Ni 電極ペーストのペースト分散性と Ni 粉体特性が焼結特性に与える影響

上山竜祐・上山 守[†]・河本邦仁*・栗林 清**

大研化学工業(株)製造技術部電極グループ, 536-0011 大阪府大阪市城東区放出西 2-7-19

*名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻, 464-0814 愛知県名古屋市中千種区不老町

**帝京科学大学理工学部環境マテリアル学科, 409-0193 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢

Dependence of Sintered Electrode Ni Paste on Dispersed Ni Paste and Ni Powder Properties

Ryosuke UYAMA, Tamotsu UYAMA[†], Kunihiro KOUMOTO* and Kiyoshi KURIBAYASHI**

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

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-8603

**Department of Materials, Teikyo University of Science and Technology, Yatusawa, Uenohara-machi, Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-0193

We evaluated the characteristics of Ni paste used for internal electrodes of multilayer ceramic chip capacitors (MLCs). The effects of dispersability of BaTiO₃ powder in Ni paste and Ni powder properties on sintering characteristics of electrode films were studied. The experimental results revealed that an improvement of dispersability of BaTiO₃ suppressed shrinkage of the films. It was observed that properties of Ni powder influenced on the shrinkage of electrode films, i.e., Ni powder prepared by the WCP method showed a higher shrinkage than that of the powder made by the CVD method. The similar results were observed on the surface microstructure of sintered electrode films by SEM measurements.

[Received September 6, 2000; Accepted December 11, 2000]

Key-words: Ni paste, BaTiO₃, Dispersion, Multilayer ceramic devices, Sintering properties

1. 緒 言

MLCの薄層化, 高積層化が進むに伴い, これに使用する内部電極材料の低コスト化が強く求められている。これを受けて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)}。

通常, 積層セラミックコンデンサ (MLC) に使用する内部電極塗料 (ペースト) には, 内部電極 (金属) と誘電体層 (セラミックス) との接合強度を高める目的で, BaTiO₃ などの超微粉体を共材と称して添加している。

また, MLCの焼成では, セラミックスと電極との同時焼成を必要としているため, それらの焼成収縮曲線をマッチングさせるためにも共材は必要不可欠である。この焼成収縮率を制御する要因として, 先に著者らは金属粉体の凝集粒子の解粒と均一分散が重要な因子であることを報告した⁹⁾。また, 共材添加量の影響が大きいことも報告した¹⁰⁾。しかし, 焼成収縮率に影響を与える大きな要因の一つとして, Ni ペーストの共材微粒子の均一分散性や Ni 粉体の持つ特性, つまり製造方法の違いからくる粒度分布や表面活性の違いなどの粉体特性が極めて重要な因子になっていると考えられる。

そこで本研究では, 凝集粒子を解粒した湿式化学 (wet chemical process, 以下 WCP と略す) 法で合成した Ni 粉体及び気相化学析出法 (chemical vapor deposition, 以下 CVD 法と略す) で合成した Ni 粉体を用い共材の分散性の違いと Ni 粉体の製造方法の違いが Ni 電極膜の焼結特性にどのように影響するのか検討したので報告する。

2. 実験方法

本研究では, 高積層コンデンサ内部電極を目的に開発した

WCP 法で調整し解粒処理を施した Ni 粉体を用いた¹¹⁾。具体的には, 硫酸 Ni に苛性ソーダ (NaOH) を反応させ水酸化 Ni を合成しそれをヒドラジン (N₂H₄) で還元した。この粉体を解粒処理して¹²⁾, 平均粒径が 0.6 μm の Ni 粉体を得た。

CVD 法による Ni 粉体は, 市販品の平均粒径 0.6 μm の Ni 粉体を用い, 同様に解粒処理した。すなわち, WCP 法と CVD 法の Ni 粉体の分散性は解粒処理によりほぼ同等なものとした。

WCP 法で合成した Ni 粉体と CVD 法で合成した Ni 粉体を解粒処理した後, 上記 2 種類の Ni 粉体 55 g にエチルセルローズ (バインダー) を 2.2 g とタピネオール (溶剤) を 42.8 g 混合し, 更に共材として水熱合成法により合成した BaTiO₃ (界化学工業製, 0.1 μm 粉体) を Ni 粉体に対して各 10 mass% 添加し, 雷かい機で混練することにより Ni ペーストをそれぞれ作製した。

ペーストの特性については, グリーン密度と焼成収縮率を測定しペーストの分散性と Ni 電極膜の緻密性との関係を調べることで評価した。

グリーン密度は, 以下の手順で求めた。まず, ペットフィルム上にアプリケーターで約 200 μm 厚の Ni 電極膜を形成し 100°C で 1 h 乾燥後, ペットフィルムから Ni 電極膜を剥がし, ポンチを用いて 13 mm の円盤に切り抜きマイクロメーターで厚みを, また精度が 1/1000 mg の精密化学天秤で質量を測定し質量/体積からグリーン密度を計算で求めた。

焼結特性は, 以下の手順で電極膜の焼成収縮率を測定することで求めた。具体的には, グリーン密度と同様な方法で作製した 200 μm 厚の Ni 電極膜を円盤型で打ち抜きこの試料を 97% N₂+3%H₂ の還元雰囲気中で毎分 3°C で昇温し, 600~1000°C までの温度範囲で 2 h 保持する温度プログラムによって焼成した。次いでこの焼成した円盤試料の外径寸法を計測顕微鏡で測定し, 焼成前後の外径寸法から焼成収縮率を計算で求めた。各

[†] 現在: 329-3446 栃木県那須郡那須町大字沼野井 629-81
Now with 629-81, Numano, Oaza Nasu-machi, Nasu-gun, Tochigi 329-3446

焼成温度における焼成後の表面構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-6100 型) を用いて観察した。

3. 結果及び考察

3.1 Ni ペースト中の共材微粒子の分散性が焼成収縮率に与える影響

図 1 は、Ni ペースト中の共材微粒子の分散状態を模式図化したものである。共材の分散状態は、図 1(b) に示すように Ni 粒子間のスリーポケットに入りこみかつ均一に分散されていることが理想である。共材微粒子が均一に分散されていない場合、つまり図 1(a) に示したように一部の Ni 粒子同士が密接しているような場合には、比較的低温 (600~1000°C) 領域でそれが容易に相互拡散する。このため、Ni 電極膜は焼結しやすくなると考えられる。しかし、図 1(b) のように共材が均一に分散されていれば、共材が Ni 粒子間のスリーポケットに入り Ni の焼結を妨げる。すなわち、低温 (600~1000°C) 領域での焼結が抑制されると考えられる。

そこで、Ni ペースト中の共材の分散性が焼成収縮率にどのように影響するのかを検討した。

共材の分散性の違いについては、2 種類の同一粒度分布をもつ WCP 法で合成した解粒処理をした Ni 粉体を用い Ni ペーストを作製する段階での混練時間だけを変化させた。つまり、ペーストの練り状態を良くしたものとする。とそうでないものとした。

まず、共材の分散度合いをグリーン密度で評価した。その結果、共材微粒子が 10 mass% 添加したときの分散性が悪い Ni ペーストのグリーン密度は、5.0 g/cm³ であり分散性が良い Ni ペーストのグリーン密度は 5.3 g/cm³ であった。

このことより Ni ペースト中の共材は混練時間を上げることによって Ni 粒子同士のスリーポケットに入り込みグリーン密度を向上させたものと考えられる。これは先に著者らが共材添加量とグリーン密度の関係で示した結果とよく一致していた¹⁰⁾。

また、共材の分散状態を SEM によって観察した。その結果を図 2 (a), (b) に示す。SEM 写真から共材混練時間を十分長くした Ni ペースト (図 2(b)) では共材がほぼ均一に分散されているのが観察されるが、共材の混練時間が不十分な Ni ペーストは図 2(a) に示したように共材が一個所にまとまって存在している所が見られる。すなわち、共材の分散性の良し悪しが Ni 電極膜の微構造に大きな違いをもたらしていることが観察された。

そこで、この分散性の違いが焼結特性にどのように影響を及ぼしているのかを確かめる目的で、共材の分散性が異なる図 2 (a), (b) の電極膜について焼成収縮率を測定した。その結果を図 3 に示す。図より、ペーストの混練時間を長くして共材を十分均一に分散させた Ni ペースト膜 (図中▼印) は、分散が不十分な Ni ペースト膜 (図中●印) に比べて全体的に焼成収縮率が小さいことが分かった。

このことより、共材 (BaTiO₃) が均一に分散されず一個所に偏って存在する場合には、隣接する Ni 粒子同士が焼結するため低温域 (600~1000°C) での焼成収縮率が大きくなるものと考えられる。

一方、共材の BaTiO₃ が均一に分散されている場合には、Ni 粒子間に共材が入り込み、Ni 粒子を覆うため、Ni 粒子間の相互拡散を妨げ、Ni 粒子同士の焼結を阻害する。このため、焼成収縮率が小さくなるものと考えられる。したがって、焼成収縮率を制御する要因として、共材の分散性が重要であることが明らかである。

Fig. 1. Typical model of dispersion state of BaTiO₃ ultrafine powder in Ni electrode films.

(a) Inhomogeneous dispersion, (b) homogeneous dispersion.

Fig. 2. SEM photographs of Ni electrode films with BaTiO₃ ultrafine powder.

(a) Inhomogeneous dispersion, (b) homogeneous dispersion.

Fig. 3. Dependence of shrinkage on dispersion state of BaTiO₃ ultrafine powder.

● Inhomogeneous dispersion, ▼ homogeneous dispersion.

3.2 共材の分散状態が焼結体表面構造に与える影響

Ni 電極膜を作製し、共材の分散性が電極膜表面の微細構造、つまり Ni 粒子の焼結状態に与える影響を SEM で観察した。その結果を図 4 に示した。800°C で焼結した電極膜では、共材の分散性の違いによる影響が見られた。すなわち、共材の十分均一な分散により、600~800°C で Ni 粒子同士の焼結が適度に抑制されていることが観察された。

このことは、焼成収縮率からも予測したが、共材の均一分散が低温 (600~1000°C) 域での焼結抑制に効果を及ぼしていることを、SEM 観察からも裏付けたものと考えられる。

3.3 Ni 粉体特性が焼成収縮率に与える影響

低温焼成領域 (600~1000°C) での焼成収縮率を抑制するもう一つの要因として、Ni の粒径依存性があげられる。つまり、0.1 μm 以下の超微粒子の存在は低温領域での焼結を促進させるため、600~1000°C での焼成収縮率が大きくなると考えられる。しかし、高温領域 (1200~1350°C) では、粒径依存性はほとんど消失し、Ni 電極膜のグリーン密度だけが最終焼成収縮率を支配するものと考えられる。

そこで、WCP 法で合成した粒径分布がシャープな Ni 粉体

と、粗大粒子が混在する広い粒径分布をもった Ni 粉体を用いて電極膜を作製し、600~1000°C における焼成収縮率を測定することにより粒径依存性を検討した。また、CVD 法により合成した、粗粒を含む同じような広い粒径分布の Ni 粉体についても焼成収縮率を測定し、粉体の製法による違いが焼成収縮率におよぼす影響について検討した。

表 1 は、検討した 3 種類の Ni 粉体の粉体特性を示した。また、これらの粉体の SEM 写真と粒度分布の測定結果を図 5 に示した。WCP 法で合成した粒度分布の幅のひろい Ni 粉体

Table 1. Properties of Ni Powders

Sample name	Specific Surface Area (m^2g^{-1})	Average Particle Size (μm)	Tap Density (gcm^{-3})
(a)	1.58	0.6	3.03
(b)	1.58	0.9	3.13
(c)	1.58	0.9	3.6

(a) Ni Powder Synthesized by WCP Method, (b) Ni Powder Synthesized by WCP Method, (c) Ni Powder Synthesized by CVD Method

Fig. 4. SEM photographs of Ni electrode films sintered with various dispersion state of BaTiO₃ ultrafine powder. (a) Inhomogeneous dispersion, (b) homogeneous dispersion.

Fig. 5. SEM photographs and particle size distribution measured by microtrac laser particle size analyzer.

(a) Ni powder synthesized by WCP method, (b) Ni powder synthesized by WCP method, (c) Ni powder synthesized by CVD method.

(図 5(b)) は、CVD 法で合成した Ni 粉体 (図 5(c)) と同様な粉体物性値を持っていた。

図 6 は表 1 で示した 3 種類の Ni 粉体の焼成収縮率の測定結果である。同じ WCP 法で合成した Ni 粉体でも、粗粒を含む粒度分布の広い Ni 粉体 (図中×印) は、粗粒を含まない Ni 粉体 (図中●印) に比べて 600~1000°C の焼成収縮率が小さくなった。このことから、粗大粒子が 600~1000°C における焼成

収縮率を小さくする大きな要因の一つであることが分かった。

また、WCP 法による粒度分布の広い Ni 粉体 (図中×印) と同じような粒度分布を持つ CVD 法で合成した Ni 粉体 (図中◎印) の場合は、更に焼成収縮率が小さくなった。すなわち、WCP 法では還元した Ni 超微粒子は粒子同士が相互に衝突して粒成長する。そして、逐次還元された、一部の粒度分布測定が困難なほどの超微粒子 (0.1 μm 以下) が、ほとんど粒

Fig. 6. Dependence of shrinkage on Ni powder properties.
 ● Ni powder synthesized by WCP method (a), × Ni powder synthesized by WCP method (b), ⊙ Ni powder synthesized by CVD method (c).

成長せずに反応の終結にいたると考えられる。このため、WCP法で合成したNi粉体は、粉体回収技術が進展するとともに、粒度分布測定で測定不可能な超微粒子がより多く存在することになる。

一方、CVD法では気相で還元合成された超微粒子は、粒子相互の衝突による粒成長については、WCP法によるNi粒子とはほぼ同様であるが、反応終結時にそれほど粒成長が進まなかった超微粒子(0.1 μm以下)は、飛散し装置の反応管などに付着してしまいほとんど製品としては回収されないため、超微粒子の存在はWCP法に比べて非常に少ないと考えられる。

このような理由から、WCP法では超微粉の存在が600~1000°Cの領域での焼成収縮率を大きくしているのではないかと考えられる。

このことから、焼成収縮率を高精度に制御するためには、粉体物性の正確な把握はもちろん、製法の違いに由来する何が直接焼成収縮率に影響を与えているか、更なる詳細な検討が必要である。

3.4 Ni粉体特性が焼結体表面構造に与える影響

表1に示したNi粉体が、焼結した電極膜の表面微細構造にどのような影響を及ぼすのかSEMで観察した。その結果を図7に示した。WCP法で合成した均一粒径のNi電極膜(図7(a))では、600°Cでわずかながら粒成長が始まり、1000

Fig. 7. SEM photographs of Ni electrode film sintered using various Ni powders.
 (a) Ni powder synthesized by WCP method, (b) Ni powder synthesized by WCP method, (c) Ni powder synthesized by CVD method.

°Cでは、かなり粒成長が見られ緻密化していた。一方、同じ WCP 法で合成した Ni 粉体でも、粗大粒子を含む電極膜 (図 7 (b)) は、600°Cで Ni 粒子の粒成長は起きず、電極膜の緻密化も起こっていないことが観察された。これは、先に示した焼成収縮率と同様な結果であり、焼結がかなり抑制されていると考えられる。

一方、CVD 法で合成した Ni 粉体を用いて作製した電極膜 (図 7(c)) では、600°Cでの Ni の粒成長や膜の緻密化は WCP 法で合成した粗大粒子を含む電極膜 (図 7(b)) よりも、更に緩慢になっている。この傾向は、1000°Cまでの SEM 観察でも見られ、同じ粒度分布を持つ WCP 法の Ni 粉体を用いて作製した電極膜に比べて焼結が遅いことを示している。

このことから焼成収縮率で見られたと同様に、Ni 粉体の製法の違いが600~1000°Cでの Ni ペースト膜の焼成面の構造にも影響を与えているものと考えられる。

4. 結 論

積層セラミックコンデンサ (MLC) に使用する内部電極ペーストの焼成収縮率を制御する要因について、共材 (BaTiO_3) の分散性と Ni 粉体の粉体特性が及ぼす影響について検討した。その結果以下のことが分かった。

(1) Ni ペースト中の共材の分散性の違いは、焼成収縮率を抑制する要因として非常に重要であることが分かった。

(2) 製法の異なる WCP 法と CVD 法で、粗粒の混在するほぼ同一の平均粒径と粒度分布をもった Ni 粉体の600~1000°Cでの焼成収縮率を測定した。その結果、CVD 法で合成した

Ni 電極膜は WCP 法で合成した Ni 電極膜と比較して焼結が抑制されていた。これより、平均粒径や粒度分布では明らかにできない、製法による違いが600~1000°Cにおける電極膜の焼結の抑制に影響を与えていることが明らかとなった。

文 献

- 1) Burn, I. and Maher, G. H., *J. Mater. Sci.*, **10**, 633-37 (1975).
- 2) Sakabe, Y., Minai, K. and Wakino, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, Suppl. 147-51 (1981).
- 3) Arashi, T., Nakano, Y., Sato, A., Yamamatsu, J. and Nomura, T., *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **41**, 959-63 (1994).
- 4) Nomura, T., Satoh, A., Hitomi, A. and Nakano, Y., *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **39**, 590-94 (1992).
- 5) Nomura, T. and Nakano, Y., IEEE Tokyo Section, No. 31, 168-72 (1992).
- 6) Kishi, H., Okino, Y., Honda, M., Iguchi, Y., Imaeda, M., Takahashi, Y., Ohsato, H. and Okuda, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5954-57 (1997).
- 7) Saito, H., Chazono, H., Kishi, H. and Yamaoka, N., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2307-10 (1991).
- 8) Armstrong, T. R., Young K. A. and Buchanan, R. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 700-06 (1990).
- 9) Ueyama, R., Ueyama, T. and Koumoto, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 769-73 (2000) [in Japanese].
- 10) Ueyama, R., Ueyama, T., Koumoto, K. and Kuribayashi, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 344-47 (2001) [in Japanese].
- 11) Ueyama, R., Seki, N., Kamada, K., Harada, M. and Ueyama, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 652-56 (1999) [in Japanese].
- 12) Ueyama, R., Seki, N., Ueyama, T. and Koumoto, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 661-65 (2000).