積層セラミックスコンデンサー内部電極用高分散性 Ni 粉末の合成と評価

上山竜祐・関 信之・鎌田和行・原田将弘・上山 守

大研化学工業(株)研究開発グループ, 536-0011 大阪市城東区放出西 2-7-19

Preparation and Evaluation of Highly Monodispersed Ni Powders for Base Metal Internal Electrode of Multilayer Ceramic Devices

Ryosuke UHEYAMA, Nobuyuki SEKI, Kazuyuki KAMADA, Masahiro HARADA and Tamotsu UHEYAMA

Daiken Chemical Industry Corporation Limited, 2-7-19, Hanaten-nishi, Joto-ku, Osaka-shi 536-0011

Highly dispersed Ni powders for based metal electrode (BME) for multilayer ceramic capacitors (MLC), prepared by carbonyl process and wet chemical process, have been realized by means of noble pulverization and dispersion technique. Carbonyl Ni powders have relatively large particle size and a strong oxidation-resistance property. Therefore, they are suitable for BME with small capacitance MLC with low active layer (>100 layers). On the other hand, wet chemical process Ni powders poses fine particles size and they are suitable for large capacitance MLC with high active layers (<100 layers). It is obvious that a narrow distribution particle size and highly dispersed Ni powders developed by the pulverization and dispersion technique make them ideal to realize thin layer BME for MLC.

[Received February 15, 1999; Accepted April 22, 1999]

Key-words: Ni powders, Base metal electrode, Paste, Multilayer ceramic devices, Ceramic capacitors, Dispersion, Oxidation behavior

1. 緒 言

積層セラミックスコンデンサー (MLC) は、小型、かつ高性能化が容易なことから需要が急激に増加し、これに伴い低価格、大容量化が強く求められるようになった。このため、コストの大部分を占める内部電極には低コスト材料の使用が必要不可欠になっている。一方、形状を変えることなく大容量化を実現するためには、誘電体層及び内部電極層の薄層、多層化が急務になってきた。また、誘電体層や内部電極層の薄層化は層間短絡や断線不良を起こしやすく、その結果、構造欠陥が発生しやすい。したがって、これらの層間短絡断線を回避するには誘電体や内部電極に使用する粉末原料には凝集粒子がなく十分に分散された一次粒子であることが必要になっている。

このため、コストダウンの観点から、従来のパラジウム (Pd) をニッケル (Ni) に置き換えたものが盛んに研究されている^{1)~8)}。しかし、どの研究報告をみてもコンデンサーの母材のセラミックスについての研究が多く、実際に内部電極として使用されている Ni 粉末に関する研究は非常に少ない^{9),10)}。現在、CVD (chemical vapor deposition) 法による Ni 粉末が研究されているが製造コストが高く、核発生と粒成長が同時に起こってしまい分散性は優れているが粒度分布が広くなりやすいという欠点がある。

そこで、低積層用コンデンサー内部電極に使用する Ni 粉末については、粒子の凝集が強いものの耐熱・耐酸化性に優れているカルボニル Ni 粉末に着目し、高積層用コンデンサー内部電極には均一粒径であり薄層化に適しているものの凝集力が強い湿式化学合成法による Ni 粉末を検討した。本研究では、各 Ni 粉末の凝集粒子の解粒処理方法を検討しそれによって得られた高分散性 Ni 粉末について粉体及び実際に内部電極としてペースト化したときの特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

本研究では、金属種に低積層コンデンサー用としてカルボニル Ni 粉末 (大研化学工業製, Ni-002325NS)、高積層コンデ

ンサー用として湿式化学合成法の Ni 粉末 (大研化学工業製, Ni-001014DMAXSUPER)、及び CVD 法で合成した Ni 粉末 (市販品) を用いた。凝集粉体の解粒については、カルボニル Ni 粉末、湿式合成 Ni 粉末をそれぞれ乾式及び湿式法により機械的に解粒した場合の解粒程度を走査型電子顕微鏡 (SEM)、及び平均粒径と粒度分布から検討した。解粒処理前後の凝集状態は、レーザー回折法 (日機装製のマイクロトラック, HRA 100型粒度分布測定計) を用いて粒度分布を測定しその変化から分散状態を評価した。表面の微細構造は、SEM (日本電子製, JSM-6100型) を用いて観察した。粉体特性は、タップ密度、BET 法による比表面積を、ペースト特性は乾燥密度、粉体充填率、表面粗さを測定して評価した。

なお、酸化挙動と耐熱性については、湿式化学合成法で合成した Ni 粉末、CVD 法で合成した Ni 粉末、カルボニル Ni 粉末の3種類について熱重量-示差熱分析 (TG-DTA; 理学電機製, サーモフレックス) で評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 凝集粒子の解粒

3.1.1 高分散性 Ni 粉末の合成

凝集粒子の解粒は、乾式及び湿式でメカニカルな力を負荷して凝集粒子を一次粒子に解粒した。金属粉末は、1 μm 前後の微粒子になると乾燥状態では通常強固な凝集粒子を形成し、あたかも粗大粒子のような振る舞いをする。これは、液体中に分散した金属粉末を抽出乾燥後、粉末化した場合に著しい強固な再凝集粒子を生成する。本研究では、解粒粒子の再凝集は以下の方法で制御した。金属粉末と直接結合を形成する有機化合物を添加し、これにメカニカルな強いせん断力を粉末粒子に負荷して凝集粒子を解粒し、同時に生成した新生粒子表面にメカノケミカル反応を生じさせ、有機化合物の自己組織膜を粒子表面に形成させることで再凝集を抑制した。

図1(1)に、カルボニル Ni 粉末の解粒処理前とメカニカル分散解粒法で解粒処理した後の SEM 観察結果を示した。ま

Fig. 1. (1) SEM photograph of carbonyl Ni powders. (a) Non-pulverized carbonyl Ni powders, (b) Pulverized carbonyl Ni powders. (2) A particle size distribution measured by Microtrac laser particle size analyzer. (a) Non-pulverized carbonyl Ni powders, (b) Pulverized carbonyl Ni powders.

た、同様に、図 1 (2) にそれらの粒度分布を示した。図 1 (1) 及び (2) に見られるように 10 μm 以上の葡萄の房状をした凝集粒子は、解粒処理をすることで順次に一次粒子に解粒されていることが分かる。また、解粒スラリーは、粒子表面に形成した有機自己組織膜により乾燥による再凝集を抑制できていることがここには掲載していないが乾燥後の粒度分布より示されている。

また、湿式化学合成法により合成した Ni 粉末についても同様に解粒処理前後の SEM 観察及び粒度分布を図 2、及び図 3

Fig. 2. SEM photograph of pulverized Ni powders synthesized by wet chemical process.

Fig. 3. A particle size distribution measured by Microtrac laser particle size analyzer. (a) Non-pulverized wet chemical process Ni powders, (b) Pulverized wet chemical process Ni powders.

(1), (2)に示した。これより解粒処理することで湿式化学合成法により合成した Ni 粉末でも一次粒子に解粒できていることが分かった。

3.2 Ni 粉末の粉体特性

3.2.1 凝集粒子が比表面積及びタップ密度に及ぼす影響

表 1, 表 2 に, カルボニル Ni 粉末と湿式化学合成法 Ni 粉末の解粒処理前後の BET 法による比表面積とタップ密度を示した。これより解粒処理した Ni 粉末は, 解粒未処理 Ni 粉末と比較して比表面積が小さく, タップ密度が高い。これは, 凝集粒子が解粒処理により単分散粒子化していることによるものと考えられる。

3.2.2 Ni 粉末の熱的特性

良く知られているように Ni 電極を用いたセラミックスキャパシタの焼結は以下の 3 段階に構成される。

バインダー (セラミックス原料の成形積層に用いる有機結合剤の一般呼称) の弱酸化雰囲気による脱バインダー工程及び還元雰囲気での (Ni 電極/誘電体セラミックス) の焼結工程と冷却工程がそれである。したがって, Ni 電極の熱酸化挙動は普通, 室温から 700°C 前後を中心に大気中での酸化挙動と比較検討するのが一般的である。そこで, 表 1, 表 2 に示した粉体物性を持つ湿式化学法で合成した Ni 粉末, CVD 法で合成した Ni 粉末, カルボニル Ni 粉末の 3 種類について 500°C を中心に室温から 1000°C の範囲で大気中での熱酸化挙動を TG-DTA 分析し耐熱酸化性を比較評価した。図 4 (1), (2) はその結果である。図 4 (1) の TG 曲線より湿式合成 Ni 粉末, CVD 法 Ni 粉末, カルボニル Ni 粉末ともおよそ 300°C から徐々に酸化が始まり 400°C を超えると急激になる。なかでも, 湿式合成 Ni 粉末と CVD 法 Ni 粉末の酸化による急激な重量増加は 550°C 付近でカルボニル Ni 粉末のそれはおよそ 600°C 付近であった。そして, その後はカルボニル Ni 粉末を除き他は極めて緩やかな酸化が認められた。すなわち, 急激な酸化は CVD 法で合成した Ni 粉末は 600°C 前後で飽和しているのに対しカルボニル Ni 粉末は 700°C 前後で飽和している。このことより, カルボニル Ni 粉末は CVD 法で合成した Ni 粉末に比べて熱酸化の飽和温度が約 100°C 程向上していること。また, 湿式合成 Ni 粉末が CVD 法で合成した Ni 粉末とほとんど同等の耐熱酸化性を持っていることが分かった。また, (2) の DTA の発熱, 吸熱ピークの違いからもカルボニル Ni 粉末は耐酸化性に優れており, 湿式合成 Ni 粉末が CVD 法で合成した Ni 粉末と同等にあ

(1) TG %

(2) DTA μV

Fig. 4. TG-DTA curve of Ni powders.

(a) CVD method, (b) carbonyl Ni and (c) wet chemical process Ni powders.

ることが示された。なお, 600°C 以降に引き続き起こる酸化による重量増加の傾向が三者の間で微妙に違う原因は, 粉末製造時の雰囲気や製造装置の違いによる粉末表面の形態の違いと考えられるが詳細については今後の検討に委ねたい。

3.3 高分散性 Ni 粉末のペースト特性

3.3.1 凝集粒子がグリーン密度に及ぼす影響

積層セラミックスキャパシタでは内部電極ペーストは, 凝集粒子がなく一次粒子が均一な単分散粒子になっていることが不可欠とされている。単分散の程度は, 充填密度によって評価される¹¹⁾。グリーン密度を (ρ_g), 粉末の乾燥密度を (ρ_d), 粉末の重量含有率を (X_d) として充填密度 (P) は, (1) 式によって示される。

$$P = \rho_g \cdot X_d / \rho_d \quad (1)$$

(1) 式によって得られた充填密度の結果は, 解粒処理しないカルボニル Ni 粉末の充填率が約 39.8% に対して解粒処理した Ni 粉末は約 54.5% と大きく向上した。また, 湿式化学合成法の Ni 粉末の充填率も解粒処理前の 37.5% から解粒処理後の 60.2% へと大きく向上した。しかし, 理論密度から充填密度を無圧成形で得られる 8 配位充填状態 (60.45%) とした場合の残存空隙率はカルボニル Ni 粉末で約 9.8%, 湿式化学合成 Ni 粉末で約 0.3% である。したがって, カルボニル Ni 粉末については, 凝集粒子が完全に解粒されたとは考えられず解粒処理に関しては今後更なる検討が必要である。

Table 1. Densities of Carbonyl Ni Powders

(a) Non-Pulverized Carbonyl Ni Powders, (b) Pulverized Carbonyl Ni Powders.

Sample name	Average particle size (μm)	Specific surface area ($m^2 g^{-1}$)	Tap density ($g cm^{-3}$)
(a)	2.61	1.36	2.93
(b)	1.54	1.11	3.19

Table 2. Densities of Wet Chemical Process Ni Powders

(a) Non-Pulverized Wet Chemical Process Ni Powders, (b) Pulverized Wet Chemical Process Ni Powders.

Sample name	Average particle size (μm)	Specific surface area ($m^2 g^{-1}$)	Tap density ($g cm^{-3}$)
(a)	2.14	1.88	2.86
(b)	0.79	1.54	2.88

Fig. 5. Surface roughness of Ni paste synthesized by wet chemical process powders.
(a) Paste of non-pulverized Ni powders, (b) Paste of pulverized Ni powders.

3.3.2 凝集粒子が表面粗さに及ぼす影響

スクリーン印刷で形成されたペースト表面は、平滑かつピンホールが皆無であることが必要である。また、更なる高積層化が要求される中、一層当たりの電極膜厚も薄くなる傾向にあり特に高積層コンデンサー用 Ni ペーストには優れた平滑度が要求される。そこで、高積層コンデンサー用として湿式合成した Ni 粉末の解粒処理なし Ni 粉末、解粒処理した Ni 粉末をペーストにした場合の表面粗さを比較した。その結果を図 5 (a), (b) に示す。解粒処理なし Ni 粉末にあらかじめバインダーに溶解したブチルカルビトール溶液を高速振動混合機（大研化学工業製, MKR-300）で予備混合後、かくはん機で単純混合したペーストでは図より R_a が $0.13 \mu\text{m}$, R_{max} が $1.85 \mu\text{m}$ でかなり凹凸が激しい。一方、これに比べて同様な方法でペースト化した解粒処理した Ni 粉末では、 R_a $0.05 \mu\text{m}$, R_{max} $0.58 \mu\text{m}$ と極めて平滑であった。以上より解粒処理した Ni 粉末は、解粒処理することで高積層セラミックスコンデンサーに強く求められている平坦かつピンホールが生じにくいほぼ一次粒子からなる均一膜が形成できることが可能になった。

また、CVD 法により合成した Ni ペーストと解粒処理した湿式合成 Ni ペーストをかくはん機で単純混合し混合時間に対する表面粗さの変化の違いを図 6 に示した。これより解粒処理した湿式合成 Ni ペーストは、CVD 法により合成した Ni ペーストと比較して平滑度は優れていた。したがって、分散解粒した Ni 粉末はかくはん機などの単純混合でも高分散性を発揮することが示された。

4. 結 論

積層セラミックスコンデンサー（MLC）用内部電極として使用する Ni 粉末に関して凝集のある Ni 粉末と解粒処理をして得られた Ni 粉末の粉体特性、及びペースト特性について検討したところ以下に示す結果が得られた。

Fig. 6. Relationship between paste mixing time and paste surface-roughness of pulverized wet chemical process Ni powder paste and CVD Ni powder paste.

● Paste of pulverized Ni powders synthesized by wet chemical process.

△ Paste of Ni powders synthesized by CVD method.

(1) カルボニル Ni 粉末、湿式化学合成法の Ni 粉末は解粒処理をすることによって一次粒子に解粒する事が可能であった。

(2) 湿式化学法で合成した Ni 粉末、及び CVD 法で合成した Ni 粉末と比較して、カルボニル Ni 粉末は、熱による耐熱酸化性に優れていることが明らかとなった。

(3) ペーストのグリーン密度より解粒処理したカルボニル Ni 粉末, 湿式化学合成 Ni 粉末は分散性に優れていた.

(4) ペーストの印刷後の表面粗さを検討した結果, 表面粗さは R_a 0.05 μm , R_{max} 0.58 μm であり高積層セラミックコンデンサー電極として求められている平滑度を満たしていた.

文 献

- 1) I. Burn and G. H. Maher, *J. Mater. Sci.*, **10**, 633-37 (1975).
- 2) Y. Sakabe, K. Minai and K. Wakino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, Suppl., 20-4, 147-51 (1981).
- 3) T. Arashi, Y. Nakano, A. Sato, J. Yamamatsu and T. Nomura, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **41**, 959-63 (1994).
- 4) T. Nomura, A. Satoh, A. Hitomi and Y. Nakano *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **39**, 590-94 (1992).
- 5) T. Nomura and Y. Nakano, *IEEE*, Tokyo Section, No. 31 168-72 (1992).
- 6) H. Kishi, Y. Okino, M. Honda, Y. Iguchi, M. Imaeda, Y. Takahashi, H. Ohsato and T. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, Pt. 1, No. 9B, 5954-57 (1997).
- 7) H. Saito, H. Chazono, H. Kishi and N. Yamaoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2307-10 (1991).
- 8) T. R. Armstrong, K. A. Young and R. C. Buchanan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 700-06 (1990).
- 9) J. Yamamura and T. Nomura, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **41**, 1042-47 (1994).
- 10) I. P. Arsentyeva and M. M. Ristic, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1610-13 (1990).
- 11) T. Ueyama, H. Wada and N. Kaneko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C74-77 (1988).