有機金属の積層コンデンサーへの応用研究

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 Malti Layer Ceramic Condenser

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

抄　　録

積層セラミックコンデンサーの小型大容量化に伴う、内部電極の薄膜化に適用可能な導電性ペーストの開発を行った。本研究では、金属有機酸塩を有機溶剤に溶解させてペースト化する有機金属法により、卑金属であるニッケル有機酸塩と非アミン系溶剤を用いたペーストの作製を検討した。

酢酸ニッケルとテトラエチレングリコールを主剤として選定し、ペーストを作製した。さらに、このペーストをスクリーン印刷し、塗膜を焼成した結果、粒径が数１０ｎｍの微粒子で形成された導電膜が得られた。

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（ＭＬＣＣ）についても小型化、大容量化、そして低コスト化のための研究が盛んに行われている。

ＭＬＣＣは、誘電体層と内部電極層が交互に数百層積層された構造となっている。上述の小型、大容量化に伴い、内部電極層、誘電体層共に近年著しく薄膜化しており、内部電極層については、将来１μｍ以下の層厚が必要と言われている。また、低コスト化に伴い、内部電極に使用される金属はパラジウム等の貴金属から、ニッケルや銅等の卑金属が使用されるようになってきた。

内部電極の形成に使用される導電性ペーストは、一般に金属粒子を高分子を含む粘調液体に分散させたものであるが、この金属粒子は従来、粉砕法等のいわゆるブレークダウン方式で製造されていた。しかし、上述の薄膜化に対応するためには、数十ｎｍ以下の粒径が必要であり、この方式では微粒化に限界がある。このため、近年、より微細な粒子が製造可能な、湿式化学還元法やＣＶＤ法等のビルドアップ方式に移行しつつあるが、その一つに、金属有機酸塩を有機溶媒に溶解させてペースト化する有機金属法がある。この方法は金属塩の溶解過程あるいはペーストの焼成過程で金属粒子を析出させ、焼成膜を得るもので、製法の容易さが特徴であるが、これまでは金属粒子が容易に析出する貴金属塩の研究が主であった。また使用される有機溶剤も溶解性の高いアミン系溶剤を用いる例が多く、焼成時に窒素酸化物等の有害ガスが発生するという問題があった。

そこで本研究は、卑金属であるニッケル有機塩と非アミン系溶剤を用いた内部電極用ペーストの開発を目的として、

（１）ペーストの主剤となる有機溶剤の選定
（２）ペースト化の方法について、加熱溶解法と水溶液からの作製法の検討

を行った。

2. 有機溶剤の選定

２．１　実験方法

２．１．１　試料

主剤となるニッケル塩は酢酸ニッケル四水和物とした。これは有機溶剤に比較的溶解性

＊　ナミックス株式会社
＊＊ 研究開発センター

があること、かつニッケル有機酸塩の中では分子量が小さい部類に属するため、ペースト化した場合にニッケル含有率を大きくできるという利点がある。

スクリーニングに使用した有機溶剤は、表１に示すアルコール系、アルデヒド系の溶剤とした。これらを選択した理由は、還元性溶剤であること、酢酸ニッケル４水和物の溶解性が高いことによる。

表１　ｽｸﾘｰﾆﾝｸﾞした溶剤

分類	試薬
環状ｴｰﾃﾙ類	2,3-ｴﾎﾟｷｼ-1-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ
	3-ｴﾁﾙ-3-ﾋﾄﾞﾛｷｼﾒﾁﾙｵｷｾﾀﾝ　*1
	ﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾌﾙﾌﾘﾙｱﾙｺｰﾙ
	ﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾋﾟﾗﾝ-2-ﾒﾀﾉｰﾙ
ｸﾞﾘｺｰﾙ類	ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ
	ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ
	ﾄﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ
	ﾃﾄﾗｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ
	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ
	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ#300
	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ
	ﾄﾘﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ
ｸﾞﾘｺｰﾙｴｰﾃﾙ類	2-ｴﾄｷｼｴﾀﾉｰﾙ
	2-(2-ｴﾄｷｼｴﾄｷｼ)ｴﾀﾉｰﾙ
	2-ﾌﾞﾄｷｼｴﾀﾉｰﾙ
	ﾄﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ
	ｼﾞﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ
ｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ類	ﾌﾙﾌﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ
	ﾍﾌﾟﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ
	ﾄﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ
	ｼﾝﾅﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ
	ｸﾛﾄﾝｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ
	ｻﾘﾁﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ
	ｸﾞﾘｵｷｻｰﾙ40wt%sol.
	ｸﾞﾙﾀﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ25wt%sol.

＊１　東亜合成
無印　和光純薬

２．１．２　塗布

酢酸ニッケル四水和物（和光純薬）１ｇと表１に示した各種有機溶剤２０ｇを混合し、２４時間以上静置して溶液を作製した。この溶液を２５×５０mmのアルミナ基板上に約０．５ｃｃ塗布した。

２．１．３　焼成

真空熱処理炉（島津製作所製ＶＨＯｇｒ）により、上記試料を以下の条件で焼成した。

・圧　力：０．００１～０．１Ｐａ
・昇　温：６０分
・温　度：４００℃（維持３０分）

２．１．４　測定

デジタルマルチメータで成膜領域両端の電気抵抗を測定した。
（成膜面積、膜厚のばらつきが十分に考慮されていないが、スクリーニングが目的であるため可とした。）

２．２　結果

図１に抵抗値の測定結果を示す。

図中、ａ～ｃに示すようにグリコール類を溶剤とした場合に、一部に特異的に小さい値を示すものがあった。ａ～ｃの溶剤は、それぞれ、

ａ：テトラエチレングリコール
ｂ：トリエチレングリコール
ｃ：ポリエチレングリコール＃３００

であり、特にテトラエチレングリコールが最も小さい抵抗値を示した。

この結果から、高沸点のグリコール系溶剤が、ペースト化剤として有効であることがわかった。

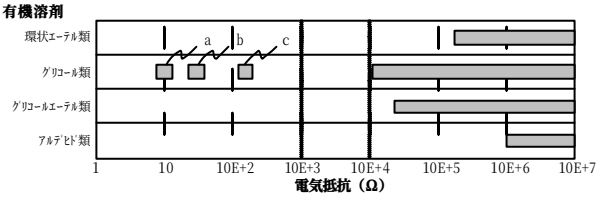


図１　電気抵抗

3.　ペースト化の検討

前項で最も小さい抵抗値を示したテトラエチレングリコールを用いてペーストの作製を試みた。

３．１　加熱溶解による作製

３．１．１　実験方法

表２に示すように、酢酸ニッケル四水和物

の割合が３３、５０、５６ｗｔ％となる、テトラエチレングリコールとの混合液を作製し、オイルバスを用いて１２０℃に維持した状態で、フラスコ内で撹拌しながら、１時間加熱還流した。

表２　塩と溶剤の配合（１）

試料	試薬配合量		ニッケル含有量
	酢酸ニッケル四水和物	テトラエチレングリコール	
33wt%	20g	40g	8wt%
50wt%	20g	20g	12wt%
56wt%	25g	20g	14wt%

３．１．２　結果

加熱還流中の混合液は、ニッケル塩の粒子が、テトラエチレングリコール中で分散した状態から、緑色半透明液体に変化し、その後増粘を伴いながら、緑色の乳濁液へと変化した。各試料同様な変化を示すが、５６ｗｔ％混合液については、増粘により流動性が著しく減少し、ニッケル塩の未反応粒子が残留した。

したがって、酢酸ニッケル四水和物とテトラエチレングリコールから試作できるペーストのニッケル含有率の上限は、１２％程度と考えられる。

３．２　水溶液からの作製

３．２．１　実験方法

酢酸ニッケル四水和物と水を１：１０で溶解させた水溶液を作製し、この水溶液とテトラエチレングリコールを表3のように混合した。次にロータリーエバポレータを用いて、８０℃で水分を除去した。水分量に相当する重量が減じた時点で留去を止め、室温で２４時間放置した。

表３　塩と溶剤の配合（２）

試料*1	試薬配合量		ニッケル含有量
	水溶液（塩）*2	テトラエチレングリコール	
33wt%	33g (3g)	6g	8wt%
50wt%	55g (5g)	5g	12wt%
56wt%	55g (5g)	4g	14wt%

*1 水分量を除外した塩の濃度
*2 酢酸ニッケル四水和物水溶液の重量と含まれる塩の重量

３．２．２　結果

水分を除去した直後は、いずれも緑色透明液体であるが、２４時間の放置により５０、５６ｗｔ％の溶液は、目視で判別できる程度の大きな酢酸ニッケル粒子が析出した。

３３ｗｔ％溶液は、均一に乳濁した溶液へと変化し、加熱溶解で作製したペーストと同様な外観を示した。

３．３　考察

水溶液からの作製法では、酢酸ニッケル四水和物が５０ｗｔ％（ニッケル含有率１２ｗｔ％）以上の割合ではペースト化できなかったため、加熱溶解による作製法の方が、ニッケル含有率の高いペーストを作製する際には有利と考えられる。

水溶液による作製法では、水分留去直後、塩の過飽和状態となっているため、塩が析出しやすい状態にある。これにより、塩と溶剤の反応が進行する前に塩が析出するため、加熱溶解による製法に比べ、ニッケル含有率が小さくなると考えられる。

また、積層コンデンサの内部電極等に使用される導電性ペーストのニッケル含有率は、通常４０～５０％以上である。上述の加熱溶解による方法でもまだ小さい値となっており向上が望まれる。

4.　焼成実験

前項で５０ｗｔ％の混合液から作製した加熱溶解ペースト（ニッケル含有率１２ｗｔ％）を使用し、焼成膜の評価を行った。

４．１　塗布

幅１mm×長さ３０mmのジグザグパターンを形成した乳剤厚２０μm、２５０メッシュのスクリーン版を用いて、スライドガラス上にペーストを塗布した。（形状は図２に示す。）

図２　スクリーン印刷による焼成膜

また、塗布後の乾燥の有無の影響を調べるため、ホットプレート上で１００℃３０分の条件で乾燥させた試料も作製した。

４．２　焼成

高真空加熱装置ＶＴＳ－４２０－９（ニッカトー製）により行った。試料を装置内にセットし、装置内を２０Ｐａに減圧、窒素ガスに置換した後、加熱をした。

条件の詳細は以下のとおりである。

・雰囲気：窒素ガス９９．９５％
　　（流量：１リットル／分）
・昇　温：４００℃／時間
・温　度：３００～６００℃
　（いずれも昇温後３０分間維持）

４．３　評価

抵抗値と膜厚を測定し、体積抵抗率を算出した。抵抗測定にはデジタルマルチメータ、膜厚測定には、３次元粗さ計（テーラーホブソン製タリサーフ）を使用した。

また、ＦＥ－ＳＥＭ（日本電子製ＪＳＭ６３３０Ｆ）により表面状態を観察した。

４．４　結果及び考察

塗布後に乾燥せずに焼成した試料の結果を図に示した。図３は各条件で焼成した膜の体積抵抗率、図４はＦＥ－ＳＥＭで焼成膜の表面を観察した結果である。

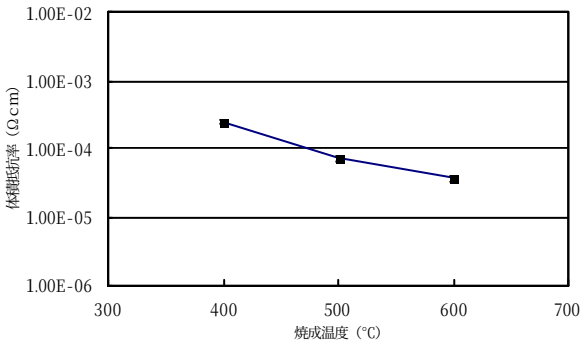
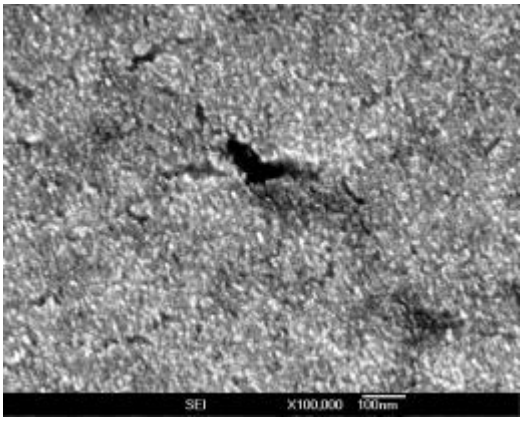
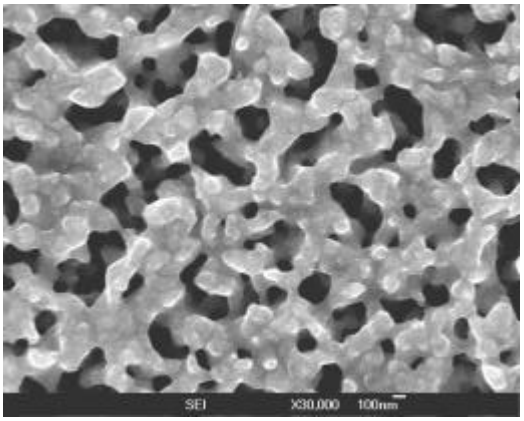


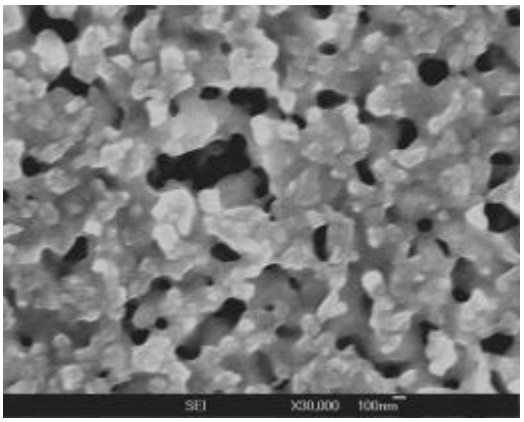
図３　体積抵抗率



（ａ）４００℃３０分



（ｂ）５００℃３０分



（ｃ）６００℃３０分

図４　焼成膜の表面状態

３００℃で焼成した塗膜は、金属色への変化がなく、導電性も現れなかったので、ニッケルの粒子は析出していなかったが、図３に示すように、４００℃から導電性が発現し、焼成温度の上昇とともに体積抵抗率は低下した。

図４より、４００℃の焼成で１０ｎｍ程度のニッケルの微粒子が現れ始め、５００、６００℃では、粒子の成長と融着により、粒径が大きくなり、網目状に連なった状態となった。同時に有機分の脱離により、膜質は空隙の多い状態となった。このため、　ニッケル単体の体積抵抗率（$7\times10^{-6}\Omega cm$）に比べ、一桁高い値となっていると考えられる。

また、１０００℃を超える高温焼成について、本報告では取り上げていないが、粒子の凝集が更に進行し、導電路の切断等により、電気抵抗が上昇するのが一般的である。このため、凝集抑制剤が添加されるのが通常であり、本研究においても今後検討する必要があると思われる。

図示はしないが、焼成前に塗膜の乾燥を経た試料ついては、いずれも塗膜に亀裂が生じ、焼成過程において基板から剥離した。

乾燥させた後、室温に冷却する際に、乾燥膜と基板との収縮率の違いによって亀裂が生じ、その後の焼成過程で剥離したと考えられる。

実際の積層セラミックコンデンサーの製造工程では、誘電体層であるグリーンシートに電極ペーストを塗布した後、乾燥工程が必要となるので、可塑剤等の添加による改善が必要である。

5. 結　　言

有機金属法により、卑金属であるニッケル有機酸塩と非アミン系溶剤を用いた導電性ペーストを開発することを目的として研究を行った結果、

（１）　酢酸ニッケルをテトラエチレングリコールに溶解させた溶液が、焼成過程におけるニッケル粒子の析出性と成膜性に優れることがわかった。

（２）　上記の塩と溶剤の加熱溶解により、ニッケル含有率１２％のペーストが得られた。

（３）　上記のペーストをスクリーン印刷した塗膜を焼成した結果、粒径が数１０ｎｍのニッケル粒子で形成された導電膜が得られた。

6.　今後の課題

（１）ペーストのニッケル含有率の向上
（２）乾燥による塗膜剥離の抑制
（３）高温焼成における凝集抑制の検討
（４）グリーンシートとの同時焼成の検討

参考文献

１）積層セラミックコンデンサの開発と材料技術および高信頼性化
（技術情報協会）