

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月16日(16.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/144746 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H01G 4/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/000252

(22) 国際出願日: 2019年1月8日(08.01.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1
1番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 磯野 修(ISONO Osamu); 〒1988601 東
京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友金属鉱
山株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人篠原国際特
許事務所(SHINOHARA & COMPANY INTER-
NATIONAL PATENT FIRM); 〒1020074 東京
都千代田区九段南2丁目3番2
6号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NICKEL PASTE FOR MULTILAYER CERAMIC CAPACITORS

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ用ニッケルペースト

(57) Abstract: [Problem] To provide a nickel paste for multilayer ceramic capacitors, which is suitable for the formation of a nickel internal electrode, and which is capable of preventing the occurrence of structural defects such as ply separation, cracking and break of an internal electrode film during the firing step of a multilayer ceramic capacitor by increasing and bringing the sintering initiation temperature of a conductive paste close to the sintering initiation temperature of a ceramic green sheet without utilizing interaction with a dielectric layer, while having a configuration that does not contain an expensive noble metal and sulfur that is undesirable for semiconductor components. [Solution] A nickel paste which is used for the formation of an internal electrode of a multilayer ceramic capacitor, and which is mainly composed of a nickel powder, a dispersant and an organic vehicle, while being configured such that the dispersant contains a polyester phosphate.

(57) 要約: 【課題】誘電体層との交互作用を利用することなく、かつ、半導体部品にとって好ましくない硫黄を含有せず、高価な貴金属も含まない構成で、導電ペーストの焼結開始温度を高くし、セラミックグリーンシートの焼結開始温度に近づけることにより、積層セラミックコンデンサの焼成工程において、層間剥離やクラック、内部電極膜の途切れなどの構造欠陥の発生を防止できる、ニッケル内部電極の形成に好適な積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストを提供する。【解決手段】ニッケル粉末と、分散剤と、有機ビヒクルを主成分とする積層セラミックコンデンサの内部電極形成に用いるニッケルペーストであって、前記分散剤がリン酸ポリエステルを含有する。

WO 2020/144746 A1

明 細 書

発明の名称： 積層セラミックコンデンサ用ニッケルペースト

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペーストに関し、より詳しくは、積層セラミックコンデンサ（MLCC：Multi-Layer Ceramic Capacitor）の内部電極を形成するために用いるニッケルペーストに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やデジタル機器などの電子機器の軽薄短小化に伴い各種電子部品の小型化が急速に進行し、チップ部品である積層セラミックコンデンサについても小型化、高容量化及び高性能化が進められている。積層セラミックコンデンサは、セラミック誘電体層と内部電極層が交互に重ね合わされ、焼結して一体化された構造を有している。尚、積層セラミックコンデンサの内部電極材料としては、従来からパラジウム等の貴金属が使用されていたが、現在ではコスト低減のためニッケルが主流となっている。小型化、高容量化及び高性能化を実現するための最も効果的な手段は、ニッケル内部電極層とセラミック誘電体層を薄くして多層化を図ることである。

[0003] 一般に、積層セラミックコンデンサは、例えば以下の製造工程で製造される。まず、内部電極材料としてニッケル粉末を有機樹脂バインダー及び溶剤を含有するビヒクル中に分散させたニッケルペーストを作製する。次に、チタン酸バリウム（BaTiO₃）などの誘電体粉末を主成分として有機樹脂バインダー中に分散させ、その後乾燥させることによってセラミックグリーンシートを作製する。ニッケルペーストをこのグリーンシート上に印刷した後、乾燥させて溶剤を除去し内部電極となる乾燥膜を形成する。このようにして乾燥膜が形成されたグリーンシートを多層に積み重ねた状態で加熱圧着して一体化する。一体化した誘電体ブロックを所定のチップサイズにカットし、その後、有機樹脂バインダーを除去するために、酸化性雰囲気又は不活性雰囲気中にて500℃以下の温度で熱処理し脱バインダーを行い、その後、

内部電極が酸化しないように還元雰囲気中にて1300℃程度まで加熱して焼成を行い、ニッケル内部電極層、およびセラミック誘電体層を一体焼結させる。焼結させたチップの両端面に外部電極用導電性ペーストを塗布し、800℃程度で焼き付けを行う。その後、その外部電極表面にめっきを行い、積層セラミックコンデンサを得る。

[0004] しかし、上記焼成工程において、セラミック誘電体層が焼結し収縮を開始する温度は、1200℃程度であり、ニッケルなどの導電性粉末が焼結し収縮を開始する温度に比べて高く、セラミック誘電体層とニッケル内部電極層の夫々の収縮挙動が大きく異なることにより、層間剥離（デラミネーション）やクラックといった構造欠陥が発生する場合がある。特に小型・高容量化に伴って、積層数が多くなるほど又はセラミック誘電体層の厚みが薄くなるほど、構造欠陥の発生が顕著となっている。

[0005] しかるに、この問題を解決するための従来技術として、特許文献1には、電極ペーストにセラミック粉体を共材として含有させることにより、該共材と誘電体層との焼結における交互作用を制御し、構造欠陥を抑制する技術が開示されている。

また、特許文献2には、微細なニッケル粉末におけるニッケル質部の内部にまで硫黄が含有したニッケル粉末を用いることにより、熱収縮開始温度を上昇させ、誘電体層と内部電極層との間に生じる応力を低減させ、形成される内部電極膜に途切れを生じさせない技術が開示されている。

また、特許文献3には、ニッケル元素を主成分とする微粒子の表面に、貴金属元素を主成分とする微粒子を点在させるニッケル微粒子を用いることにより、ニッケル微粒子の耐焼結性を向上させ、内部電極層の収縮や内部電極膜の途切れを抑える技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-269320号公報

特許文献2：特開2014-091862号公報

特許文献3：特開2015-049973号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、近年の電子部品はますます小型化し、内部電極層や誘電体層の薄層化が進むことにより、層間剥離やクラック、内部電極膜の途切れなどの構造欠陥の発生の問題は、十分解決されているとはいえない状態になっている。
- [0008] 特許文献1に記載の技術は、共材と誘電体層の焼結による交互作用で焼成収縮挙動を制御するとあり、界面に存在する共材が誘電体層と反応して固着し、内部電極層の収縮を抑制していると考えられる。内部電極層の厚みが十分ある場合はこの効果により収縮を抑制できる場合もあるが、内部電極層が薄くなると、固着した共材付近で内部電極層にクラックを生じてしまう場合があるので好ましくない。
- [0009] 特許文献2に記載の技術は、ニッケル粉末に硫黄を含有させることにより、内部電極層の焼結開始温度を高くするものである。形成される積層セラミックコンデンサは良好なものとなるが、同時に搭載される各種電子部品も小型化、高精細化が進んでおり、ニッケル粉末に含有させた硫黄がアウトガスとして発生してしまうと、周りの高精細な部品を腐食させてしまう虞があるので好ましくない。
- [0010] 特許文献3に記載の技術は、ニッケル元素を主成分とした微粒子表面に貴金属元素を主成分とする微粒子を点在させる導電粒子を用いるものである。より微細化の進む中で、ニッケル粉末同士が焼結しないように、高価な貴金属微粒子を均一に点在させるには、技術的にも材料的にもコスト高になってしまい好ましくない。
- [0011] 本発明は、上記した従来の事情に鑑みてなされたものであり、誘電体層との交互作用を利用することなく、かつ、半導体部品にとって好ましくない硫黄を含有せず、高価な貴金属も含まない構成で、導電ペーストの焼結開始温度を高くし、セラミックグリーンシートの焼結開始温度に近づけることによ

り、積層セラミックコンデンサの焼成工程において、層間剥離やクラック、内部電極膜の途切れなどの構造欠陥の発生を安価に防止できる、ニッケル内部電極の形成に好適な積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記目的を達成するため、本発明による積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストは、ニッケル粉末と、分散剤と、有機ビヒクルを主成分とする積層セラミックコンデンサの内部電極形成に用いるニッケルペーストであって、前記分散剤がリン酸ポリエステルを含有することを特徴としている。

[0013] また、本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストにおいては、前記リン酸ポリエステルの含有量が、ニッケル粉末100質量部に対し、0.3質量部以上3質量部以下であるのが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、誘電体層との交互作用を利用することなく、かつ、半導体部品にとって好ましくない硫黄を含有せず、高価な貴金属も含まない構成で、導電ペーストの焼結開始温度を高くし、セラミックグリーンシートの焼結開始温度に近づけることにより、積層セラミックコンデンサ製造の焼成工程における層間剥離やクラック、内部電極膜の途切れなどの構造欠陥の発生を安価に防止することができる。従って、ニッケル粉末の形状や粒径を制御することなく、また使用するバインダーや溶媒にかかわらず、構造欠陥のない積層セラミックコンデンサを簡単に製造することができる積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストが得られる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストについて、詳細に説明する。

本発明者は、積層セラミックコンデンサの焼結工程において、ニッケルペーストに含有させる各種添加材料が、ニッケル内部電極層の収縮挙動に与える影響を鋭意検討した結果、ニッケルペーストにリン酸ポリエステルを含有

させると、ニッケルペーストの焼結開始温度を上昇させる効果があり、リン酸ポリエステルを含有しない従来のニッケルペーストに比べて、誘電体層と内部電極層との間に発生する応力を低減させる効果があることを見出した。

[0016] すなわち、ニッケルペーストにリン酸ポリエステルを含有させると、ニッケルペースト内のニッケル粉末表面にリン酸基が強く吸着して、リン酸基に繋がるポリエステルの長い鎖状構造がニッケル粉末同士の凝集を防止し、ニッケルペースト内においてニッケル粉末同士の凝集を抑制して、ニッケル粉末をニッケルペースト中に均一に分散させることができると考えられる。また、リン酸ポリエステルは耐熱性を有し、より高温までニッケル粉末同士の凝集を防止した状態を維持することができるため、焼成時にニッケル粉末同士の結合をより高温まで阻害し、焼結温度を上昇させていると考えられる。

[0017] そして、リン酸ポリエステルのニッケルペーストに対する焼結温度を上昇させる効果によりニッケル粉末の焼結開始温度と誘電体層の焼結開始温度の差が小さくなり、リン酸ポリエステルを含有しない従来のニッケルペーストに比べて、焼結時の誘電体層と内部電極層との間に発生する応力が小さくなり、焼結時に発生する誘電体層と内部電極層の層間剥離やクラックの発生を抑制できることを見出し、本発明を導出するに至った。

[0018] すなわち、本発明の積層セラミックコンデンサの内部電極形成用のニッケルペーストは、ニッケル粉末と、分散剤と、有機ビヒクルを主成分とし、分散剤がリン酸ポリエステルを含有している。また、リン酸ポリエステルの含有量が、ニッケル粉末100質量部に対し、0.3質量部以上3質量部以下であることが好ましい。さらに、本発明の積層セラミックコンデンサの内部電極形成用のニッケルペーストにおいては、収縮挙動をグリーンシートに、より近づけるためにグリーンシートの構成材料である誘電体粉末が添加剤として加えられていてもよい。また、粘度調整用に更に有機溶剤を加えてもよい。更に加える有機溶剤は、導電ペーストに用いられている一般的な有機溶剤を用いることができるが、有機ビヒクルに用いる有機溶剤を用いるのが好ましい。

以下、本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストにおける各構成要素について詳しく説明する。

[0019] 1. ニッケル粉末

本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストに用いるニッケル粉末としては、通常の導電性ペーストに用いる一般的なニッケル粉末を用いることができるが、レーザー回折散乱法を用いて測定された体積積算の中位径D50が0.1 μm 以上1 μm 以下であるのが好ましい。

本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストに用いるニッケル粉末の中位径D50が0.1 μm 未満であると、0.1 μm 未満の微細なニッケル粉末を多く含有することにより、ニッケルペーストの粘度が高くなりすぎてしまう場合があるので好ましくない。

一方、ニッケル粉末の中位径D50が1 μm を上回ると、薄膜化が進んだ積層電子部品において、導電層間の短絡を引き起こし易くなる場合があるので好ましくない。

[0020] また、本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストにおけるニッケル粉末のニッケルペースト100質量%に対する含有量は、30質量%以上、60質量%以下であることが好ましい。

ニッケルペースト100質量%に対するニッケル粉末の含有量が30質量%未満であると、ニッケル粉末の含有量が少なすぎて十分な導電経路を形成できない場合があるので好ましくない。

一方、ニッケルペースト100質量%に対するニッケル粉末の含有量が60質量%を上回ると、電極膜の薄層化が困難となる場合があるため好ましくない。

[0021] 2. 分散剤

本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストに用いる分散剤は、リン酸ポリエステルを含有する。上述したように、ニッケルペーストにリン酸ポリエステルを含有させると、ニッケルペースト内のニッケル粉末表面にリン酸基が強く吸着して、リン酸基に繋がるポリエステルの長い鎖状構造

がニッケル粉末同士の凝集を防止し、ニッケルペースト内にニッケル粉末を均一に分散させていると考えられる。また、リン酸ポリエステルは耐熱性を有し、より高温までニッケル粉末同士の凝集を防止した状態を維持することができるため、ニッケル粉末同士の結合を通常の焼結温度よりも高温まで阻害し、ニッケル粉末の焼結温度を上昇させていると考えられる。

また、本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストに用いる分散剤は、リン酸ポリエステルに加えて、さらに、リン酸ポリエステル以外の分散剤を含有しても良い。リン酸ポリエステルに加えて含有しうるリン酸ポリエステル以外の分散剤としては、例えば、高級脂肪酸や高分子界面活性剤等の酸系分散剤や、アミン塩基系分散剤などの塩基系分散剤など、一般に導電性ペーストに用いられている分散剤を含有させることができる。

[0022] なお、本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストにおけるリン酸ポリエステルの含有量は、ニッケル粉末100質量部に対し、0.3質量部以上3質量部以下であることが好ましい。

リン酸ポリエステルの含有量が0.3質量部未満であると、ニッケル粉末を十分拡散できない場合があり、焼成時の焼結開始温度を上昇させる効果を発揮できない場合があるので好ましくない。

一方、リン酸ポリエステルの含有量が3質量部を上回ると、焼結開始温度を上昇させる効果が飽和し、ニッケルペーストの粘度が高くなりすぎる場合があるので好ましくない。

[0023] また、本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストにおいては、リン酸ポリエステル以外の他の分散剤を含めた分散剤の含有量の総量は、ニッケルペースト100質量%に対し、0.09質量%以上5質量%以下であることが好ましい。

リン酸ポリエステル以外の他の分散剤を含めた分散剤の含有量の総量が0.09質量%未満であると、ニッケル粉末を含めたペースト構成材料を十分均一に分散できない場合があるので好ましくない。

一方、リン酸ポリエステル以外の他の分散剤を含めた分散剤の含有量の総

量が5質量%を上回ると、ニッケルペーストの粘度が高くなりすぎる場合があるので好ましくない。

[0024] 3. 有機ビヒクル

本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストに用いる有機ビヒクルとしては、導電性ペーストに用いられている一般的な有機ビヒクルを用いることができる。例えば、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、ジヒドロターピネオール、ジヒドロターピネオールアセテート、その他パラフィン系炭化水素溶剤などの溶剤に、エチルセルロースなどのセルロース類、ポリビニルブチラール、などの有機バインダーを含有させたものを用いることができる。

[0025] 4. 添加剤

本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストの収縮挙動をセラミックグリーンシートに近づけるため、添加剤を含有させても良い。本発明のニッケルペーストに用いる添加剤としては、導電ペーストに一般的に用いられているセラミック粉末を用いることができるが、グリーンシートに用いられている誘電体材料を用いることがより好ましい。グリーンシートに多く用いられている誘電体材料としては、例えば、チタン酸バリウムなどがあげられる。

[0026] 5. 収縮挙動の評価

ニッケルペーストを用いた積層体は、900℃～1000℃程度の温度で焼結を開始し、さらに温度を1300℃程度まで上げることにより、ニッケル及びセラミックグリーンシートの焼結が進み収縮していく。この焼結による収縮は、900℃～1000℃程度の比較的低温で焼結を開始し、焼結開始後は焼結が急速に進行するニッケル粉末の収縮挙動と1200℃程度の比較的高温で焼結を開始し、焼結開始後は焼結がゆっくり進行するセラミックグリーンシートの収縮挙動が合わさって生じているものである。

ここで、セラミックグリーンシートの焼結開始温度は、導電体を形成するニッケルペーストの影響を受けず、ほとんど変化しないと考えられるため、

ニッケル粉末の焼結開始温度が低く、より低温で焼結が開始されると、セラミックグリーンシートの焼結開始温度との差がより大きくなってしまうことになる。ニッケル粉末の焼結開始温度とセラミックグリーンシートの焼結開始温度の差が大きいと、より広い温度範囲で焼結による収縮反応が生じる。セラミックグリーンシートとニッケル粉末の収縮量の総量は、ニッケルペーストにおけるニッケル粉末以外の構成要素（分散剤や有機ビヒクル等）の組成による影響を大きくは受けない。このため、ニッケル粉末の焼結開始温度が高いほど、セラミックグリーンシートとニッケル粉末の収縮挙動が近くなり、構造欠陥を発生し難いといえる。

そこで、後述する実施例において、本発明の構成を備えた積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストと、本発明の構成を備えない従来用いられている積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストの夫々の評価試料の焼結開始温度を評価することにより、ニッケル粉末の収縮挙動とセラミックグリーンシートの収縮挙動の近づき度合いを評価することとした。

[0027] 6. 連続性の評価

ニッケルペーストにより印刷され形成される電極膜は、上述のように熱処理により焼結される。本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストにより、焼成処理時の誘電体層と電極膜の収縮挙動をより近づけることができるが、電極膜を形成するニッケルペーストは、ニッケル粉末の他に、有機ビヒクルや分散剤などの各種材料を含有しており、ニッケル粉末の焼結開始温度が上昇した際に、各種材料が、ニッケル粉末が焼結する際に電極膜を途切れさせるような影響を及ぼすかどうかは明確になっていない。

そこで、ニッケル粉末の焼結開始温度が上昇した本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストにおいて、焼成による電極膜形成時に各種材料などの悪影響がなく、かつ、ニッケル粉末の焼結開始温度上昇により、電極膜の途切れ箇所が効果的に抑制されていることを確認するため、後述する実施例における、本発明の構成を備えた積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストと、本発明の構成を備えない従来用いられている積層セラミック

コンデンサ用ニッケルペーストの夫々の評価試料を焼成して形成した電極膜の連続性を評価することとした。

なお、その際、誘電体層の材料がニッケルペースト内のニッケル粉末の焼結に及ぼす影響により、ニッケルペーストの比較評価が不明瞭になることを排除するため、アルミナ基板上での焼成挙動にて電極膜の連続性を比較評価することとした。

実施例

[0028] 以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明は実施例における各評価試料の結果によって何ら限定されるものではない。

[0029] 評価試料 1

(評価試料の作製)

ニッケル粉末 (D 50 平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$) 100 質量部に対し、エチルセルロース 6 質量部とターピネオール 80 質量部からなる有機ビヒクルを 86 質量部、分散剤としてリン酸ポリエステルを 0.3 質量部、添加剤としてチタン酸バリウムを 20 質量部となる比率で準備した原材料を、3 本ロールミルを用いて同時に混練し、評価試料 1 のニッケルペーストを製造した。

また、得られた評価試料 1 のニッケルペーストを、 120°C で 40 分乾燥処理し、得られた乾燥ニッケルシートを粉砕し、乾燥粉末試料を得た。作製した乾燥粉末試料 0.15 g を円柱形の金型 (底面の直径 0.5 cm) に入れ、 1000 kgf/cm^2 の圧力をかけ、収縮挙動評価用ペレットを作製した。

[0030] (収縮挙動の評価)

作製した上記収縮挙動評価用ペレットの熱収縮開始温度を TMA (thermomechanical analyzer: 熱機械分析装置) により測定した。ここで、試料装着荷重は 10.0 g 、雰囲気は 2.0% の水素ガスと窒素ガスの混合ガス雰囲気、ガス流量は 200 ml/分 、昇温速度は 5°C/分 、測定温度範囲は $25^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ とした。測定データより、評価試料 1 の焼成時の焼結開始温度を求めた。その評価結果を表 1 に示す。

[0031] (連続性の評価)

評価試料 1 のニッケルペーストをスクリーン印刷によりアルミナ基板上に焼成膜厚が $0.8 \mu\text{m}$ になるように印刷し、乾燥後、不活性雰囲気下で焼成した後の電極膜を画像解析して、電極膜印刷面積に対する、焼成後のニッケルの被覆面積の割合を求め、ニッケル有効電極面積とし評価した。

アルミナ基板上での連続性評価の場合、誘電体層と異なりアルミナ基板は収縮しないため、ニッケルの被覆面積は実際の誘電体層上よりも小さくなる。そこで、誘電体層の一般的な収縮率 (20%程度) を勘案した上で、アルミナ基板上での電極膜の途切れを生じない有効電極面積の基準値を 50% とし、本評価ではニッケル有効電極面積が 55% 以上の場合を○、50% 以上 55% 未満の場合を△、50% 未満の場合を×とした。その評価結果を表 1 に示す。

[0032] 評価試料 2

リン酸ポリエステルの含有量を 0.5 質量部にした以外は評価試料 1 のニッケルペーストと同様に製造して評価試料 2 のニッケルペーストを得、評価試料 1 のニッケルペーストと同様の方法で収縮挙動の評価及び連続性の評価を行った。それらの評価結果を表 1 に示す。

[0033] 評価試料 3

リン酸ポリエステルの含有量を 3 質量部にした以外は評価試料 1 のニッケルペーストと同様に製造して評価試料 3 のニッケルペーストを得、評価試料 1 のニッケルペーストと同様の方法で収縮挙動の評価及び連続性の評価を行った。それらの評価結果を表 1 に示す。

[0034] 評価試料 4

リン酸ポリエステルの含有量を 4 質量部にした以外は評価試料 1 のニッケルペーストと同様に製造して評価試料 4 のニッケルペーストを得、評価試料 1 のニッケルペーストと同様の方法で収縮挙動の評価及び連続性の評価を行った。それらの評価結果を表 1 に示す。

[0035] 評価試料 5

リン酸ポリエステルの含有量を0.2質量部にした以外は評価試料1のニッケルペーストと同様に製造して評価試料5のニッケルペーストを得、評価試料1のニッケルペーストと同様の方法で収縮挙動の評価及び連続性の評価を行った。それらの評価結果を表1に示す。

[0036] 評価試料6

分散剤をオレイン酸にした以外は評価試料1のニッケルペーストと同様に製造して評価試料6のニッケルペーストを得、評価試料1のニッケルペーストと同様の方法で収縮挙動の評価及び連続性の評価を行った。それらの評価結果を表1に示す。分散剤にオレイン酸を用いた本試料は従来用いられている積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストに相当する。

[0037] [表1]

	収縮挙動の評価	連続性の評価
	焼結開始温度 (°C)	
評価試料1	973	○
評価試料2	980	○
評価試料3	985	○
評価試料4	983	△
評価試料5	966	△
評価試料6	955	×

[0038] 評価試料1～3の評価試料用ニッケルペーストは、従来の製品に相当する評価試料6の評価試料用ニッケルペーストと比較して、焼結開始温度がより高温であることから、ニッケル粉末とセラミックグリーンシートの収縮挙動が近づいていることが推認できる。また、誘電体セラミックグリーンシートに評価試料1～3の評価試料用ニッケルペーストを用いた連続性の評価結果がいずれも○となった。これらのことから、リン酸ポリエステルの含有量を本発明における好ましい範囲とすることで、ニッケル粉末による導電層とセラミックグリーンシートによる誘電体層との間に層間剥離が生じたり、応力差により導電層にクラックが生じたり、内部電極膜に途切れが生じたりし難くなることが推認できる。

[0039] リン酸ポリエステルの含有量が本発明における好ましい範囲よりも多い評価試料4の評価試料用ニッケルペーストは、評価試料6の従来の製品相当の評価試料用ニッケルペーストと比較して焼結開始温度は評価試料1～3並みに高くなったものの、評価試料4の評価試料用ニッケルペーストを用いた連続性の評価結果は△であった。これは、分散剤の含有量が多すぎてニッケルペーストの粘度が高くなりすぎ、印刷時に十分均一な導体が形成されなかったためと考えられる。

[0040] リン酸ポリエステルの含有量が本発明における好ましい範囲よりも少ない評価試料5の評価試料用ニッケルペーストは、評価試料6の従来の製品相当の評価試料用ニッケルペーストと比較して、焼結開始温度が高温ではあるがそれ程高くはならなかったことから、ニッケル粉末とセラミックグリーンシートの収縮挙動がそれ程近づいてはいないことが推認できる。また、評価試料5の評価試料用ニッケルペーストを用いた連続性の評価は△となった。このため、評価試料5は、従来の製品と比較すれば層間剥離やクラックや内部電極膜の途切れなどの構造欠陥の改善効果があるものの、効果が十分とはいえず、適用可能な製品はある程度限られると考えられる。

[0041] 本評価の結果より、本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストによれば、貴金属粉末の利用などのない低コストで、誘電体層との収縮差による構造欠陥の発生を抑えることが可能となり、特に小型化し、内部電極層や誘電体層の薄層化が進む積層セラミックコンデンサの不良品の発生を低減させることが可能となるといえる。

産業上の利用可能性

[0042] 本発明の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペーストは、特に携帯電話やデジタル機器などの小型化が進む電子機器のチップ部品である、多層化が進む積層セラミックコンデンサの内部電極を形成することが求められる分野に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ニッケル粉末と、分散剤と、有機ビヒクルを主成分とする積層セラミックコンデンサの内部電極形成に用いるニッケルペーストであって、前記分散剤がリン酸ポリエステルを含有することを特徴とする積層セラミックコンデンサ用ニッケルペースト。
- [請求項2] 前記リン酸ポリエステルの含有量が、ニッケル粉末100質量部に対し、0.3質量部以上3質量部以下であることを特徴とする、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ用ニッケルペースト。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/000252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01B1/22 (2006.01) i, H01G4/30 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01B1/22, H01G4/30, C09D5/24, C09D11/52, C09J9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-158397 A (KAWATETSU MINING CO., LTD.) 03 June 2004, claims, paragraphs [0001]-[0011], [0029]-[0104], table 2, examples 13-14 & US 2003/0145680 A1, claims, paragraphs [0001]-[0012], [0033]-[0118], table 1, examples 13-14 & EP 001323485 A1 & CN 001427422 A & KR 10-2003-0053036 A	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February 2019 (25.02.2019)

Date of mailing of the international search report
12 March 2019 (12.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/000252

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-298792 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 27 October 2005, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0036]-[0056], example 8 (Family: none)	1-2
X	JP 2007-021475 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 01 February 2007, claims, paragraphs [0001]-[0009], [0036], [0054]-[0071], examples 1-3 & US 2007/0012899 A1, claims, paragraphs [0001]-[0012], [0036], [0051]-[0066], examples 1-3 & CN 001896082 A & KR 10-2007-0009131 A	1-2
X	JP 2006-004905 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 05 January 2006, claims, paragraphs [0001]-[0018], [0028], [0041], [0045]-[0111], tables 9-10, sample no. 26-27, 37-39 (Family: none)	1-2
X	JP 1-205410 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 17 August 1989, claims, table 1, examples 2-7 (Family: none)	1-2
X	JP 2014-111800 A (NIHON HANDA CO., LTD.) 19 June 2014, claims, paragraph [0127], examples 1-36 (Family: none)	1-2
X	JP 6-172017 A (UNITIKA LTD.) 21 June 1994, claims, paragraph [0010], examples 1-3 (Family: none)	1-2
A	JP 2017-182932 A (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 05 October 2017, claims, paragraphs [0001]-[0014] (Family: none)	1-2
A	JP 2004-263205 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 24 September 2004, claims, paragraphs [0001]-[0014] (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B1/22(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01B1/22, H01G4/30, C09D5/24, C09D11/52, C09J9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-158397 A（川鉄鉱業株式会社）2004.06.03, 【特許請求の範囲】、【0001】-【0011】、【0029】-【0104】、【表2】、実施例13-14 & US 2003/0145680 A1, Claims, [0001]-[0012], [0033]-[0118], TABLE 1, Examples 13-14 & EP 001323485 A1 & CN 001427422 A & KR 10-2003-0053036 A	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.02.2019

国際調査報告の発送日

12.03.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

南 宏樹

4 V

6288

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-298792 A (積水化学工業株式会社) 2005. 10. 27, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0007】、【0036】－【0056】、実施例8 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 2007-021475 A (三星電機株式会社) 2007. 02. 01, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0009】、【0036】、【0054】－【0071】、実施例1－3 & US 2007/0012899 A1, Claims, [0001]-[0012], [0036], [0051]-[0066], Examples 1-3 & CN 001896082 A & KR 10-2007-0009131 A	1-2
X	JP 2006-004905 A (株式会社村田製作所) 2006. 01. 05, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0018】、【0028】、【0041】、【0045】－【0111】、【表9】－【表10】、試料番号26－27、37－39 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 1-205410 A (日本ケミコン株式会社) 1989. 08. 17, 特許請求の範囲、第1表、実施例2－7 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2014-111800 A (ニホンハンド株式会社) 2014. 06. 19, 【特許請求の範囲】、【0127】、実施例1－36 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 6-172017 A (ユニチカ株式会社) 1994. 06. 21, 【特許請求の範囲】、【0010】、実施例1－3 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2017-182932 A (J X T G エネルギー株式会社) 2017. 10. 05, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0014】 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2004-263205 A (東邦チタニウム株式会社) 2004. 09. 24, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0014】 (ファミリーなし)	1-2