成時の雰囲気中の酸素分圧は、10⁻² Pa以下、特に10⁻²～10⁻⁹ Paとすることが好ましい。

【0067】

還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサ素子本体には熱処理（アニール）を施すことが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは900以上、さらに好ましくは1000～1100として行うことが好ましい。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは10⁻³ Pa～1 Paである。

20

【0068】

上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または塗布して焼成し、外部電極6, 8を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂とH₂との混合ガス中で600～800にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極6, 8表面に、めっき等により被覆層を形成する。

このようにして製造された本発明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。

30

【0069】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0070】

たとえば、本発明の導電体ペーストは、積層セラミックコンデンサに限らず、その他の電子部品にも適用することが可能である。

【0071】

また、上述した実施形態では、焼成前内部電極膜120は、印刷法により、グリーンシート上に直接形成したが、たとえば、転写工法により形成しても良い。

40

【実施例】

【0072】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0073】

実施例1

誘電体層用ペースト

BaTiO₃を主成分とする誘電体粉末と、有機バインダと、溶剤と、をボールミルで混練し、スラリー化して誘電体層用ペーストを得た。

【0074】

50

導電体ペースト

まず、扁平状導電体粒子として長径の平均長さが $1.0\ \mu\text{m}$ 、短径の平均長さが $0.1\ \mu\text{m}$ である扁平状Ni粒子(アスペクト比=10)と、球状導電体粒子として平均粒子径が $0.13\ \mu\text{m}$ である球状Ni粒子(アスペクト比=1)とを、準備し、表1に示す含有割合のNi粒子とした。Ni粒子:40重量部、共材として、平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ の誘電体原料:10重量部、バインダとしてエチルセルロース樹脂:2重量部、溶剤としてターピネオール:48重量部を、それぞれ準備した。なお、上記誘電体原料としては、誘電体層用ペースト中に含有させた誘電体原料と同様の組成を有するものを使用した。

【0075】

次に、上記にて準備した原料を、3本ロールにより混練し、スラリー化させ、回転粘度計の回転速度を $100\ \text{rpm}$ とした場合の粘度が、 $10\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ となる導電体ペーストを作製した。

【0076】

焼成前内部電極膜の評価

次いで、上記にて作製した導電体ペーストを、Gap $250\ \mu\text{m}$ のアプリーターでPETフィルム上に塗布し、その後、送風乾燥器にて、 $100\ ^\circ\text{C}$ 、15分の条件で乾燥することにより、塗布・乾燥後の焼成前内部電極膜を得た。本実施例では、乾燥後の膜厚が $10\sim 45\ \mu\text{m}$ となるように焼成前内部電極膜を形成した。そして、得られた焼成前内部電極膜の体積(=電極膜の形成面積×電極膜の厚み)と、重量とから、焼成前内部電極膜の塗布・乾燥後の密度を計算した。密度は高いほど好ましい。結果を表1に示す。

【0077】

積層セラミックコンデンササンプル

上記にて得られた誘電体層用ペーストおよび導電体ペーストを使用して、以下のようにして、積層セラミックコンデンササンプルを製造した。

【0078】

すなわち、まず、上記にて得られた誘電体層用ペーストを使用して、グリーンシートを形成し、上記にて得られた導電体ペーストを使用し、グリーンシートへの付着量が $0.88\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となる条件で、印刷法により電極ペースト膜を形成した。その後、磁場処理を行い、乾燥させ、焼成前内部電極膜120を得た。

【0079】

次いで、焼成前内部電極膜120上に、さらに別のグリーンシートを形成し、次いでこのグリーンシート上に、さらに別の焼成前内部電極膜120を形成し、これらを次々に形成していくことにより、積層体を得た。なお、本実施例では、グリーンシートの厚みを $3\ \mu\text{m}$ とした。この積層体の上面および下面に、外層用のグリーンシートを積層し、その後、この積層体をプレスし、プレス後の積層体を得た。

【0080】

次いで、得られたプレス後の積層体を所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニール(熱処理)を行って、チップ形状の焼結体を作製した。

【0081】

脱バインダは、保持温度: $600\ ^\circ\text{C}$ 、保持時間:2時間、雰囲気ガス:加湿した N_2 と H_2 の混合ガス、酸素分圧: $10^{-19}\ \text{Pa}$ 、で行った。焼成は、保持温度: $1250\ ^\circ\text{C}$ 、保持時間:2時間、雰囲気ガス:加湿した N_2 と H_2 の混合ガス、酸素分圧: $10^{-7}\ \text{Pa}$ 、で行った。アニール(再酸化)は、保持温度: $1000\ ^\circ\text{C}$ 、保持時間:2時間、雰囲気ガス:加湿した N_2 ガス、酸素分圧: $10^{-1}\ \text{Pa}$ 、で行った。なお、脱バインダ、焼成およびアニール時の雰囲気ガスの加湿には、ウェッターを用いた。

【0082】

次いで、チップ形状の焼結体の端面をバレル研磨した後、外部電極用ペーストを端面に塗布し、加湿した $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 雰囲気中において、 $800\ ^\circ\text{C}$ にて10分間焼成して外部電極を形成し、図1に示す構成の積層セラミックコンデンササンプルを得た。なお、本実施例においては、上記にて作製した導電体ペーストを使用し、各コンデンササンプルを

10

20

30

40

50

製造した。

【0083】

このようにして得られた各サンプルのサイズは、 $2.0\text{ mm} \times 1.25\text{ mm} \times 0.65\text{ mm}$ であり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は220であった。

【0084】

次いで、得られた各コンデンササンプルについて、静電容量C、内部電極層および誘電体層の厚みを評価した。

【0085】

コンデンサのサンプルに対し、基準温度20において、デジタルLCRメータ（横河電機（株）製 YHP4274A）にて、周波数1kHz，入力信号レベル（測定電圧） $1.0\text{ V rms} / \mu\text{m}$ の条件下で、静電容量Cを測定した。静電容量は、高いほど好ましい。各サンプル50個の測定値の平均値の結果を表1に示す。

【0086】

各コンデンササンプルを積層方向に垂直な面で切断し、その切断面を研磨した。そして、その研磨面をSEM観察し、そのSEM写真から内部電極層および誘電体層の厚みを求めた。誘電体層の厚みは、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。内部電極層の厚みを測定した結果を表1に示す。内部電極層の厚みは、 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下を良好とした。

【0087】

【表1】

表1

試料番号	Ni粒子含有割合[wt%]		焼成前 内部電極膜 乾燥密度 [g/cm ³]	静電容量 [μF]	内部電極 厚み [μm]
	扁平状 Ni粒子	球状 Ni粒子			
1	100	0	4.35	0.0002	0.30
2	95	5	4.60	9.8	0.31
3	75	25	4.88	10.4	0.35
4	50	50	5.07	10.1	0.45
5	25	75	5.11	10.6	0.68
6	0	100	5.25	11.1	1.10

扁平状Ni粒子の長径の平均長さ: $1.0\text{ }\mu\text{m}$

扁平状Ni粒子の短径の平均長さ: $0.1\text{ }\mu\text{m}$

扁平状Ni粒子のアスペクト比:10

球状Ni粒子の平均粒子径: $0.13\text{ }\mu\text{m}$

球状Ni粒子のアスペクト比:1

球状Ni粒子の平均粒子径 / 扁平状Ni粒子の長径の平均長さ = 0.13

【0088】

表1より、本発明の範囲内である場合（試料番号2～5）では、焼成前の内部電極膜の乾燥密度、静電容量および焼成後の内部電極層の厚みのすべてが、良好であることが確認できた。

【0089】

これに対し、試料番号1は、導電体粒子として、扁平状Ni粒子の含有割合が100wt%、すなわち、扁平状Ni粒子のみを使用しており、この場合、静電容量がほぼ0となっていることが確認できた。これは以下の理由による。試料番号1に係る焼成前内部電極膜においては、扁平状Ni粒子の間にNi粒子が存在しない部分が形成されている（図2（B））。その結果、焼成後の内部電極層においても、隙間の部分が存在しているため、電極が導通しなかったためと考えられる。

【0090】

また、試料番号6では、球状Ni粒子の含有割合が100wt%、すなわち、球状Ni

粒子のみを使用しており、この場合、内部電極層の厚みが、 $1\ \mu\text{m}$ 以上となっていることが確認できた。これは、球状Ni粒子が、扁平状Ni粒子のような形状異方性を有しておらず、焼成時に球状Ni粒子の全方位的な焼結反応が生じたためと考えられる。

【0091】

図4は、扁平状および球状導電体粒子の含有割合と静電容量との関係を示すグラフであり、図5は、扁平状および球状導電体粒子の含有割合と内部電極厚みとの関係を示すグラフである。これらのグラフから、実施例では、内部電極層の薄層化と良好な静電容量とを両立できるが、従来例（球状Ni粒子の含有割合が0および100wt%）では、内部電極層の薄層化と十分な静電容量の確保とを両立できないことが視覚的に理解できる。

【0092】

実施例2

扁平状Ni粒子と球状Ni粒子との含有割合を、50:50とし、球状Ni粒子の平均粒子径を $0.07\sim 0.7\ \mu\text{m}$ の範囲内で変化させた以外は、実施例1と同様にして、導電体ペーストを作製し、さらにこのペーストを用いて、コンデンササンプルを作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

【0093】

【表2】

表2

試料番号	球状Ni粒子の平均粒子径 [μm]	球状Ni粒子の平均粒子径 / 扁平状Ni粒子の長径の平均長さ	焼成前内部電極膜乾燥密度 [g/cm^3]	静電容量 [μF]	内部電極厚み [μm]
7	0.07	0.07	5.12	10.4	0.38
4	0.13	0.13	5.07	10.1	0.45
8	0.50	0.50	4.95	9.9	0.70
9	0.70	0.70	4.73	10.1	1.22

扁平状Ni粒子の長径の平均長さ: $1.0\ \mu\text{m}$

扁平状Ni粒子の短径の平均長さ: $0.1\ \mu\text{m}$

扁平状Ni粒子のアスペクト比:10

扁平状Ni粒子:球状Ni粒子 = 50:50

【0094】

表2より、球状Ni粒子の平均粒子径が、扁平状Ni粒子の長径の平均長さの $1/2$ 以下となる好ましい範囲内の場合（試料番号7、8）では、焼成前の内部電極膜の乾燥密度、焼成後の内部電極層の厚みおよび静電容量のすべてが、良好となったことが確認できた。

【0095】

一方、球状Ni粒子の平均粒子径が、扁平状Ni粒子の長径の平均長さの $1/2$ よりも大きい場合（試料番号9）では、焼成後の内部電極層の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以上となった。

【0096】

実施例3

扁平状Ni粒子と球状Ni粒子との含有割合を、50:50とし、扁平状Ni粒子の長径の平均長さを $1.0\ \mu\text{m}$ 、短径の平均長さを $0.03\ \mu\text{m}$ （アスペクト比=33）とした以外は、実施例1と同様にして、導電体ペーストを作製し、さらにこのペーストを用いて、コンデンササンプルを作製し、実施例1と同様の評価を行った。その結果、焼成前内部電極膜の乾燥密度が $5.00\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、静電容量が $10.2\ \mu\text{F}$ 、内部電極層の厚みが $0.40\ \mu\text{m}$ となり、特性が良好であることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0097】

10

20

30

40

50

【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断面図である。

【図2】図2(A)は、本実施形態に係る導電体ペーストにより形成された焼成前内部電極膜の概略図、図2(B)は、従来例に係る導電体ペーストにより形成された焼成前内部電極膜の概略図である。

【図3】図3は、本実施形態に係る扁平状導電体粒子の概略図である。

【図4】図4は、本発明の実施例の扁平状および球状導電体粒子の含有割合と静電容量との関係を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明の実施例の扁平状および球状導電体粒子の含有割合と内部電極厚みとの関係を示すグラフである。

【符号の説明】

10

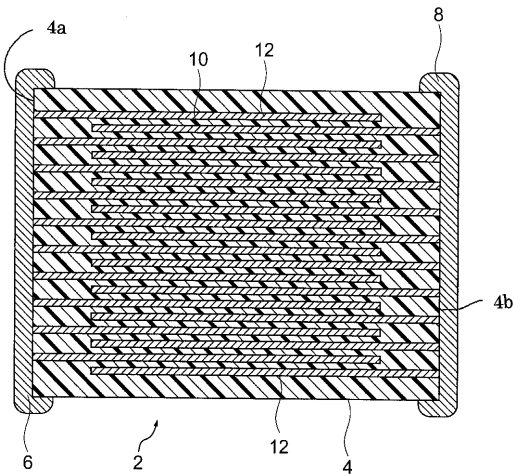
【0098】

- 2 ... 積層セラミックコンデンサ
- 4 ... コンデンサ素子
- 6, 8 ... 外部電極
- 10 ... 誘電体層
- 12 ... 内部電極層
- 120 ... 焼成前内部電極膜
- 120a ... 焼成前内部電極膜
- 32 ... 扁平状導電体粒子
- 32a ... 扁平状導電体粒子
- 34 ... 球状導電体粒子
- 40 ... 導電体粒子が存在していない部分

20

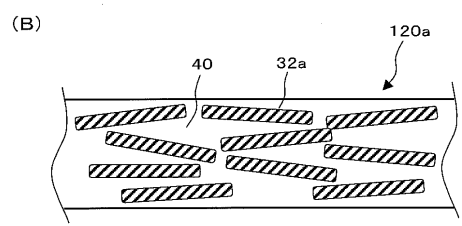
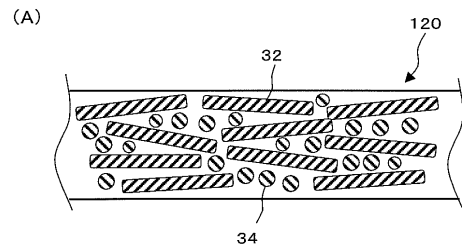
【図1】

図 1



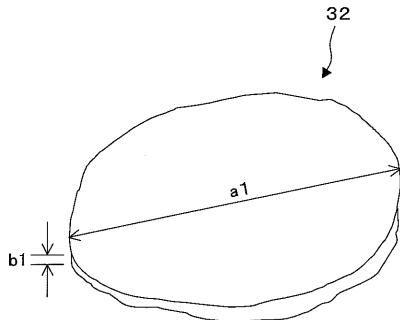
【図2】

図 2



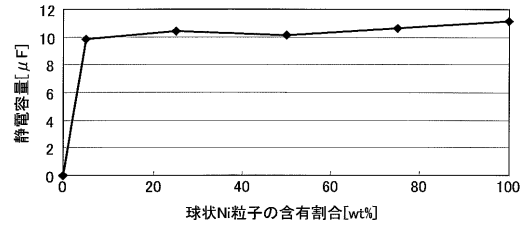
【 図 3 】

図 3



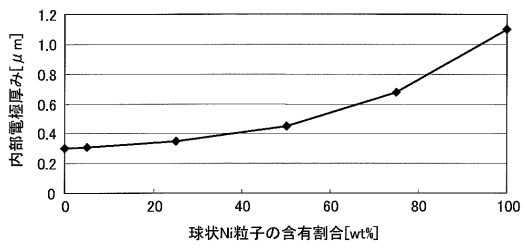
【 図 4 】

図 4



【 図 5 】

図 5



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 2 2 C	19/05	(2006.01)	H 0 1 B 1/16	A
			C 2 2 C 19/05	J

(72)発明者 佐藤 陽

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 BA02 BA04 BB01 BB03 BB04 BD04

5E001 AB03 AC09

5G301 DA02 DA06 DA10 DA42 DD01 DE01