

(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2008-226670  
(P2008-226670A)

(43) 公開日 平成20年9月25日(2008.9.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1B 1/20 (2006.01)	HO1B 1/20 A	5E001
HO1G 4/12 (2006.01)	HO1G 4/12 361	5E082
HO1G 4/30 (2006.01)	HO1G 4/12 364	5G301
HO1B 13/00 (2006.01)	HO1G 4/30 301C	
	HO1G 4/30 311D	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-63964 (P2007-63964)  
(22) 出願日 平成19年3月13日 (2007.3.13)

(71) 出願人 504409543  
国立大学法人秋田大学  
秋田県秋田市手形学園町1-1  
(74) 代理人 100110537  
弁理士 熊谷 繁  
(72) 発明者 菅原 勝康  
秋田県秋田市手形学園町1-1 国立大学  
法人秋田大学内  
(72) 発明者 菅原 拓男  
秋田県秋田市手形学園町1-1 国立大学  
法人秋田大学内  
(72) 発明者 泰良 知  
秋田県秋田市手形学園町1-1 国立大学  
法人秋田大学内  
Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AH01 AJ01  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅-ニッケル含有ペースト、積層セラミック電子部品及び銅-ニッケル含有ペーストの製造方法

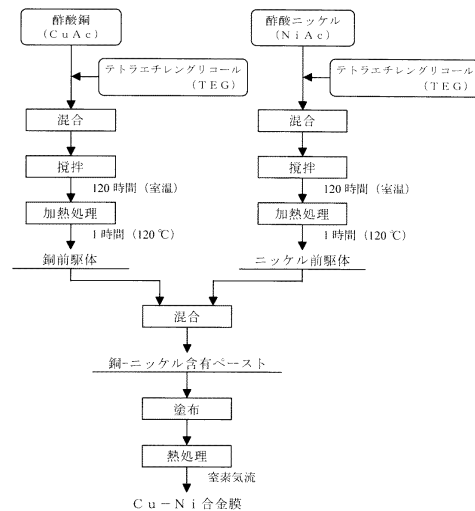
(57) 【要約】

【課題】本発明は、金属微粒子を用いた電極ペーストを用いることなく、銅-ニッケル含有ペーストを用いてミクロン単位の薄膜となる外部電極ペーストを提供することである。

【解決手段】酢酸銅(CuAc)とテトラエチレングリコール(TEG)を混合し、増粘現象が見られるまで長時間攪拌を行い、加熱処理することにより銅前駆体を得る。一方、同様に酢酸ニッケル(NiAc)とテトラエチレングリコール(TEG)を混合し、増粘現象が見られるまで長時間攪拌を行い、加熱処理することによりニッケル前駆体を得る。

前記銅前駆体と前記ニッケル前駆体を混合し、銅-ニッケル含有ペーストを得る。さらに、前記銅-ニッケル含有ペーストを基板に塗布し、窒素気流中で熱処理し、銅-ニッケル合金膜を形成する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機金属化合物として酢酸銅と酢酸ニッケルからなり、媒体としてテトラエチレングリコールを用い、その酢酸化合物とテトラエチレングリコールの割合がモル比 1 : 1 ~ 1 : 5 の範囲の混合体となり、Cu Ni 合金となる組成において、 $Cu(1-x)Ni_x$  ( $x = 1$ 、及び、 $x = 0$ を除く)組成範囲の銅 - ニッケル含有ペースト。

## 【請求項 2】

積層セラミックコンデンサに銅 - ニッケル含有ペーストを塗布し、焼成して Cu Ni 合金として用いる外部電極を備えた積層セラミック電子部品。

## 【請求項 3】

酢酸銅とテトラエチレングリコールを混合分散し、長時間攪拌し加熱処理して得られる銅含有前駆体と、酢酸ニッケルとテトラエチレングリコールを混合分散し、長時間攪拌し加熱処理して得られるニッケル含有前駆体とを個別に作成し、前記銅含有前駆体と前記ニッケル含有前駆体とを混合分散してなることを特徴とする銅 - ニッケル含有ペーストの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、積層セラミックコンデンサ(以下、MLCCという。)の外部電極用 Cu Ni 含有ペーストに関する。また、本発明は、該ペーストを用いて形成した MLCC の外部電極、及び、該外部電極を備えた MLCC、及び、積層セラミック部品の外部電極用銅 - ニッケル含有ペーストの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

MLCCを含む積層セラミック部品は、電子部品として欠く事の出来ないものであり、その数量は、全世界で 1000 億個/月もの生産量に達している。現在、さらにその生産量が拡大する中で、製品の小型化、高機能化、高性能化、高信頼性が求められている。

本発明は、MLCCを含む積層セラミック部品の外部電極として使用することを目的としており、外部電極の薄層化、高密度均一化、高信頼性を実現するものである。

現状の MLCC の電極構成は、内部電極として Ni 金属を使用し、外部電極として Ni、もしくは Cu を用いている。これらの電極形成には、金属微粒子をベースとし、溶剤とバインダーとからなる高分子材料を混合分散したペーストを得て、印刷などの塗布技術を持って形成し、焼成して外部電極とする手法などがある。

## 【0003】

MLCCを含む積層セラミック部品の一層の小型化、高機能化、高性能化、高信頼性化を実現しようとする時、内部電極、外部電極とも、薄く高密度で欠陥の無い金属皮膜を形成する事が必要とされる。しかし、金属微粒子を元にしたペースト電極液を用いた電極形成では、 $1\mu m$  以下のようなサブミクロンの薄層金属皮膜形成が困難である。

さらに、内部電極 Ni 金属、外部電極 Cu の構成では、焼結時に合金化過程において、物質移動が発生し、MLCC の外部電極と内部電極接合部に空隙が発生し、信頼性の低下をもたらす原因となっている。信頼性の低下となる主たる原因は、発生した空隙に、生産工程で侵入する湿式めっき液がもたらす絶縁抵抗の劣化などである。この欠陥をカバーするため、外部電極厚みを厚く形成する方法などで回避している。そのため、内部電極形成では  $2\mu m$  以下の厚みに対して、外部電極は  $50 \sim 100\mu m$  もの厚さを形成する事になる。

【特許文献 1】特開 2005 - 340666 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 265826 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 286145 号公報

【特許文献 4】特開平 10 072673 号公報

【特許文献 5】特開平 11 39944 号公報

10

20

30

40

50

【非特許文献1】Masahiro Kitamura, Michinori Komagata, Hideki Takamatsu, Ken-Ichi Suzuki; Proceedings of IPACK'01, The Pacific Rim/ASME Electronic Packaging Technical Conference and Exhibition July8-13,2001,Kauai.Hawaii, USA. pp 207-211

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題解決手段は、金属微粒子を用いた電極ペーストを用いることなく、銅-ニッケル含有ペーストを用いてミクロン単位の薄膜となる外部電極ペーストを提供することである。

さらに、本発明は、該ペーストを用いて形成したMLCCを含む積層セラミック部品を提供する事である。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

有機金属化合物として酢酸銅と酢酸ニッケルからなり、媒体としてテトラエチレングリコール(TEG)を用いる金属ペーストによる手段である。

具体的には、酢酸銅とテトラエチレングリコール(TEG)を混合分散して得られる銅含有前駆体と、酢酸ニッケルとテトラエチレングリコール(TEG)を混合して得られるニッケル含有前駆体とを個別に作成し、それぞれ加熱処理により、増粘化と結晶水除去プロセスを加え、安定な銅含有前駆体とニッケル含有前駆体として、その後、銅含有前駆体とニッケル含有前駆体とを混合分散してなる銅-ニッケル含有ペーストとする。さらに、セラミック積層コンデンサ等積層セラミック電子部品に銅-ニッケル含有ペーストを塗布し、焼成してCu-Ni合金として用いる外部電極、及び、積層セラミックコンデンサ(MLCC)を含む積層セラミック部品とするものである。

20

【発明の効果】

【0006】

このプロセスを持って外部電極生成を行う事により、次の効果が得られる。

(1)[薄膜合金電極の形成]有機金属化合物とテトラエチレングリコール(TEG)を用いる金属ペーストによる膜形成によって、真空製膜技術によることなくミクロンからサブミクロン(1 $\mu$ m以下)のCu-Ni合金、薄膜外部電極が形成できる。金属材料の有効利用率を1/10以下にする事が出来る。

30

(2)[信頼性の改善]Cu-Ni合金となる外部電極を形成する事により、従来発生していた、焼結時に発生するMLCC等積層セラミック電子部品の外部電極と内部電極接合部に空隙の発生を抑制する事が出来るため、信頼性の低下をもたらす原因を解決する事となる。

(3)[工程の短縮]金属微粉末を用いた電極ペーストによる外部電極形成の工程より短縮された製造工程とする事が出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下に示す条件を持って発明の基本構成とする。

(1)外部電極材料となるCu-Ni成分を、有機金属化合物として酢酸銅と酢酸ニッケルを用いる事。

40

(2)混合媒体としてテトラエチレングリコール(TEG)を用いる事。有機金属化合物として酢酸銅(CuAc)と酢酸ニッケル(NiAc)とからなり、媒体としてテトラエチレングリコール(TEG)を用い、その酢酸塩と媒体のモル比が1:1から1:5となる混合体を用いる事。

(3)さらに、重要な事は酢酸銅とテトラエチレングリコール(TEG)の混合分散体を加熱処理して、増粘化と結晶水除去プロセスを加えて得られる安定な銅含有前駆体と、酢酸ニッケルとテトラエチレングリコール(TEG)の混合分散体を加熱処理して、増粘化と結晶水除去プロセスを加えて得られる安定なニッケル含有前駆体とを個別に作成すること。

50

(4) 個別に作成した、安定な銅含有前駆体と安定なニッケル含有前駆体とを所望の割合に混合分散してなる銅-ニッケル含有ペーストを得ること。

(5) さらに、セラミック積層コンデンサに銅-ニッケル-含有ペーストを塗布し、焼成してCu Ni合金の外部電極とすること、及び、積層セラミックコンデンサ(MLC)とするものである。

#### 【0008】

此处で示す「安定した前駆体」とは、酢酸銅とテトラエチレングリコール(TEG)の混合分散、及び、酢酸ニッケルとテトラエチレングリコール(TEG)の混合分散において、増粘現象が見られるまで均一混合分散を行い、加熱処理して増粘と結晶化除去プロセスを加えて得られる混合物のことをいう。

それぞれの混合分散時間が短く、増粘現象が発生しない段階での混合物を用いた場合は、焼結工程で金属成分が酸化物となり良好な電極皮膜形成が困難となる。

さらに、安定な前駆体の工程を経ることなく酢酸銅、酢酸ニッケル、及び、テトラエチレングリコール(TEG)を同時に一括して混合した場合は、焼結工程で金属成分が酸化物となり良好な電極皮膜形成が困難である。

#### 【0009】

本発明における積層セラミック部品の外部電極形成を目的とした薄層Cu Ni合金を得る湿式合成プロセスを、以下の実施例によって、さらに詳細に説明する。図1にプロセスの流れを示す。

フロー図左側では、酢酸銅(CuAc)とテトラエチレングリコール(TEG)を混合し、増粘現象が見られるまで長時間攪拌を行い、加熱処理することにより銅前駆体を得る。一方、フロー図右側では、同様に酢酸ニッケル(NiAc)とテトラエチレングリコール(TEG)を混合し、増粘現象が見られるまで長時間攪拌を行い、加熱処理することによりニッケル前駆体を得る。

前記銅前駆体と前記ニッケル前駆体を混合し、銅ニッケル含有ペーストを得る。さらに、前記銅ニッケル含有ペーストを基板に塗布し、窒素気流中で熱処理し、銅ニッケル合金膜を形成する。

#### 【実施例1】

#### 【0010】

酢酸銅(CuAc)とテトラエチレングリコール(TEG)をモル比1:4の割合で混合し、マグネチックスターラーにより室温で120時間攪拌を行うことによりCuAc TEG混合分散体を得た。同様に、酢酸ニッケル(NiAc)とテトラエチレングリコール(TEG)をモル比1:4の割合で混合し、マグネチックスターラーにより室温で120時間攪拌を行うことによりNiAc TEG混合分散体を得た。

#### 【0011】

前記CuAc TEG混合分散体および前記NiAc TEG混合分散体を、それぞれ120において1時間加熱処理することにより銅前駆体ならびにニッケル前駆体を得た。

#### 【0012】

調製した銅前駆体ならびにニッケル前駆体を、銅とニッケルの割合がモル比1:1になる割合で混合し、1時間以上マグネチックスターラーによる攪拌を行い、銅ニッケル含有ペーストを得た。

#### 【0013】

前記銅-ニッケル含有ペーストの塗布は、5×10mmの大きさに穴をあけたメンディングテープ(厚さ58μm)を基板(スライドガラス)に貼ることにより作成した溝にペーストを垂らして、ガラス棒で均一に引き伸ばすことにより行った。そして、テープを剥がすことにより溝の大きさに保たれたペースト膜を得た。

#### 【0014】

このペーストを塗布した基板は、赤外線反射炉(真空理工株式会社製 RHL-E44VHT)に入れ、石英反応管内へ20分窒素を流して置換した後、窒素気流中(1リットル/分)に

10

20

30

40

50

て、120 /分で昇温し500 において60分保持し、銅 ニッケル合金膜 (Cu - Ni film) を形成し、終了後自然冷却した。

【0015】

調製したCu Ni合金膜は、図2の写真に示すように金属光沢が確認されるとともに図3のX線回析図に示すように酸化物の存在は確認されなかった。

また、図4のFE-SEM写真に示すように、緻密な膜形成状況を確認した。さらに、共焦点レーザー顕微鏡による測定結果は、平均膜厚0.75 μmであった。

【実施例2】

【0016】

本発明における薄層Cu Ni合金合成での酢酸塩とテトラエチレングリコール (TEG) の均一混合分散の重要性を、以下の実施例によって、さらに詳細に説明する。

【0017】

酢酸銅 (CuAc) とテトラエチレングリコール (TEG) をモル比1:4の割合で混合し、マグネチックスターラーにより室温で1、24、120時間攪拌を行うことにより3つのCuAc TEG混合分散体Cu 1ならびにCu 24、Cu 120を得た。同様に、酢酸ニッケル (NiAc) とテトラエチレングリコール (TEG) をモル比1:4の割合で混合し、マグネチックスターラーにより室温で1、24、120時間攪拌を行うことにより3つのNiAc TEG混合分散体Ni 1ならびにNi 24、Ni 120を得た。

【0018】

それぞれ3つのCuAc TEG混合分散体およびNiAc TEG混合分散体を、それぞれ120 において1時間加熱処理することによりそれぞれ3つの銅前駆体ならびにニッケル前駆体を得た。

【0019】

Cu 1から得た銅前駆体とNi 1から得たニッケル前駆体を、銅とニッケルの割合がモル比1:1になる割合で混合し、1時間以上マグネチックスターラーによる攪拌を行い、銅-ニッケル含有ペーストCu Ni 1を得た。同様の操作で、Cu 24とNi 24からCu Ni 24、Cu 120とNi 120からCu Ni 120を得た。

【0020】

銅-ニッケル含有ペーストの塗布は、5×10mmの大きさに穴をあけたメンディングテープ (厚さ58 μm) を基板 (スライドガラス) に貼ることにより作成した溝にペーストを垂らして、ガラス棒で均一に引き伸ばすことにより行った。そして、テープを剥がすことにより溝の大きさに保たれたペースト膜を得た。

【0021】

このペーストを塗布した基板は、赤外線反射炉に入れ、石英反応管内へ20分窒素を流して置換した後、窒素気流中 (1リットル/分) にて、120 /分で昇温し500 において所定の時間保持し、終了後自然冷却した。

【0022】

表1に3つのCuAc TEG混合分散体ならびに、それをもとに合成した銅膜の状態を記した。

【0023】

10

20

30

40

【表 1】

	粘性	前駆体の粘性	膜合成時の 500℃に おける保持時間	膜の均一性	酸化物の 有無(膜)
Cu - 1	×	×	0分	×	あり
Cu - 24	△	△	0分	×	あり
Cu - 120	○	○	10分	○	なし

10

同様に、表 2 には 3 つの Ni A c T E G 混合分散体ならびに、それをもとに合成したニッケル膜の状態を記した。

【 0 0 2 4 】

【表 2】

	粘性	前駆体の粘性	膜合成時の 500℃に おける保持時間	膜の均一性	酸化物の 有無(膜)
Ni - 1	×	×	0分	×	あり
Ni - 24	×	×	0分	×	あり
Ni - 120	○	○	10分	○	なし

20

表 3 には 3 つの銅-ニッケル含有ペーストならびに、それをもとに調製した膜について記した。

【 0 0 2 5 】

【表 3】

	ペーストの粘性	膜合成時の 500℃に おける保持時間	膜の均一性	酸化物の 有無(膜)
Cu-Ni - 1	×	0分	×	あり
Cu-Ni - 24	×	0分	×	あり
Cu-Ni - 120	○	10分	○	なし

30

攪拌時間を短くして調製した銅-ニッケル含有ペースト Cu Ni 1 および Cu Ni 24 は粘性が低いものであり、それを用いて作成した膜は、片寄りが見られるほか酸化物の形成が確認されたが、攪拌時間を長くして調製した銅-ニッケル含有ペースト Cu Ni 120 は粘性が高く、それを用いて作成した膜は均一であり、酸化物の形成が無かった。

40

【実施例 3】

【 0 0 2 6 】

本発明における銅前駆体とニッケル前駆体とを所定の組成比で混合分散して得られる銅-ニッケル含有ペーストにより、薄膜 Ni Cu 合金合成が可能であることを以下の実施例によって、さらに詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

酢酸銅 (Cu A c) とテトラエチレングリコール (T E G) をモル比 1 : 3 の割合で混合し、マグネチックスターラーにより室温で 120 時間攪拌を行うことにより Cu A c T E G 混合分散体を得た。同様に、酢酸ニッケル (Ni A c) とテトラエチレングリコー

50

ル ( T E G ) をモル比 1 : 3 の割合で混合し、マグネチックスターラーにより室温で 1 2 0 時間攪拌を行うことにより N i A c T E G 混合分散体を得た。

【 0 0 2 8 】

C u A c T E G 混合分散体および N i A c T E G 混合分散体を、1 2 0 において 1 時間加熱処理することにより銅前駆体ならびにニッケル前駆体を得た。

【 0 0 2 9 】

調製した銅前駆体ならびにニッケル前駆体を所定の組成比 ( 表 4 に示す ) ( 試料 A 1 = 2 : 1、試料 A 2 = 1 : 1、試料 A 3 = 1 : 2 ) で混合し、1 時間以上マグネチックスターラーによる攪拌を行い、3 つの銅-ニッケル含有ペーストを得た。

【 0 0 3 0 】

【 表 4 】

試料	銅-ニッケル含有ペーストの調製割合 【 重量比 】		銅-ニッケル含有ペーストに含まれる 銅とニッケルの金属比率	
	銅前駆体	ニッケル前駆体	Cu	Ni
A1	2	1	68	32
A2	1	1	52	48
A3	1	2	35	65

【 0 0 3 1 】

銅-ニッケル含有ペーストの塗布は、5 × 1 0 m m の大きさに穴をあけたメンディングテープ ( 厚さ 5 8 μ m ) を基板 ( スライドガラス ) に貼ることにより作成した溝に、ペーストを垂らしてガラス棒で均一に引き伸ばすことにより行った。そして、テープを剥がすことにより溝の大きさに保たれたペースト膜を得た。

【 0 0 3 2 】

このペーストを塗布した基板は、赤外線反射炉に入れ、石英反応管内へ 2 0 分窒素を流して置換した後、窒素気流中 ( 1 リットル / 分 ) にて、1 2 0 / 分で昇温し 5 0 0 において 1 0 分保持し、終了後自然冷却した。

【 0 0 3 3 】

合成した C u N i 合金膜 A 1、A 2、A 3 には、図 5 の写真に示すように金属光沢が確認された。また、これらの組成は、図 6 の合金膜の X 線回折図に示すように、調製に用いた銅-ニッケル含有ペーストの金属比率と同様に、A 1 が銅リッチ組成、A 2 がニッケルと銅がほぼ同率の組成、A 3 がニッケルリッチ組成であることを確認した。

【 0 0 3 4 】

[ 比較例 1 ]

本発明における合成プロセスに従わない場合に生じる不具合について、以下の比較例により、さらに詳細に説明する。図 7 に実施プロセスの流れを示す。

【 0 0 3 5 】

N i A c および C u A c、T E G をモル比 1 : 1 : 4 で混合し、N i A c C u A c T E G 混合物とした。

【 0 0 3 6 】

N i A c C u A c T E G 混合物を 1 2 0 において 1 時間加熱還流することにより、銅-ニッケル含有ペーストを得た。

【 0 0 3 7 】

銅-ニッケル含有ペーストの塗布は、5 × 1 0 m m の大きさに穴をあけたメンディングテープ ( 厚さ 5 8 μ m ) を基板 ( スライドガラス ) に貼ることにより作成した溝に、ペーストを垂らしてガラス棒で均一に引き伸ばすことにより行った。そして、テープを剥がすことによりペースト膜を得た。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

このペーストを塗布した基板は、横型管状炉に入れ、石英反応管内へ20分窒素を流して置換した後、窒素気流中(1リットル/分)にて、500℃まで10℃/分として昇温し、到達と同時にただちに自然冷却させた。

【0039】

図7に示した手順により調製した銅-ニッケル含有ペーストは、粘性が低いほか沈降した粒子が目視される程の大きさとなる不均一混同体であった。また、これを用いて調製した膜は、図8のX線回折図に示すように、Cu-Ni合金および酸化された合金形態が確認された。

【実施例4】

【0040】

10

実施例1により作製した外部電極用銅-ニッケル含有ペーストを用いて、MLCCとなる積層セラミックコンデンサの焼結体に塗布し、過熱焼成してCu-Ni合金の外部電極を形成した。

形成した外部電極は1μm以下Cu-Ni合金を形成することを確認した。その後、スズめっきを行い、積層セラミックコンデンサとしての特性評価、及び、信頼性評価を行ない、信頼性結果に問題ないことを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明の外部電極用銅-ニッケル含有ペースト及び銅-ニッケル合金膜の製造方法は、MLCCの外部電極形成に当たって、ミクロンからサブミクロン(1μm以下)のCu-Ni合金、薄膜外部電極が形成でき、金属材料の有効利用率を高めることが出来る。さらに、信頼性低下の原因となる外部電極と内部電極接合部の空隙の発生を解決するとともに、短縮された製造工程とする事が出来るものであり、産業上極めて有用なものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明における薄層Cu-Ni合金合成の実施プロセスを示すフロー図である。

【図2】Cu-Ni合金膜の写真である。

【図3】Cu-Ni合金膜のX線回折図である。

【図4】Cu-Ni合金膜のFE-SEM写真である。

30

【図5】Cu-Ni合金膜の写真(A1、A2、A3)である。

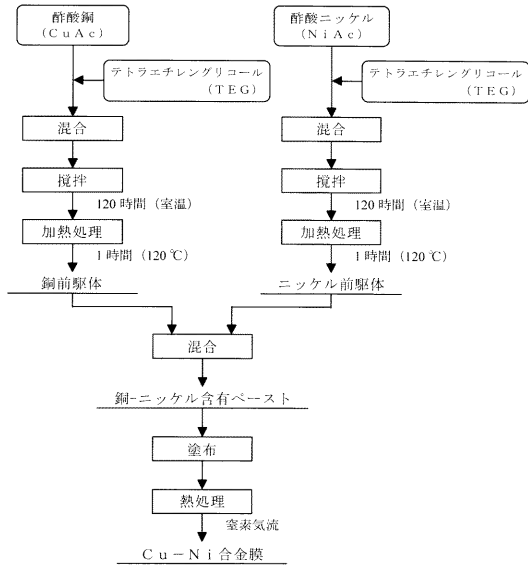
【図6】合金膜のX線回折図(A1、A2、A3)である。

【図7】良好なCu-Ni合金膜とならなかった実施プロセスを示すフロー図である。

【図8】良好なCu-Ni合金膜とならなかったX線回折図である。



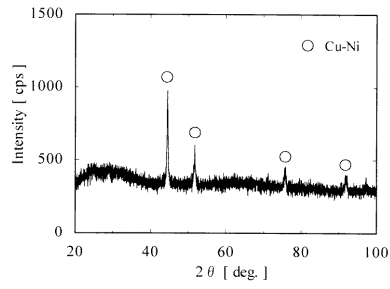
【 図 1 】



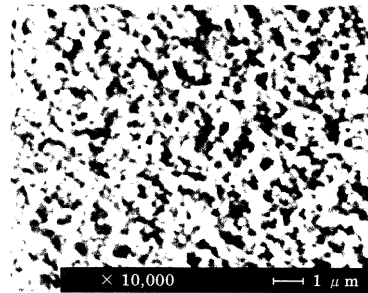
【 図 2 】



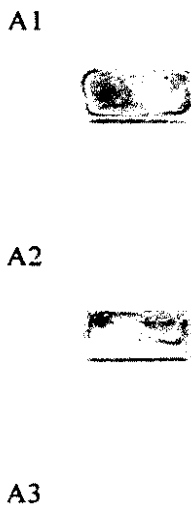
【 図 3 】



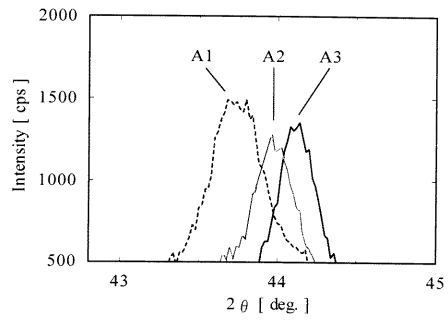
【 図 4 】



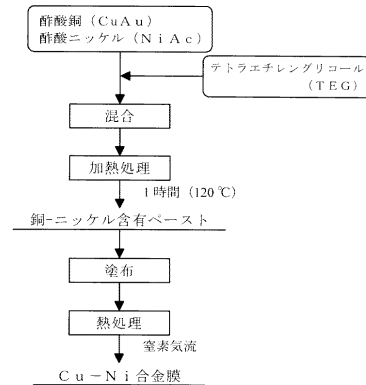
【 図 5 】



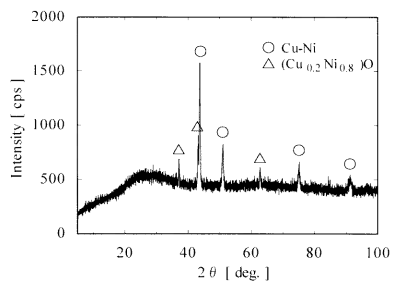
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 B 13/00 5 0 3 C

Fターム(参考) 5E082 AB03 EE04 EE26 EE35 FG06 FG26  
5G301 DA06 DA10 DA22 DA42 DD01 DE01