# 有機金属の積層コンデンサーへの応用研究（第２報）

吉井　明人[*]　鈴木　憲一[*]　横山　公憲[*]　高松　秀機[*]　北村　昌広[*]
渡邉　健次郎[**]　紫竹　耕司[**]　佐藤　健[**]

A Study on Application of Metal Organic Acid Salt to Multi Layered Ceramic Capacitor

YOSHII Akihito[*], SUZUKI Kenichi[*], YOKOYAMA Kiminori[**] , TAKAMATSU Hideki[*],
KITAMURA Masahiro[*], WATANABE Kenjirou[**], SHICHIKU Kouji[**] and SATOU Takeshi[**]

**抄　　録**

金属有機塩を有機溶剤に溶解させてペーストを作製する有機金属法により、ニッケルの導電性ペーストの開発を行った。昨年度は、酢酸ニッケル四水和物とテトラエチレングリコールが好適な材料であることを見い出し、ペーストを試作した。焼成実験により４００℃の低温焼成でニッケルのナノ粒子が析出し、導電性が発現することを明らかにした。本年度は、より高温で処理した焼成膜の特性、ペーストの形態や焼成のメカニズムについて調査し、さらに積層セラミックコンデンサーへの適用の可能性について検討した。

## １．緒　　言

近年、電子機器の小型軽量化に伴い、それに実装されるチップ部品も小型化、薄型化が進展している。チップ部品の一つである積層セラミックコンデンサー（ＭＬＣＣ）についても同様であり、誘電体層と同様に内部電極層もより薄膜化が要求されている。

このような背景から、薄膜形成を目的として有機金属法によるニッケルの導電性ペーストについて研究した。

一般に導電性ペーストは金属粒子を高分子バインダーと溶剤に分散させたもので、上述の薄膜化に対しては、湿式化学還元法やＣＶＤ法等による金属粒子の微粒化が盛んに研究されている。ニッケルでは、現在０．２μｍ径の粒子が開発されているが、高温焼成後も電極としての特性を保ったサブミクロンの薄膜を形成することはまだ困難である。

一方で有機金属法は、金属有機酸塩を有機溶媒に溶解させてペースト化するという容易な方法であり、焼成により金属が析出してくるので、予め金属の微粒化処理をする必要がないのが特徴である。

本研究では、この有機金属法により、非アミン系溶剤を用いた有機ニッケルペーストの開発を行ってきた。尚、ここで非アミン系溶剤としているのは、焼成時の有害ガスの抑制を考慮してのことである。

昨年度は、酢酸ニッケル四水和物とテトラエチレングリコールが原料として好適であることを見い出した。本年度は主として、
（１）高温で焼成した膜の特性
（２）ペーストの形態と焼成挙動の調査
（３）積層コンデンサーへの適用の可能性
について、検討を行った。

## ２．焼成膜の特性

### ２．１　実験方法

#### ２．１．１　試料

酢酸ニッケル四水和物とテトラエチレングリコール各１０ｇを１２０℃のオイルバスで撹拌しながら１時間加熱還流し、ペーストを作製した。

このペーストを幅１ｍｍ×長さ３０ｍｍのパターンでガラス基板にスクリーン印刷して

*　ナミックス株式会社
** 研究開発センター

焼成用試料を作製した。ガラス基板は、スライドガラスと石英ガラスを焼成温度により使い分けた。また、スクリーンは乳剤厚１０μｍ（４００メッシュ）の版を使用した。

図１は、実際にこのペーストをスクリーン印刷したものの写真である。

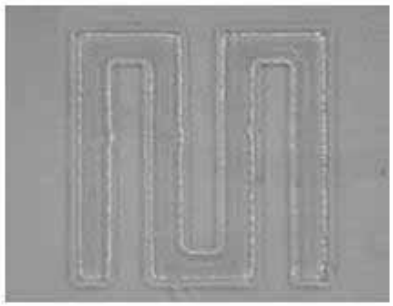

**図１　印刷試料**

焼成は、高真空加熱炉（ニッカトー製ＴＳＳ－４２０－Ｐ）により行った。

試料を炉に入れ、３００Ｐａに減圧して炉内を窒素に置換した。次に１リットル／分の窒素気流中で焼成した。

焼成条件は、４００℃／時間で昇温し、ピーク温度で３０分保持した後、自然冷却とした。ピーク温度は、１００～１３００（１００℃間隔）とした。

### ２．１．２　測定

デジタルマルチメーターを用いて図１のパターンの両端で電気抵抗を測定した。さらに光干渉式表面形状測定装置（ＷＹＫＯ製ＮＴ３３００）で焼成膜の厚さを測定した。また、焼成膜の表面状態を走査型電子顕微鏡（日本電子製ＪＳＭ６３３０Ｆ）で観察した。

## ２．２　結果及び考察

図２に各焼成温度における体積抵抗率の測定結果を示す。４００℃から１２００℃の範囲では導電性が得られたが、この範囲外では導電性は示さなかった。

図３に各焼成温度における膜厚を示す。温度の上昇に伴って、ペーストに含まれる有機成分が分解し、５００℃以上で安定した値となる。

この時の膜厚は、０．６μｍという値が得られた。現状、積層コンデンサーの電極層に使われる粒子分散型ペーストでは、厚さが１～２μｍであるので、この有機ニッケルペーストは、より薄膜の形成が可能であることがわかる。

しかし、図が示すとおり、焼成によって膜厚が大きく減少した。これはペーストに占めるニッケルの割合が約１２ｗｔ％と小さいことによる。分子量から算出した酢酸ニッケル四水和物のニッケル含有率が約２４ｗｔ％であり、これに溶剤を加えることで、さらに低下するためである。

これは有機金属ペーストの製法に起因するものであり、さらに高コンテント化することは困難と推測される。後述するが、このことは積層コンデンサーへの適用の際に大きな課題になると考えられる。

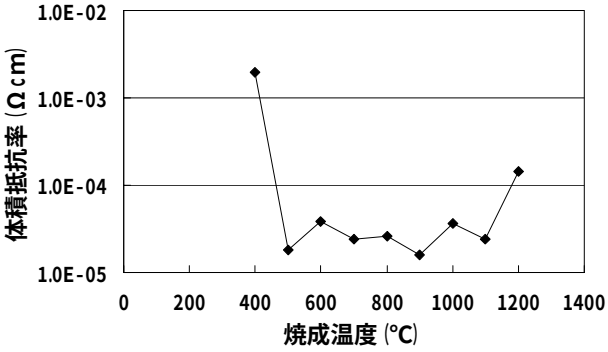


**図２　体積抵抗率**

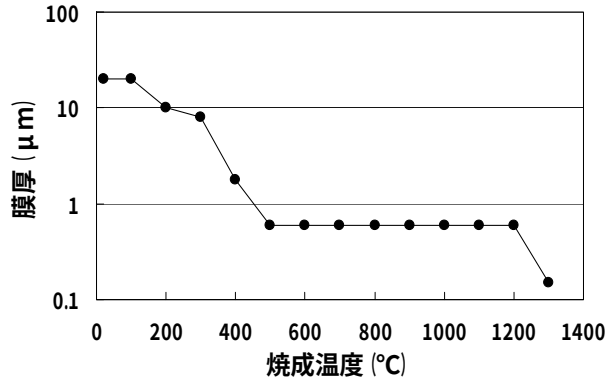


**図３　焼成膜厚**

図４（ａ）～（ｆ）に各温度で焼成した膜の電子顕微鏡写真を示す。これによると４００℃では数ｎｍから１０ｎｍ程度の粒子が析出しており、焼成温度が高くなるに従い融着、粒成長が進行している。１２００℃を超えるところから、より空隙が目立つようになっており、これが、図２のように高温で導電性が得られない原因になっている。

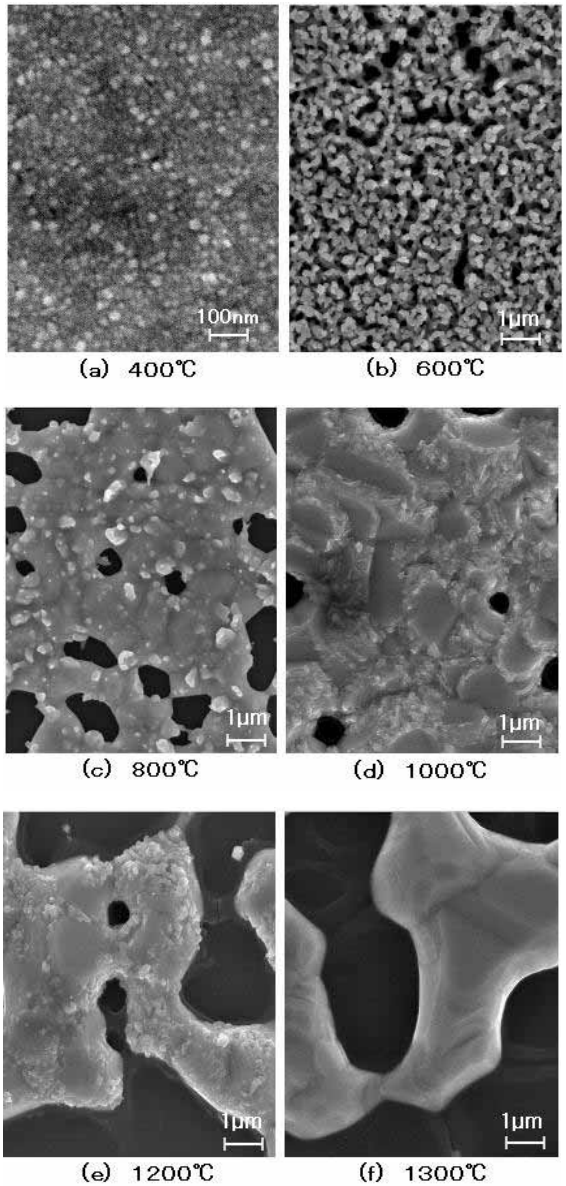


**図４　焼成膜の表面状態**

## ３．ペースト化及び焼成時の挙動

### ３．１　ペーストの形態

#### ３．１．１　実験方法

前項で作製した有機ニッケルペーストの少量をエタノール中に分散させ、メンブレンフィルター（孔径０．２μｍ）でろ過した。

ろ紙に残留した粉体を乾燥させた後、走査型電子顕微鏡（同上）で観察した。

#### ３．１．２　結果及び考察

図５のように、１００ｎｍ×５００ｎｍ程度の細長い形状をした粒子が観察された。

この粒子が溶剤中に分散してペーストを形成している。

ペーストを作製する過程では、酢酸ニッケル四水和物はテトラエチレングリコールに溶解して緑色透明液体となり、次いで増粘を伴って乳濁液に変化する様子が観察される。これより、何らかの化学変化が起きていると考えられるが、本研究においては明らかに出来なかった。しかし、加熱温度及び溶剤の種類から、塩の結晶水の脱離と溶剤の OH 基の配位が関連していることが推測される。

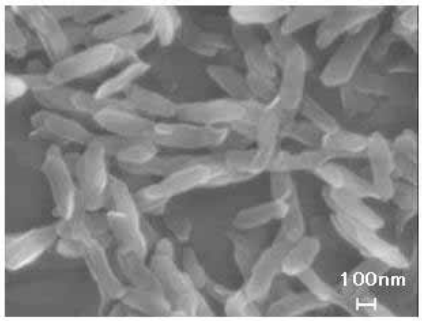


**図５　ペーストに分散する粒子**

### ３．２　焼成時の挙動

#### ３．２．１　実験方法

スライドガラスにペーストを手塗りし、３００℃から４００℃まで２０℃間隔で焼成して試料を作製した。焼成の際の昇温速度、保持時間は２項の条件に従った。

この試料をＸ線回折装置（理学電機製ＲＡＤ２Ｂ）にて評価した。

#### ３．２．２　結果及び考察

図６に示すとおり、３２０℃までは回折ピークは現れず、３４０℃でニッケルカーバイ

ド、３８０℃でニッケルを示すピークが現れた。これより、ペーストの焼成ではニッケルカーバイドの形態を経て、ニッケルが析出してくることがわかった。

ニッケルの析出する温度は、図２の焼成膜の導電性が発現する温度と一致している。

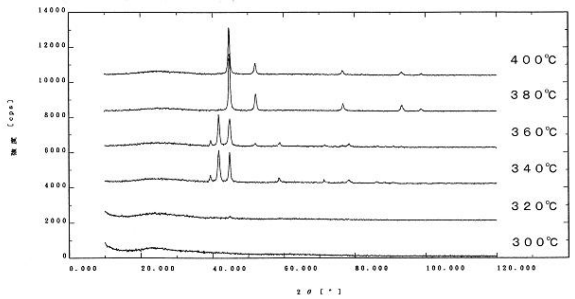


**図６　Ｘ線回折線**

## ４．積層コンデンサーへの適用の検討

### ４．１　電極に適用する上での課題

酢酸ニッケル四水和物とテトラエチレングリコールを原料とした有機ニッケルペーストを積層セラミックコンデンサーの電極に適用するには、次の二つが主な課題と考えられる。

第一の課題は、乾燥性の問題である。原料のテトラエチレングリコールは、沸点が３２３℃の不揮発性溶剤であるため、スクリーン印刷した塗膜でも１２０℃で３０～６０分を乾燥に要した。積層コンデンサーの製造では、セラミックグリーンシートに電極ペーストを印刷し、乾燥させた後に積層していくのが一般的であり、生産性の観点からもペーストは速乾性のものが好ましい。

これに対して、テトラエチレングリコールの配合比を減少させて、より揮発性の高いエタノールに置き換える検討を行った。

第二の課題は、ペーストに含まれるニッケル含有量が低いことである。試作したペーストはニッケル含有率が約１２ｗｔ％程度で、２項の図３に示したとおり、塗膜を焼成する過程で膜厚が著しく減少する。これはより多層積層へと移行している積層コンデンサーにおいては、焼結の際の収縮が大きくなり、デラミネーション等の問題を生じさせる。

これに対しては、ニッケル粒子を混合させて含有率を増加させることを検討した。１項で述べたように、金属粒子の微細化も近年研究が進んでおり、ニッケルでは図７に示すような０．２μｍ径のものが開発されてきている。この粒子を用いて作製した粒子分散型ペーストでサブミクロンオーダの薄膜を形成することは困難だが、この粒子の間隙を有機ニッケルペーストから析出する、より微細な粒子で結合することにより、ニッケル含有率を増加させると同時に、薄膜を形成させることが可能と考えられる。この仮定から、ニッケル粒子と有機ニッケルペーストの複合化（ハイブリッド化）を検討した。

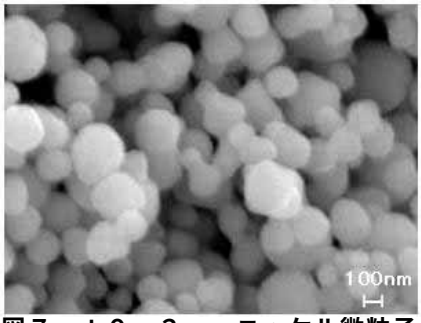


**図７　φ０．２μｍニッケル微粒子**

### ４．２　乾燥性の改善

#### ４．２．１　実験

前項まで、塩とテトラエチレングリコールを等量混合していたのに対し、この実験では塩１０重量部に対し、溶剤を６ないし２重量部に減少させた。エタノールは塩の溶解性を考慮し、１０または１２量部とした。これらを撹拌しながら７０℃２時間の加熱還流をしてペーストを作製した。

このペーストを乳剤厚２０μｍ（２５０メッシュ）のスクリーン版を用い、スライドガラスに印刷して試料を作製し、７０℃に保持したホットプレート上で加熱して乾燥状態を評価した。

さらに窒素気流中で６００℃３０分の焼成を行い、抵抗値を測定した。

#### ４．２．２　結果及び考察

表１に結果を示す。これよりテトラエチレングリコールは、塩１０量部に対して４量部

まで減少させても、等量混合したペーストと同程度の抵抗値が得られた。乾燥性は７０℃で３０分程度にまで向上した。

テトラエチレングリコールをさらに減少させると乾燥時間はより短縮されるが、抵抗値が著しく上昇することから、この比率が下限と考えられる。

この検討により、溶剤を置き換えることにより乾燥性向上の示唆は得られたが、実際の工程では、数分程度の速乾性が求められるので、溶剤の種類も含めて、さらに検討が必要と考えられる。

**表１　乾燥性と抵抗値**

| 試料 | 配合比 | | | 70℃における乾燥状態 | | | 抵抗値 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *1 | NiA | TEG | EtOH | 5分 | 10分 | 30分 | （Ω） |
| 50wt% | 10 | 10 | 0 | × | × | × | 9 |
| 23wt% | 10 | 6 | 10 | ― | ― | × | 11 |
| 15wt% | 10 | 4 | 12 | × | ×～△ | △～○ | 16 |
| 12wt% | 10 | 3 | 12 | △ | △～○ | ○ | 80 |
| 8wt% | 10 | 2 | 12 | ○ | ○ | ○ | ∞ |

*1　ペースト中のTEGの含有率
*2　○：乾燥する
△：わずかにタック性が残る
×：乾燥しない

## ４．３　ハイブリッド化の検討

### ４．３．１　実験

有機ニッケルペーストとニッケル微粉を重量比９対１で混合させ、溶剤と分散剤で調液したハイブリッドペーストを作製した。

このペーストを２項と同様に各温度で焼成し、抵抗値を測定した。有機ニッケルペースト、ニッケル微粉から作製した分散型ペーストも同様に評価し、ハイブリッドペーストと比較した。

### ４．３．２　結果及び考察

図８に測定結果を示す。図中“有機Ｎｉ”は有機ニッケルペースト、“複合”はハイブリッドペースト、“Ｎｉ粒子”は粒子分散型ペーストを意味する。

図より、ハイブリッドペーストは、５００～１２００℃で抵抗値が低くなり、有機ニッケルペーストと同等な特性を示している。

一方、粒子分散型ペーストでは、９００℃まで焼成温度が上がらないと抵抗値が低下しなかった。したがって、ハイブリッドペーストでは、有機ニッケルペーストの特性を維持しながら、ニッケル含有率を増加させる有効な手法であると考えられる。

また、焼成膜の厚さは有機ニッケルペーストで０．６μｍであったのに対し、ハイブリッドペーストでは０．９μｍ、粒子分散型ペーストでは１．２μｍであった。ハイブリッドペーストは分散型のものに比べて薄膜となってはいるものの、まだ有機ニッケルペーストの薄さには至っておらず、引き続き材料の配合比等の検討が必要と考えられる。

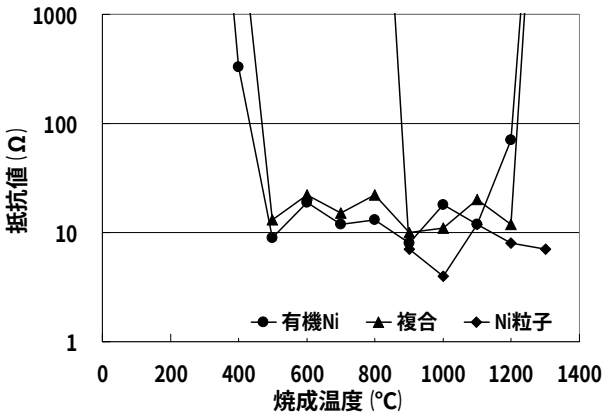


**図８　各ペーストの抵抗値**

## ５．結　　言

（１）有機金属法に有機ニッケルペーストの開発を行った。主原料として酢酸ニッケル四水和物とテトラエチレングリコールが好適であることがわかった。

（２）試作したペーストは、広範な温度範囲で焼成でき、薄膜の形成が可能であることがわかった。

（３）このペーストの積層セラミックコンデンサーの電極への適用について検討した結果、乾燥性とニッケル含有率が課題であることがわかった。

（４）上記の課題に対して、溶剤の配合比やニッケル粒子との複合化により解決の余地があることが示唆された。