MLC Ni 電極ペースト膜の収縮抑制剤による焼結抑制効果

上山竜祐・上山 守*・河本邦仁**

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

*FM & PST 研究所, 329-3446 栃木県那須郡那須町大字沼野井 629-81

**名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町

Effect of Sintering Control on Shrinkage Suppressor of Ni Internal Electrode Paste Film by MLC

Ryosuke UYAMA, Tamotsu UYAMA* and Kunihito KOUMOTO**

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

*FM & PST Laboratory, 629-81, Numanoi, Oaza, Nasu-machi, Nasu-gun, Tochigi 329-3446

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

The addition of sintering suppressor to Ni paste was studied in order to enable further thinning of the MLC Ni electrode. The contraction rate of the Ni paste without the sintering suppressor increased as the paste grain diameter decreased. A considerable difference was observed between the sintering contraction rate of a dielectric green sheet and that of Ni paste. This finding led us to consider that the sintering contraction behavior of Ni paste should be close to that of the dielectric green sheet in the manufacturing process of current ceramic capacitors. Therefore, we studied an organometallic acid salt with the same composition as the ceramic. According to the results of our study, sintering of electrode paste film was inhibited when using Ni paste with an organometallic acid salt in contrast to the case of using Ni paste without an organometallic acid salt. Furthermore, the study of resistivity to determine the electrical characteristics revealed that the Ni paste film with the sintering suppressor exhibited low resistivity compared to the Ni paste film without the sintering suppressor. It was clarified that Ni paste with a sintering suppressor has excellent electrical characteristics.

[Received November 28, 2001; Accepted February 15, 2002]

Key-words : Ni paste, Sintering control, Paste shrinkage, Multilayer ceramic chip capacitor

1. 緒 言

積層セラミックコンデンサー (MLC) の需要が急激に増加し、現在より小型で静電容量の大きいコンデンサーが市場に登場してきた。この静電容量は誘電体の誘電率、誘電体の積層数に比例し誘電体層の厚みに反比例するため小型・大容量化には誘電体材料の高誘電率化、誘電体の薄層・多層化はもちろん電極も薄層化が望まれている。この薄層化の観点から著者らは、凝集粒子を解粒して単分散粒子を合成することを研究している^{1)~3)}。

近年、コンデンサーの多層化、薄層化が進むにつれて MLC の焼成プロセスではセラミックスと電極の同時焼成を必要としているため誘電体と電極の焼結挙動を制御する重要性が増してきた。この焼成収縮率を制御する要因として先に著者らは、焼成収縮曲線をマッチングさせる目的で添加している BaTiO₃ (以下共材と略す) の添加量や Ni 電極ペースト中の共材の分散性、Ni 粉体特性が非常に重要であることを報告した^{4)~5)}。しかし、今後ますますの MLC の小型化に伴う電極膜厚の薄層化には Ni 粉末も微小粒径が望まれる。現在の共材として使用、量産されている BaTiO₃ の最小粒径は約 0.1 μm である。この共材の焼結抑制効果とグリーン密度の向上を期待するには Ni 粒子間の三重結合点 (スリーポケット) に入ることが望ましく、これは著者らの研究からも明らかである⁵⁾。しかし、Ni 粒子間のスリーポケットは Ni 粒径 0.4 μm で 0.0618 μm 、0.2 μm で 0.0535 μm 、0.1 μm で 0.0154 μm であり現在使用している共材の粒径が約 0.1 μm ではとても大きすぎる。このようなことから著者らは、今後の Ni 粉体の微小粒径を用いたペーストの焼成時の収縮抑制効果を持つものとして誘電体グリーンシートとはほぼ同じ組成を持つ有機金属樹脂酸塩 (以下有機金属

レジネートと記す) を開発し検討した。その理由としては、Ni 電極を焼結した場合、誘電体成分が Ni 電極との界面に Mn-Si 等が偏析しそれがセラミックコンデンサーとしたときの電気的特性に悪影響を及ぼしているという報告があるからである^{6),7)}。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) 法で合成した次世代 Ni 粒径と考えられる 0.4 μm 、0.2 μm 、0.1 μm の 3 種類の Ni 粉体を用い³⁾焼結抑制剤を検討し、その抑制効果について詳細に検討したので報告する。

2. 実験方法

本研究では、高積層コンデンサー内部電極を目的に開発した湿式化学還元法による Ni 粉体を用いた¹⁾。具体的には、硫酸 Ni に苛性ソーダ (NaOH) を反応させ酸化 Ni を作製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、平均粒径が 0.4 μm 及び 0.2 μm 、0.1 μm の Ni 粉体を得た³⁾。

解粒は、分散媒として *n*-ヘキサンを用い、メジamil により流動速度と流動長さを調整して湿式解粒した²⁾。

ペーストは、解粒処理後の 3 種類について焼結抑制剤として MLC の誘電体組成を参考にした有機金属レジネート (FM-100; FM & PST 研究所製) を Ni 粉体に対し約 0.1 mass% 添加し、それにエチルセルロース (バインダー) とタピネオール (溶剤) を混合し、雷かい機で混練して作製した。

ペーストの焼結特性として、焼成収縮率を測定した。具体的には、ペットフィルム上にアプリケーションで約 200 μm の膜を形成し 100°C で 1 h 乾燥した。そして乾燥後ペットフィルムから膜をはがしポンチを用いて 20 mm の円盤型の試料を作製し、97% N₂ + 3% H₂ の還元雰囲気中で 3°C/min で昇温し、400~

Fig. 1. Typical electrode pattern model of Ni paste film on the alumina substrate.

1300°Cまでの温度範囲で1 h 保持する温度プログラムによって焼成後の円盤試料の寸法を測定することにより評価した。更に、各焼成温度における焼成後の表面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-6100型) を用いて観察した。また、電気的特性を見る目的でアルミナ基板に図1に示す櫛型電極パターンを印刷し還元雰囲気中で1000°Cの温度で焼成し比抵抗値を測定した。なお、比抵抗値を1000°Cと設定した理由は、1000°C以上になるとNi粉体が半溶融状態となるため電極途切れが発生し比抵抗値の測定が不可能になるためである。

3. 結果と考察

3.1 収縮抑制剤が平均粒径の焼成収縮率に及ぼす影響

平均粒径が0.4 μm , 0.2 μm , 0.1 μm のNi粉体のみ (無添加Niペースト) の収縮曲線と収縮抑制剤を添加した試料における400~1300°Cの焼成収縮率を図2に示す。また、焼成収縮率を誘電体グリーンシートに近づけることが目的であるため一般の誘電体グリーンシートの収縮率を同一グラフ上 (図中×印) に示した。図からも明らかなように、無添加Ni電極ペーストの収縮率はNi粉体の粒径が0.4 μm , 0.2 μm , 0.1 μm と小さくなるに従って焼成収縮率が大きくなっている。これは、一般的に微粉になると焼結が易焼結になるためと考えられる。また、先の著者らの研究では、粒子サイズが小さくなるとグリーン密度が小さくなっていることからペーストの充填密度の低下原因である樹脂の被覆膜厚が直接焼成収縮率に影響を及ぼし、被覆割合の高い微小粒径ほど焼成後、樹脂部分が空隙を形成するため焼成収縮率が大きくなっていると考えられる。

それに比べて有機金属レジネートを添加したNiペーストは誘電体グリーンシートの焼成収縮率に近づいており、収縮はかなり抑制できている。このことから今後の電極の薄層化に使用するNiペーストに関しては、有機金属レジネートの添加が非常に効果的であり誘電体グリーンシートとの焼成収縮挙動に近似できることが明らかとなった。しかし、完全には誘電体グリーンシートの収縮挙動には一致してはいないことからこれに関しては今後添加量を含めた更なる検討が必要である。

3.2 収縮抑制剤が平均粒径の焼結面微構造に及ぼす影響

収縮抑制剤を添加しない無添加Niペーストの焼成による表面微構造の変化の模様を観察した。その結果を図3に示す。こ

Fig. 2. Relationship between firing temperature and shrinkage of added sintering suppressor to Ni paste.

● No sintering suppressor added for Ni particles 0.4 μm , ▲ no sintering suppressor added for Ni particles 0.2 μm , ■ no sintering suppressor added for Ni particles 0.1 μm .
○ Sintering suppressor added for Ni particles 0.4 μm , △ sintering suppressor added for Ni particles 0.2 μm , □ sintering suppressor added for Ni particles 0.1 μm , × dielectric green sheet.

のSEM写真に見られるように表面微構造の観察結果より粒径が0.1 μm では、低温の400°Cで、既に焼結が始まり、800°Cでは粒成長が極端に激しくなり1000°C, 1300°Cでは焼結粒のサイズはほぼ一面に巨大化している。これに比べて0.2 μm , 0.4 μm では600°C近傍から粒成長が始まり800°Cで顕著になっている。そして1000°Cになると実に激しく成長しているが0.1 μm と比べると成長粒子の大きさは半分程度と小さい。しかし、1300°Cになると0.1 μm と同様巨大な粒成長をしている。また、いずれもおおよそ1000°Cの高温になったところで緻密化が完了しておりこれは、焼成収縮率曲線からも見られる。すなわち、微粉になると易焼結性になり低温で焼結が進行することがSEM観察より明らかになった。このように無添加Ni電極ペーストでは低温で焼結が進行することから現行でのMLCの焼成プロセスには一致しない。

現行のMLC焼成プロセスと一致させるためにNiペーストに有機金属レジネートを添加したときにおける焼成後の表面微構造の変化の様子をSEMで観察した。その結果を図4に示す。このSEM写真に見られるように有機金属レジネートを添加した表面微構造はNi粒径が0.4 μm , 0.2 μm , 0.1 μm でも600°CでのNi粒子のネッキングは見られなかった。また、800°CではNi粒子のネッキングだけが観察され無添加時に見られたNi粒子の粒成長は見られなかった。そして、1000°Cにおいては、無添加時の焼結粒のサイズはほぼ一面に巨大化しているのに対して成長粒子のサイズは半分程度と小さくなっており1300°Cでは、無添加Ni電極膜の1000°Cとよく似た大きい焼結粒であった。この焼結が抑制された理由としては、SEM観察より有機金属レジネートを添加することによってそれがNi粒子同士の粒界に入りこみ焼結を抑制していることが推察できる。しかし、どのような形成機構で焼結を抑制しているかは現在のところ、定かではなく今後の検討に委ねたい。

Fig. 3. SEM photograph of sintered Ni electrode films made from powder particle size, which are subjected to various firing temperatures. (a) Ni particles 0.4 μm , (b) 0.2 μm , (c) 0.1 μm .

3.3 平均粒径と収縮抑制剤が電極膜の比抵抗値に及ぼす影響

Ni 電極ペーストを作製するにあたって電気的特性を示す比抵抗値の把握は非常に重要である。通常、粉体焼結の場合、焼結体の比抵抗値はバルクのそれに比べて大きくなりやすくその原因は緻密化が理論密度まで完全に進まないためである。すなわち、比抵抗値は焼結が進むに従い減少し緻密化が飽和した時点で極小値を示す。その原因は焼結が進みすぎると過焼結になり著しい粒生長を生じ、その結果立体障害が原因で焼結体の緻密度が低下し結局、比抵抗値が逆に増大するためである。一方、粉体焼結では一般に、粒径は小さくなるに従って易焼結性になる。このため、比較的低温度でも焼結が進み粒成長も著しくなる。その結果、比抵抗値は増大する。作製した0.4 μm , 0.2 μm , 0.1 μm 3種類の純粋な単分散球状Ni粉体を用いたペーストと収縮抑制剤を添加したNiペースト膜の比抵抗値を測定した。その結果、1000°Cの焼成温度で無添加0.4 μm Niペースト膜は比抵抗値が24.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり0.2 μm Niペースト膜では38.9 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、0.1 μm Ni粉を用いたペースト膜は1000°Cで電極塗切れが発生し測定不可能であった。それに対し、収縮抑制剤を添加した0.4 μm Niペースト膜では16.8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、0.2 μm Niペーストは26.4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ と比抵抗値は減少した。そして、無添加時には測定不可能であった0.1 μm Niペースト膜では、32.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。この原因は粒径が小さいほど易焼結になるので過焼結になって著しい粒成長を生じ緻密度が激減するためであり抑制剤により過

焼結が抑制されたためと考えられる。このことから微小粒径に対する収縮抑制剤の添加は、焼結抑制効果の影響もあり電気的特性の向上にも大きな効果があることが明らかとなった。また、添加量もNiメタルに対して約0.1 mass%であることから添加成分自体が比抵抗値には大きな影響を及ぼさないことも分かった。しかし、今回測定した比抵抗値はバルクのNi粉体の比抵抗値が1445°Cで7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であることからこれに対して非常に大きい。この理由については、焼結抑制効果が本研究の範囲では十分でないこと。また、アルミナ基板表面の凹凸が R_a で0.25 μm であることや凝集粒子を解粒したときに生じる新生粒子表面にできた酸化膜の影響が考えられる。

4. 結 論

Ni粉体の粒径がペースト特性なかでも焼結抑制剤が焼結特性に及ぼす影響を検討した。

その結果以下のことが明らかとなった。

(1) 収縮抑制剤を検討した結果、有機金属レジネートはNiペーストの収縮抑制に効果があることが焼成収縮率及びSEM写真の表面構造の観察からも明らかとなった。

(2) 収縮抑制剤を添加したことで電気的特性も向上していることが電極膜の比抵抗値から明らかとなった。

文 献

- 1) Ueyama, R., Seki, N., Kamada, K., Harada, M. and Ueyama, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 652-56 (1999).

Fig. 4. SEM photograph of sintered Ni electrode made from powder particle size, which are subjected to various firing temperatures. (a) Sintering suppressor added for Ni particles 0.4 μm , (b) 0.2 μm , (c) 0.1 μm .

- 2) Ueyama, R., Seki, N., Ueyama, T., Koumoto, K. and Kuribayashi, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 661–65 (2000).
- 3) Ueyama, R., Ueyama, T., Koumoto, K. and Kuribayashi, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 661–66 (2001).
- 4) Ueyama, R., Ueyama, T., Koumoto, K. and Kuribayashi, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 447–52 (2001) [in Japanese].
- 5) Ueyama, R., Ueyama, T., Koumoto, K., Kuribayashi, K. and Yamamoto, T., *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.*, **48**, 392–96 (2001).
- 6) Iwanaga, D., Nakano, Y., Miyauchi, M., Hibi, T. and Nomura, T., *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.*, **48**, 34–39 (2001).
- 7) Miyauchi, M., Iwanaga, D., Hibi, T., Nakano, Y. and Nomura, T., *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.*, **48**, 679–84 (2001).