

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 3 日 (03.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/104148 A1

(51) 国際特許分類: **H01G 4/12**, 4/232, 4/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002173

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 14 日 (14.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-128224 2004 年 4 月 23 日 (23.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).

神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 宮▼崎▲主税, 外(MIYAZAKI, Chikara et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町 1 丁目 5 番 4 号 大同生命ビル 6 階 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(72) 発明者; および

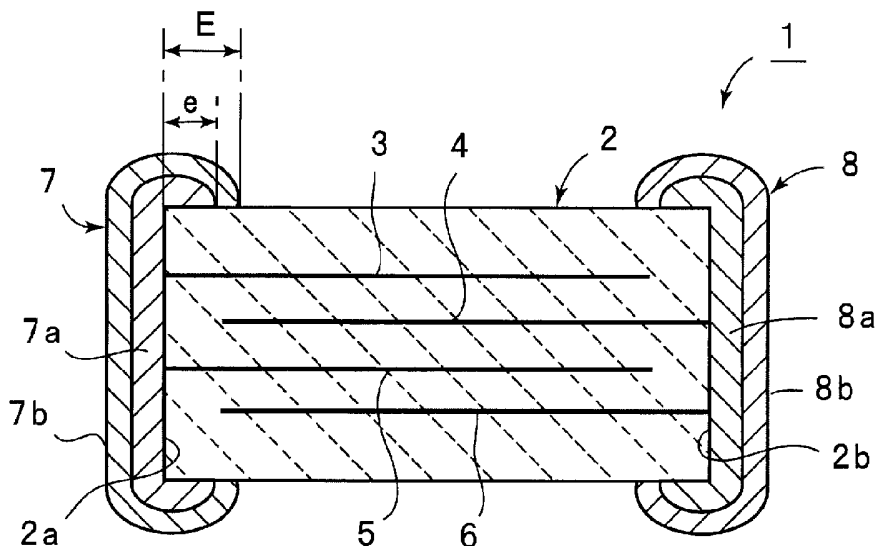
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇熊 裕司 (UKUMA, Yuji) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

/ 続葉有 /

(54) Title: ELECTRONIC COMPONENT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 電子部品及びその製造方法



(57) Abstract: An electronic component is provided with an external electrode having a structure wherein a second sintered electrode layer is stacked on a first sintered electrode layer. The first and the second sintered electrode layers are finely sintered, and an appearance failure and an electrical connection reliability failure are not easily generated in the electronic component. The external electrodes (7,8) are provided with the first sintered electrode layers (7a, 8a) and the second sintered electrode layers (7b, 8b). The first sintered electrode layers (7a, 8a) contain a first borosilicate glass containing an alkaline metal, and the first borosilicate glass contains a silicon of 85-95wt% and an alkaline metal of 0.5-1.5wt%, when all the elements other than boron is 100wt%. The second sintered electrode layers (7b, 8b) contain a second borosilicate glass containing an alkaline metal, and the second borosilicate glass contains a silicon of 65-80wt% and an alkaline metal of 3.5-8.0wt%, when all the elements other than boron is 100wt%.

/ 続葉有 /

WO 2005/104148 A1



BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 第1の焼結電極層上に第2の焼結電極層が積層されている構造を有する外部電極を備えた電子部品であって、第1、第2の焼結電極層が緻密に焼結されており、かつ外観不良及び電氣的接続の信頼性が生じ難い電子部品を提供する。外部電極7、8が、第1の焼結電極層7a、8aと、第2の焼結電極層7b、8bとを有し、第1の焼結電極層7a、8aが、アルカリ金属含有第1のホウケイ酸系ガラスを含み、第1のホウケイ酸系ガラスでは、ホウ素以外の全ての元素を100重量%としたときに、ケイ素が85~95重量%、アルカリ金属が0.5~1.5重量%含まれており、第2の焼結電極層7b、8bは、アルカリ金属含有第2のホウケイ酸系ガラスを含み、該第2のホウケイ酸系ガラスには、ホウ素以外の全ての元素を100重量%としたとき、ケイ素が65~80重量%、アルカリ金属が3.5~8.0重量%含まれている電子部品。

明 細 書

電子部品及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、電子部品本体の外表面に外部電極が形成されている電子部品及びその製造方法に関し、より詳細には、外部電極が複数の焼結電極層を積層した構造を有する電子部品及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来、積層セラミックコンデンサなどの電子部品の製造に際しては、電子部品本体を作製した後に、該電子部品本体の外表面に外部電極が形成されている。この種の外部電極としては、導電ペーストの焼付けにより形成された焼結電極層の表面に、Snメッキ膜などを形成したものが多用されていた。
- [0003] 他方、近年、鉛フリー実装を果たすために、半田に代えて、導電性接着剤により電子部品をプリント回路基板などに実装する方法が注目されている。導電性接着剤により電子部品をプリント回路基板などに実装する場合には、外部電極が導電性接着剤により接合されることになる。この場合、外部電極表面がSnメッキ膜などにより形成されていると、導電性接着剤の熱処理による硬化に際し、外部電極表面が酸化しがちであった。その結果、接触抵抗が増大したり、電氣的接続の信頼性が低下したりするという問題があった。
- [0004] そこで、下記の特許文献1には、Snメッキ膜に代えて、複数の焼結電極層を積層してなる外部電極を用いた電子部品が開示されている。すなわち、特許文献1に記載の積層セラミック電子部品では、NiまたはNi合金からなる内部電極を有する積層セラミック素体の両端面に、CuまたはCu合金を主成分とする第1の焼結電極層と、AgまたはAg合金を主成分とする第2の焼結電極層を積層してなる外部電極が形成されている。ここでは、まず、CuまたはCu合金とガラスフリットとを含む第1の導電ペーストを塗布し、その上にAgまたはAg-Pd合金を主成分とする金属粉末にガラスフリットを加えてなる第2の導電ペーストを塗布し、しかる後第1、第2の導電ペーストを同時に700℃で焼付けることにより、上記外部電極が形成されている。

特許文献1:特開2002-158137号公報

発明の開示

[0005] 特許文献1に記載の製造方法では、外部電極が上記第1, 第2の焼結電極層を積層した構造を有するため、特に、外側の第2の焼結電極層がAgまたはAg合金を主成分とするため酸化し難く、従って導電性接着剤による実装に適している。

[0006] しかしながら、第1の焼結電極層の主成分であるCuまたはCu合金の焼結温度は、第2の焼結電極層の主成分金属であるAgまたはAg合金に比べて相対的に高い。従って、第1, 第2の焼結電極層を同時焼成により形成する場合、主成分金属の焼結温度が上記のように異なるため、焼結温度や雰囲気制御が実際には非常に困難であった。そのため、同時焼成により外部電極を形成した場合、一方の焼結電極層の緻密性が十分でなく、信頼性が低下しがちであるという問題があった。

[0007] 本発明の目的は、上述した従来技術の欠点を解消し、第1, 第2の焼結電極層を積層してなる外部電極を有する電子部品であって、第1, 第2の焼結電極層の緻密性が十分であり、かつ信頼性に優れた電子部品及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、外部電極表面が酸化し難く、導電性接着剤による実装に適した電子部品及びその製造方法を提供することにある。

[0008] 本発明に係る電子部品は、電子部品本体と、電子部品本体の表面に形成された外部電極とを備え、前記外部電極が第1の焼結電極層と、第1の焼結電極層上に積層されており、かつ第1の焼結電極層とは異なる金属を主成分とする第2の焼結電極層を有する電子部品であって、前記第1の焼結電極層は、アルカリ金属を含む第1のホウケイ酸系ガラスを含有し、前記第1のホウケイ酸系ガラスには、波長分散型X線マイクロアナライザにより分析された値で、ホウ素以外のすべての元素の含有割合を100重量%としたとき、ケイ素が85〜95重量%、アルカリ金属が0.5〜1.5重量%含まれており、前記第2の焼結電極層は、アルカリ金属を含む第2のホウケイ酸系ガラスを含有し、前記第2のホウケイ酸系ガラスには、波長分散型X線マイクロアナライザにより分析された値で、ホウ素以外のすべての元素の含有割合を100重量%としたとき、ケイ素が65〜80重量%、アルカリ金属が3.5〜8.0重量%含まれていることを特徴

とする。

- [0009] 本発明に係る電子部品のある特定の局面では、前記第1のホウケイ酸系ガラスが含有するアルカリ金属がカリウムであり、前記第2のホウケイ酸系ガラス含有しているアルカリ金属がナトリウムである。

本発明に係る電子部品のさらに他の特定の局面では、前記第2の焼結電極層は、貴金属を主成分とする。上記貴金属としては、好ましくは、銀-パラジウムが用いられる。

- [0010] 本発明に係る電子部品のさらに別の特定の局面では、前記電子部品本体は内部電極を有し、前記第1の焼結電極層は、前記内部電極と合金化する金属を主成分とする。本発明の電子部品のより限定的な局面では、前記内部電極はニッケルを主成分とし、前記内部電極と合金化する金属が銅である。

- [0011] 本発明に係る電子部品のさらに別の特定の局面では、前記電子部品の外部電極は、実装基板の電極パターンに対して、樹脂に金属フィラーを分散させてなる導電性接着剤により接続される外部電極である。

- [0012] 本発明に係る電子部品の製造方法は、電子部品本体と、電子部品本体の表面に形成された外部電極とを備え、前記外部電極が第1の焼結電極層と、第1の焼結電極層上に積層されており、かつ第1の焼結電極層とは異なる金属を主成分とする第2の焼結電極層を有する電子部品であって、電子部品本体表面に、主成分金属としての第1の金属と、第1の軟化温度を有するアルカリ金属を含む第1のホウケイ酸系ガラスとを含有する第1の導電ペーストを塗布して、前記第1の軟化温度よりも高い第1の焼結温度で焼結させて第1の焼結電極層を形成する工程と、第1の焼結電極層の表面に、前記第1の金属とは異なる第2の金属と、前記第1の軟化温度よりも低い第2の軟化温度を有するアルカリ金属を含む第2のホウケイ酸系ガラスとを含有する第2の導電ペーストを塗布し、前記第1の軟化温度よりも低く、かつ前記第2の軟化温度よりも高い第2の焼結温度で焼結させて第2の焼結電極層を形成する工程とを含むことを特徴とする。

- [0013] 本発明に係る電子部品の製造方法のある特定の局面では、前記第2の金属が、第2のホウケイ酸系ガラスによって前記第2の金属の熔融温度よりも低い前記第2の焼

結温度で焼結され、該第2の焼結温度が、前記第1の軟化温度よりも50℃以上低くされている。

[0014] 本発明に係る電子部品の製造方法の他の特定の局面では、前記第1の金属が前記第1のホウケイ酸系ガラスによって前記第1の金属の熔融温度よりも低い第1の焼結温度で焼結され、前記第2の金属が第2のホウケイ酸系ガラスによって前記第2の金属の熔融温度よりも低い第2の焼結温度で焼結され、第1の金属の熔融温度に対する第1の焼結温度の温度低下幅に比べて、第2の金属の熔融温度に対する第2の焼結温度の温度低下幅の方が大きくされている。

[0015] 本発明に係る電子部品の製造方法のさらに別の特定の局面では、前記第1のホウケイ酸系ガラスが含有しているアルカリ金属がカリウムであり、前記第2のホウケイ酸系ガラスが含有しているアルカリ金属がナトリウムである。

本発明に係る電子部品の製造方法のさらに別の特定の局面では、前記第2の金属は、貴金属である。上記貴金属としては、好ましくは、銀-パラジウムが用いられる。

[0016] 本発明に係る電子部品の製造方法のさらに他の特定の局面では、前記電子部品本体は内部電極を有し、前記第1の金属が、前記内部電極と合金化する金属である。

本発明に係る電子部品の製造方法のさらに別の特定の局面では、前記内部電極はニッケルを主成分とし、前記内部電極と合金化する金属は銅である。

[0017] 本発明に係る電子部品では、電子部品本体の表面に第1、第2の焼結電極層が積層されてなる外部電極が形成されている。そして、上記第1の焼結電極層は、第1の金属と、アルカリ金属を含む第1のホウケイ酸系ガラスとを含有しており、この第1のホウケイ酸系ガラスが、波長分散型X線マイクロアナライザにより分析された値で、ホウ素以外の全ての元素を100重量%とした場合、ケイ素が85〜95重量%、及びアルカリ金属が0.5〜1.5重量%の割合で含まれている組成を有する。他方、第2の焼結電極層は、第1の金属とは異なる第2の金属と、アルカリ金属を含む第2のホウケイ酸系ガラスとを含有しており、第2のホウケイ酸系ガラスには、波長分散型X線マイクロアナライザにより分析された値で、ホウ素以外の全ての元素の含有割合を100重量%としたときに、ケイ素が65〜80重量%、アルカリ金属が3.5〜8.0重量%含まれ

ている組成を有する。

[0018] 従って、第2の焼結電極層に含有されている第2のホウケイ酸系ガラスの第2の軟化点が、第1の焼結電極層に含まれている第1のホウケイ酸系ガラスの第1の軟化点よりも低くなる。よって、第1の焼結電極層及び第2の焼結電極層をこの順序で別々に焼結した場合、第2の焼結電極層を得る際の第2の焼結温度を相対的に低くすることができ、それによって第2の焼結電極層を得るに際しての焼結に際し、第1の焼結電極層に含まれている第1のホウケイ酸系ガラスが軟化しない。従って、第1の焼結電極層を第1の焼結電極層を得るのに十分な条件で焼結し、緻密な第1の焼結電極層を形成した後に、上記第2の焼結電極層を形成したとしても、第1の焼結電極層中の第1のホウケイ酸系ガラスが軟化しないために、緻密な第1、第2の焼結電極層を有する外部電極を形成することができる。

[0019] よって、本発明によれば、第1、第2の焼結電極層を積層してなる外部電極の信頼性を効果的に高めることが可能となる。

第1のホウケイ酸系ガラスに含有されているアルカリ金属がカリウムであり、第2のホウケイ酸系ガラスに含有されているアルカリ金属がナトリウムである場合には、ナトリウムが含有されている第2のホウケイ酸系ガラスの第2の軟化点が第1のホウケイ酸系ガラスの第1の軟化点よりも確実に低くされる。

[0020] 第2の焼結電極層が、貴金属を主成分とする場合、AgやAg合金などの貴金属は酸化され難いため、外部電極表面の酸化が生じ難い。従って、導電性接着剤による実装に適した電子部品を提供することができる。特に、上記貴金属として、銀-パラジウム合金を用いた場合には、導電性に優れ、かつ耐酸化性に優れた外部電極を形成することができる。

[0021] 電子部品本体が内部電極を有し、第1の焼結電極層が内部電極と合金化する金属を主成分とする場合には、第1の焼結電極層と内部電極との電氣的接続の信頼性の向上及び接合強度の改善を図ることができる。

[0022] 内部電極がニッケルを主成分とし、内部電極と合金化する金属が銅である場合には、ニッケルと銅との合金化により、第1の焼結電極層と内部電極との電氣的接続の信頼性の向上及び接合強度の改善を図ることができる。

- [0023] 電子部品の外部電極が、実装基板の電極パターンに対して樹脂に金属フィラーを分散させてなる導電性接着剤で接続されるものである場合には、外部電極が外側に上記第2の焼結電極層を有するため、Snメッキ膜などと異なり、耐酸化性に優れている。従って、導電性接着剤により外部電極を電極パターンに確実に接続することができる。
- [0024] 本発明に係る電子部品の製造方法では、第1の金属と、第1の軟化温度を有する第1のホウケイ酸系ガラスとを含有する第1の導電ペーストを塗布して、第1の軟化温度よりも高い第1の焼結温度で焼結させて第1の焼結電極層を形成し、次に、第1の焼結電極層表面に、第2の金属を主成分と、第1の軟化温度よりも低い第2の軟化温度を有する第2のホウケイ酸系ガラスとを含有する第2の導電ペーストを塗布し、第1の軟化温度よりも低く、かつ第2の軟化温度よりも高い第2の焼結温度で焼結して第2の焼結電極層を形成する。従って、第1、第2の焼結電極層を同時焼成する場合に比べて、温度制御や雰囲気制御が容易である。しかも、第1の焼結電極層及び第2の焼結電極層のそれぞれの緻密性も高められる。
- [0025] すなわち、前述した特許文献1に記載の製造方法では、第1、第2の焼結電極層は同時焼成により得られていたため、実際には、焼結に際しての温度制御や雰囲気制御が困難であり、第1、第2の焼結電極層の双方を緻密とすることは困難であった。
- [0026] これに対して、本発明に係る製造方法では、第1の焼結電極層及び第2の焼結電極層が異なる工程で焼結されるため、各焼結工程の雰囲気制御を独立して行うことにより緻密な第1の焼結電極層及び第2の焼結電極層を形成することができる。
- [0027] のみならず、本発明に係る製造方法では、第2の焼結電極層を形成する際の第2の焼結温度は第1の軟化温度よりも低く、かつ第2の軟化温度よりも高くされている。従って、第2の焼結電極層を形成する工程において、先に焼結されていた第1の焼結電極層中の第1のホウケイ酸系ガラスが軟化しない。よって、第2の焼結電極層を形成した後において、第1の焼結電極層中のガラス成分の変形による不良等が生じ難いので、より一層信頼性に優れた電子部品を確実に提供することが可能となる。
- [0028] 第2の金属が、第2のホウケイ酸系ガラスにより、第2の金属の熔融温度よりも低い第2の焼結温度で焼結され、第2の焼結温度が第1の軟化温度よりも50℃以上低い場

合には、本発明に従って、外部電極の不良がより一層生じ難い電子部品を提供することができる。

[0029] 第1の金属が第1のホウケイ酸系ガラスにより第1の金属の熔融温度よりも低い焼結温度で焼結され、第2の金属が第2のホウケイ酸系ガラスにより第2の金属の溶解温度よりも低い第2の焼結温度で焼結され、第1の金属の熔融温度に対する第1の焼結温度の温度低下幅に比べて、第2の金属の熔融温度に対する第2の焼結温度の温度低下幅が大きくされている場合には、第2の焼結電極層を得る工程において第1の焼結電極層の第1のホウケイ酸系ガラスの変形等がより一層生じ難く、かつ第1、第2の焼結電極層の緻密性をより一層効果的に高めることができる。

[0030] 第1のホウケイ酸系ガラスが含有するアルカリ金属がカリウムであり、第2のホウケイ酸系ガラスが含有するアルカリ金属がナトリウムである場合には、アルカリ金属の差によっても、第2のホウケイ酸系ガラスの第2の軟化温度が低められる。

[0031] 第2の金属が貴金属である場合には、第2の焼結電極層表面が酸化し難いため、導電性接着剤での実装に適した電子部品を本発明に従って提供することができ、上記金属として銀-パラジウムが用いられている場合には、外部電極の導電性及び耐酸化性をより一層高めることができる。

[0032] 電子部品本体が内部電極を有し、上記第1の金属が内部電極と合金化する金属により形成されている場合には、外部電極と内部電極との電氣的接続の信頼性を高めることができ、かつ両者の機械的接合強度の改善を図ることができる。特に、内部電極がニッケルを主成分とする場合、内部電極と合金化する金属として銅を用いた場合、ニッケルと銅が確実に合金化し、内部電極と外部電極との電氣的接続の信頼性を効果的に高めることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]図1は、本発明の一実施形態で製造される電子部品としての積層セラミックコンデンサを示す正面断面図である。

[図2]図2は、第2の焼結電極層の焼付けに際し、第1の焼結電極層中の第1のホウケイ酸系ガラスが軟化した場合の問題点を示す部分切欠正面断面図である。

符号の説明

[0034] 1…積層セラミックコンデンサ(電子部品)

2…セラミック焼結体

2a, 2b…第1, 第2の端面

3〜6…内部電極

7, 8…外部電極

7a, 8a…第1の焼結電極層

7b, 8b…第2の焼結電極層

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、図面を参照しつつ本発明の具体的な実施形態を説明することにより、本発明を明らかにする。

図1は、本発明の一実施形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサを示す正面断面図である。積層セラミックコンデンサ1は、セラミック焼結体2を有する。セラミック焼結体2は、チタン酸バリウム系セラミックスのような適宜の誘電体セラミックスにより構成される。

[0036] セラミック焼結体2の内部には、内部電極3〜6がセラミック層を介して対向するように配置されている。内部電極3, 5が、セラミック焼結体2の第1の端面2aに引き出されており、内部電極4, 6が、第1の端面2aとは反対側の第2の端面2bに引き出されている。

[0037] 本実施形態では、内部電極3〜6は、Niを主成分とする導電ペーストをセラミック焼結体2の焼成に際して焼付けることにより形成されている。従って、内部電極3〜6は、Niを主成分とする。

[0038] 端面2a, 2bを覆うように外部電極7, 8が形成されている。外部電極7, 8は、第1の焼結電極層7a, 8aと、第1の焼結電極層上に形成された第2の焼結電極層7b, 8bとを有する。本実施形態では、第1の焼結電極層7a, 8aは、主成分金属としてのCu粉末と、第1のホウケイ酸系ガラスとを含む導電ペーストを第1の焼結温度で焼付けることにより形成されている。

[0039] 第1のホウケイ酸系ガラスは、アルカリ金属を含み、波長分散型X線マイクロアナライザにより分析された場合、ホウ素以外の元素の含有割合を100重量%としたときに

、ケイ素が85～95重量%、アルカリ金属が0.5～1.5重量%含まれている組成を有する。

[0040] 他方、第2の焼結電極層7b, 8bは、本実施形態では、主成分金属としてのAg-Pd合金粉末と、第2のホウケイ酸系ガラスとを含む導電ペーストを第2の焼結温度で焼付けることにより形成されている。

第2のホウケイ酸系ガラスは、アルカリ金属を含み、波長分散型X線マイクロアナライザで分析された場合、ホウ素以外の全ての元素の含有割合を100重量%としたときに、ケイ素が65～80重量%、アルカリ金属が3.5～8.0重量%含まれている組成を有する。

[0041] 上記Cuの融点は1083℃であり、本実施形態で用いられているAg-Pdの融点は約960～1050℃である。他方、第1のホウケイ酸系ガラスに比べて、第2のホウケイ酸系ガラスでは、アルカリ金属の含有割合が相対的に高いため、第2のホウケイ酸系ガラスの軟化点である第2の軟化点、第1のホウケイ酸系ガラスの軟化点である第1の軟化点よりも低くされている。すなわち、第1のホウケイ酸系ガラスの第1の軟化点は約760～810の温度であり、第2のホウケイ酸系ガラスの第2の軟化点は580～630の範囲にある。

[0042] よって、本実施形態の積層セラミックコンデンサ1を得るにあたっては、上記第1の焼結温度は約860～910の温度とされて、第1の焼結電極層7a, 8aが形成され、第2の焼結温度は680℃～730℃、すなわち第1の焼結温度よりも低い温度とされて第2の焼結電極層7b, 8bが形成される。

[0043] 上記のように、第1の焼結温度は860～910℃の範囲にあり、従って、Cuは、第1の軟化点を有する第1のホウケイ酸系ガラスにより、Cuの融点よりも低く、第1の軟化点より高い温度で焼結され、緻密な第1の焼結電極層7a, 8aが形成される。そして、第2の焼結電極層7b, 8bを形成するに際しての第2の焼結温度は680～730℃の範囲とされているため、第2の焼結電極層7b, 8bを形成するに際し、第1の焼結電極層7a, 8a中の第1のホウケイ酸系ガラスは軟化しない。従って、第1の焼結電極層7a, 8aを構成している第1のホウケイ酸系ガラスの軟化を招くことなく、第2の焼結電極層7b, 8bを形成することができる。しかも、第2のホウケイ酸系ガラスの第2の軟化点

が580〜630の温度であるため、Ag-Pdはその融点より低く、第2の軟化点より高い温度で緻密に焼結され得る。

- [0044] 第2の軟化温度の第2のホウケイ酸系ガラスによって第2の金属の溶融温度よりも低い第2の焼結温度で第2の金属を焼結させ、第2の焼結温度が、第1の軟化温度よりも50℃以上低い場合には、第2の焼結電極層の形成に際し、第1の焼結電極層中の第1のホウケイ酸系ガラスの軟化を確実に防止することができ、好ましい。
- [0045] 上記本実施形態の製造方法では、Cuの溶融温度に対する第1の焼結電極層の第1の焼結温度の温度低下幅は173〜223℃であり、該温度低下幅に比べて第2の焼結電極層に含まれているAg-Pd合金の溶融温度に対する第2の焼結電極層7b, 8bの第2の焼結温度の温度低下幅230〜280℃の方が大きくされているので、第2の焼結電極層を緻密にすることが可能とされている。
- [0046] なお、第2の焼結温度が第1のホウケイ酸系ガラスの第1の軟化点よりも低い場合には、第2の焼結電極層7b, 8bの形成に際し第1のホウケイ酸系ガラスが軟化し、図2に示す防出部17cなどが生じる。図2は、第2の本発明の範囲外の条件で第1, 第2の焼結電極層を形成された際の問題点を説明するための部分切欠正面断面図である。図2に示すように、セラミック焼結体2の外表面に第1, 第2の焼結電極層17a, 17bが形成されているが、ここでは、膨出部17cが生じている。膨出部17cは、第1のホウケイ酸系ガラスが第2の焼結電極層17bの形成に際し軟化し、膨らんだ部分である。そのため、外部電極17の外観不良が生じたり、第1, 第2の焼結電極層17a, 17b間の電氣的接続の信頼性が損なわれたりする。
- [0047] これに対して、本実施形態の積層セラミックコンデンサ1の製造方法では、前記第1, 第2の焼結電極層をそれぞれ、第1, 第2の焼結温度で順次形成されるため、上記のように第1, 第2の焼結電極層7a, 8a, 7b, 8bが緻密に焼結され、信頼性に優れた積層セラミックコンデンサ1を提供することができる。これを具体的な実験例につき説明する。
- [0048] セラミック焼結体2として、チタン酸バリウム系セラミックスからなり、長さ1.0×幅0.5×厚み0.5mmのセラミック焼結体を用意した。なお、内部電極積層数は約50枚とし、内部電極はNiにより形成した。

上記セラミック焼結体2の端面2a, 2bを覆うように第1の焼結電極層7a, 8aを、Cu含有導電ペーストを塗布し、焼付けることにより形成した。Cu含有導電ペーストとしては、Cu粉末100重量部に対し、第1のホウケイ酸系ガラスを15重量部含み、さらに溶剤が添加されて固形比が20体積%とされたものを用いた。第1のホウケイ酸系ガラスとしては、焼結後に波長分散型X線マイクロアナライザにより分析した場合に、ホウ素以外の全ての元素の含有割合を100重量%としたときに、ケイ素が90重量%、アルカリ金属としてカリウムが1.0重量%含まれている組成のものを用いた。この第1のホウケイ酸系ガラスのガラス軟化点は750°Cである。

- [0049] 上記組成のCu導電ペーストを、端面2a, 2b上における乾燥後の膜厚が25 μ mとなるように塗布し、さらに図1の電極かぶり寸法eが50 μ mとなるように塗布した。しかる後、酸素濃度0〜5ppmの雰囲気中で最高温度が850°Cとなるように、最高温度に10分間維持することにより焼付け、第1の焼結電極層7a, 8aを形成した。
- [0050] 次に、第2の焼結電極層7b, 8bを形成するために、Ag-Pd粉末含有導電ペーストを用意した。この導電ペーストでは、AgとPdとの比が重量比で0.85:0.15の割合とされているAg-Pd合金からなる粉末と、第2のホウケイ酸系ガラスと、溶剤とを含む導電ペーストを用意した。ここで、Ag-Pd合金粉末100重量部に対し、上記第2のホウケイ酸系ガラスの配合割合は15重量部とした。また、導電ペーストにおける固形分量は20体積%とした。
- [0051] 上記第2のホウケイ酸系ガラスとしては、第2の軟化点が800°C、750°C及び600°Cの3種類のホウケイ酸系ガラスを用意した。上記の3種の第2のホウケイ酸系ガラスを焼付けた後に波長分散型X線マイクロアナライザにより分析した場合、それぞれ下記の組成を有していた。
- [0052] (a) 軟化点800°Cの第2のホウケイ酸系ガラス…ホウ素以外の全ての元素の含有割合を100重量%としたとき、ケイ素が90重量%、アルカリ金属としてのナトリウムが1.0重量%。
- (b) 軟化点が750°Cの第2のホウケイ酸系ガラス…ホウ素以外の全ての元素の含有割合を100重量%としたとき、ケイ素が85重量%、ナトリウムが2.5重量%。
- [0053] (c) 軟化点600°Cの第2のホウケイ酸系ガラス…ホウ素以外の全ての元素の含有割

合を100重量%としたとき、ケイ素が75重量%、ナトリウムが5.0重量%。

[0054] また、Ag-Pd含有導電ペーストを第1の焼結電極層7a, 8a上に塗布するに際しては、端面2a, 2b上の位置において乾燥後の膜厚が30 μ mとなるようにし、図1の電極かぶり寸法Eが250 μ mとなるように導電ペーストを塗布した。

[0055] 焼付けに際しては、酸素濃度0〜5ppmの雰囲気で、最高温度が600℃、700℃、800℃、または900℃となるようにして、最高温度にそれぞれ10分間維持するようにして焼付けを行った。

上記のようにして3種類の第2のホウケイ酸系ガラスを用い、焼結温度を種々変更し、第2の焼結電極層7b, 8bを形成した。得られた各積層セラミックコンデンサの外観不良及び信頼性を以下の要領で評価した。

[0056] (1)外観不良…倍率3.5倍の実体顕微鏡で外部電極を観察し、表面にブリスタと称されているふくれが生じているか否か、あるいは外部電極の部分的な剥がれが存在するか否かなどを観察し、100個の積層セラミックコンデンサ中の外観不良が生じていた積層セラミックコンデンサの数を求めた。結果を下記の表1に示す。

[0057] (2)信頼性評価

得られた積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗logIRは約11である。各積層セラミックコンデンサ50個について、70℃及び相対湿度95%の雰囲気下で1Wの電力を印加し、500時間維持し、耐湿負荷試験を行った。この耐湿負試験後に絶縁抵抗を測定し、logIRを求め、logIRが6を下回ったものを信頼性不良とした。下記の表1に50個の積層セラミックコンデンサ中の信頼性不良となった積層セラミックコンデンサの数を示す。

[0058] [表1]

1層目 ガラス軟化点	750℃									
2層目 ガラス軟化点	800℃			750℃			600℃			
2層目 焼付温度 (℃)	900	800	700	900	800	700	900	800	700	600
外観不良 (個)	70	40	0	100	40	0	100	30	0	0
信頼性不良 (個)	0	6	40	0	3	20	0	0	0	7

[0059] 表1から明らかなように、第2の焼結電極層7b, 8bの焼付けに際しての温度すなわち第2の焼結温度が第1の焼結電極層7a, 8aに用いた第1のホウケイ酸系ガラスの軟化点よりも高い場合には外観不良が生じた。また、第2の焼結温度が第2のホウケイ酸系ガラスの第2の軟化点よりも低い場合には、信頼性不良が生じた。

[0060] これに対して、第1の焼結電極層7a, 8aに用いられている第1のホウケイ酸系ガラスの軟化点が、第2の焼結電極層に用いられている第2のホウケイ酸系ガラスの軟化点よりも高く、第2の焼結温度が第1のホウケイ酸系ガラスの軟化点よりも低く、第2のホウケイ酸系ガラスの軟化点よりも高い場合には、外観不良及び信頼性不良を生じなかったことがわかる。

[0061] なお、上記実施形態では、内部電極3〜6がNiを用いて形成されており、第1の焼結電極層7a, 8aが主成分金属としてCuを含んでいた。NiとCuとは容易に合金化するため、内部電極3〜6と外部電極7, 8の焼結電極層7a, 8aの電氣的接続の信頼性及び接合強度を高めることができる。

[0062] なお、本実施形態では、第1の焼結電極層7a, 8aの主成分金属としてCuが用いられているが、Niと合金化する金属であれば、Cu以外の様々な金属を用いることができる。

[0063] また、内部電極はNi以外の金属を用いて構成されてもよく、その場合には、内部電極を構成する金属と合金化する適宜の金属を第1の焼結電極層の主成分金属として用いればよい。

また、上記実施形態では、第2の焼結電極層7b, 8bは、Ag-Pd合金により構成されていたが、Agなどの他の貴金属を主成分としてもよい。第2の焼結電極層7b, 8bが貴金属を主成分とする場合、表面が酸化され難いため、導電性接着剤により実装される電子部品に好適に用いることができる。すなわち、樹脂に金属フィラーを充填してなる導電性接着剤を用いて実装した場合、導電性接着剤は通常熱処理により硬化される。この場合の加熱により、貴金属を主成分とする第2の焼結電極層7b, 8bが酸化し難いため、導電性接着剤を用いた実装構造の信頼性を高めることができる。

[0064] なお、上記実施形態では、第1のホウケイ酸系ガラスが含有しているアルカリ金属がカリウムであり、第2のホウケイ酸系ガラスが含有しているアルカリ金属がナトリウムとさ

れていた。この場合、ナトリウムを含む第2のホウケイ酸系ガラスは、カリウムを含む第1のホウケイ酸系ガラスに比べて軟化点が低くなるため、本発明に従って第2のホウケイ酸系ガラスを含む第2の焼結電極層の焼付けに際しての第2の焼結温度を確実に低くすることができる。もっとも、第1、第2のホウケイ酸系ガラスに含まれるアルカリ金属は、上記カリウムとナトリウムの組み合わせに限定されるものではない。

[0065] さらに、上記実施形態では、内部電極を有する積層セラミックコンデンサ1につき説明したが、本発明は内部電極を有する積層セラミックコンデンサ以外の他の積層セラミック電子部品にも適用することができ得る。さらに本発明に係る電子部品は、内部電極を有しない電子部品であってもよい。すなわち、内部電極を有しない電子部品本体、例えば抵抗チップの外表面に複数の外部電極が形成されている抵抗体のような様々な電子部品に本発明を適用することができる。

請求の範囲

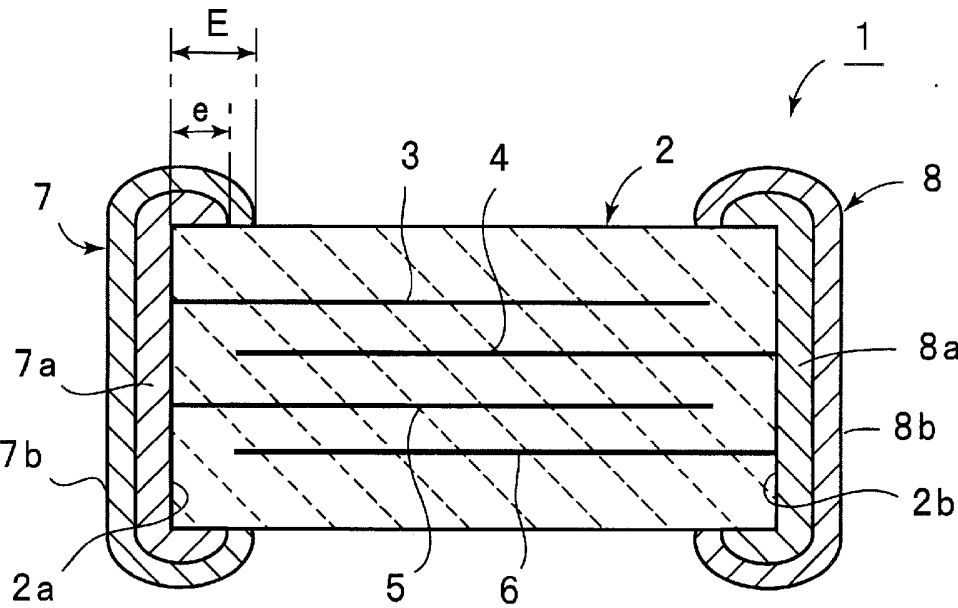
- [1] 電子部品本体と、電子部品本体の表面に形成された外部電極とを備え、前記外部電極が第1の焼結電極層と、第1の焼結電極層上に積層されており、かつ第1の焼結電極層とは異なる金属を主成分とする第2の焼結電極層を有する電子部品であって、
- 前記第1の焼結電極層は、アルカリ金属を含む第1のホウケイ酸系ガラスを含有し、前記第1のホウケイ酸系ガラスには、波長分散型X線マイクロアナライザにより分析された値で、
- ホウ素以外のすべての元素の含有割合を100重量%としたとき、ケイ素が85〜95重量%、アルカリ金属が0.5〜1.5重量%含まれており、
- 前記第2の焼結電極層は、アルカリ金属を含む第2のホウケイ酸系ガラスを含有し、前記第2のホウケイ酸系ガラスには、波長分散型X線マイクロアナライザにより分析された値で、
- ホウ素以外のすべての元素の含有割合を100重量%としたとき、ケイ素が65〜80重量%、アルカリ金属が3.5〜8.0重量%含まれていることを特徴とする電子部品。
- [2] 前記第1のホウケイ酸系ガラスに含有されているアルカリ金属がカリウムであり、前記第2のホウケイ酸系ガラスに含有されているアルカリ金属がナトリウムである、請求項1に記載の電子部品。
- [3] 前記第2の焼結電極層の主成分金属が、貴金属である、請求項1に記載の電子部品。
- [4] 前記貴金属が、銀−パラジウムである、請求項3に記載の電子部品。
- [5] 前記電子部品本体が内部電極を有し、前記第1の焼結電極層は、前記内部電極と合金化する金属を主成分とする、請求項1に記載の電子部品。
- [6] 前記内部電極がニッケルを主成分とし、前記内部電極と合金化する金属が銅である、請求項5に記載の電子部品。
- [7] 前記電子部品の外部電極は、実装基板の電極パターンに対して、樹脂に金属フィラーを分散させてなる導電性接着剤で接続される外部電極である、請求項1〜6のいずれか1項に記載の電子部品。

- [8] 電子部品本体と、電子部品本体の表面に形成された外部電極とを備え、前記外部電極が第1の焼結電極層と、第1の焼結電極層上に積層されており、かつ第1の焼結電極層とは異なる金属を主成分とする第2の焼結電極層を有する電子部品であって、
- 電子部品本体表面に、主成分金属としての第1の金属と、第1の軟化温度を有するアルカリ金属を含む第1のホウケイ酸系ガラスとを含有する第1の導電ペーストを塗布して、前記第1の軟化温度よりも高い第1の焼結温度で焼結させて第1の焼結電極層を形成する工程と、
- 第1の焼結電極層の表面に、前記第1の金属とは異なる第2の金属と、前記第1の軟化温度よりも低い第2の軟化温度を有するアルカリ金属を含む第2のホウケイ酸系ガラスとを含有する第2の導電ペーストを塗布し、前記第1の軟化温度よりも低く、かつ前記第2の軟化温度よりも高い第2の焼結温度で焼結させて第2の焼結電極層を形成する工程とを備えることを特徴とする電子部品の製造方法。
- [9] 前記第2の金属が、第2のホウケイ酸系ガラスによって前記第2の金属の熔融温度よりも低い前記第2の焼結温度で焼結され、該第2の焼結温度が、前記第1の軟化温度よりも50℃以上低くされている、請求項8に記載の電子部品の製造方法。
- [10] 前記第1の金属が前記第1のホウケイ酸系ガラスによって前記第1の金属の熔融温度よりも低い第1の焼結温度で焼結され、前記第2の金属が第2のホウケイ酸系ガラスによって前記第2の金属の熔融温度よりも低い第2の焼結温度で焼結され、第1の金属の熔融温度に対する第1の焼結温度の温度低下幅に比べて、第2の金属の熔融温度に対する第2の焼結温度の温度低下幅の方が大きくされている、請求項8に記載の電子部品の製造方法。
- [11] 前記第1のホウケイ酸系ガラスに含有されているアルカリ金属がカリウムであり、前記第2のホウケイ酸系ガラスに含有されているアルカリ金属がナトリウムである、請求項8に記載の電子部品の製造方法。
- [12] 前記第2の金属が、貴金属である、請求項8に記載の電子部品の製造方法。
- [13] 前記貴金属が、銀—パラジウムである、請求項12に記載の電子部品の製造方法。
- [14] 前記電子部品本体が内部電極を有し、前記第1の金属が、前記内部電極と合金化

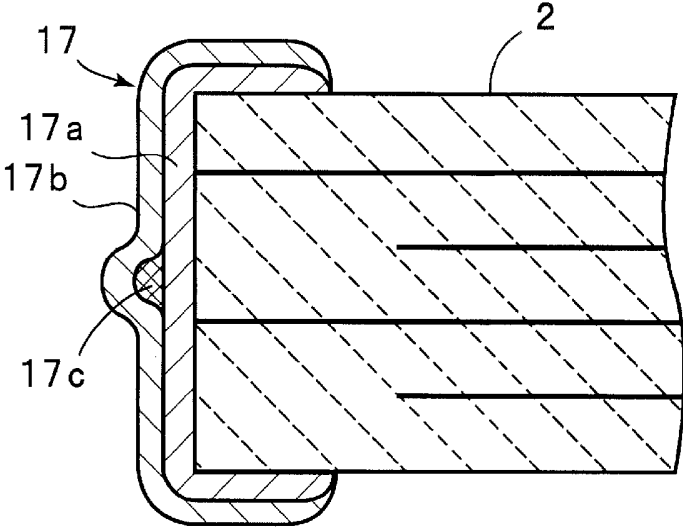
する金属である、請求項7～13のいずれか1項に記載の電子部品の製造方法。

- [15] 前記内部電極がニッケルを主成分とし、前記内部電極と合金化する金属が銅である、請求項14に記載の電子部品の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01G4/12, H01G4/232, H01G4/30

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.⁷ H01G4/12, H01G4/232, H01G4/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
A	JP 4-273417 A (Mitsubishi Materials Corp.), 29 September, 1992 (29.09.92), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 57-148331 A (NEC Corp.), 13 September, 1982 (13.09.82), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 6-349314 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 22 December, 1994 (22.12.94), Par. No. [0008] (Family: none)	1-15

☒ 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
19 May, 2005 (19.05.05)Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002173

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-158137 A (TDK Corp.) , 31 May, 2002 (31.05.02) , Full text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01G 4/12 H01G 4/232 H01G 4/30

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.⁷ H01G 4/12 H01G 4/232 H01G 4/30

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
A	J P 4-273417 A (三菱マテリアル株式会社) 1992. 09. 29, 全文 (ファミリー無し)	1-15
A	J P 57-148331 A (日本電気株式会社) 1982. 09. 13, 全文 (ファミリー無し)	1-15
A	J P 6-349314 A (株式会社村田製作所) 1994. 12. 22, 段落【0008】 (ファミリー無し)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

19. 05. 2005

国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

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)

山田 正文

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

5R

3387

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-158137 A (ティーディーケイ株式会社) 2002.05.31, 全文 (ファミリー無し)	1-15