

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7136333号
(P7136333)

(45)発行日 令和4年9月13日(2022.9.13)

(24)登録日 令和4年9月5日(2022.9.5)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 G	4/30 (2006.01)	H 0 1 G	4/30 3 1 1 E
H 0 1 C	7/02 (2006.01)	H 0 1 C	7/02
H 0 1 C	7/04 (2006.01)	H 0 1 C	7/04
H 0 1 C	7/10 (2006.01)	H 0 1 C	7/10
H 0 1 F	17/00 (2006.01)	H 0 1 F	17/00 D
請求項の数 17 (全15頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-508855(P2021-508855)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日	令和2年2月27日(2020.2.27)	(74)代理人	100085143 弁理士 小柴 雅昭
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/008131	(72)発明者	善哉 孝太 日本国京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(87)国際公開番号	WO2020/195522	審査官	田中 晃洋
(87)国際公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)		
審査請求日	令和3年9月8日(2021.9.8)		
(31)優先権主張番号	特願2019-62900(P2019-62900)		
(32)優先日	平成31年3月28日(2019.3.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 チップ型セラミック電子部品およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

内部導体を有しかつ前記内部導体の一部が表面に露出している、セラミック素体と、前記内部導体と電気的に接続されかつ前記セラミック素体の前記表面の一部を覆うように形成された、外部電極とを備える、チップ型セラミック電子部品を製造する方法であって、セラミック素体を用意する工程と、前記外部電極の少なくとも一部となる導電性ペーストを用意する工程と、前記導電性ペーストを前記セラミック素体の前記表面の一部を覆うように塗布する工程と、前記導電性ペーストが塗布された前記セラミック素体を熱処理する工程と、を備え、前記外部電極は、ガラスを含まない第1のガラス非含有焼結層を含み、前記導電性ペーストを用意する工程は、銅を含む第1の金属粉末および第1の熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まない、第1のガラス非含有導電性ペーストを用意する工程を含み、前記導電性ペーストを塗布する工程は、前記第1のガラス非含有導電性ペーストを前記セラミック素体の前記表面の一部を覆うように塗布する工程を含み、前記セラミック素体を熱処理する工程は、前記第1のガラス非含有焼結層を形成するため、前記第1のガラス非含有導電性ペーストが塗布された前記セラミック素体を、前記第1の熱硬化性樹脂の硬化温度より400 高い温度以上の第1の温度で熱処理する工程を

10

20

含む、

チップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 2】

前記セラミック素体を熱処理する工程の後、前記外部電極を覆うニッケルめっき膜および錫めっき膜を順次形成する工程をさらに備える、請求項 1 に記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 3】

前記熱処理する工程は、前記第 1 のガラス非含有焼結層の厚み方向全域にわたって前記第 1 の熱硬化性樹脂を残さないように実施される、請求項 1 または 2 に記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

10

【請求項 4】

前記熱処理する工程は、前記第 1 のガラス非含有焼結層における前記セラミック素体との界面近傍部分に前記第 1 の金属粉末の形状および前記熱硬化性樹脂の一部を残しつつ、前記第 1 のガラス非含有焼結層の表層部分において前記第 1 の熱硬化性樹脂を残さないように実施される、請求項 1 または 2 に記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 の金属粉末は、銀およびニッケルの少なくとも一方をさらに含む、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 の金属粉末は、ニッケルをさらに含み、銅およびニッケルの合計体積に対する銅の体積が 30 % 以上かつ 80 % 以下である、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

20

【請求項 7】

前記セラミック素体を熱処理する工程において、前記第 1 の熱硬化性樹脂の硬化温度より 400 高い温度は 580 である、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 8】

前記外部電極は、前記第 1 のガラス非含有焼結層上に形成される、ガラスを含まない第 2 のガラス非含有焼結層をさらに含み、

前記導電性ペーストを用意する工程は、銅を含む第 2 の金属粉末および第 2 の熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まない、第 2 のガラス非含有導電性ペーストを用意する工程をさらに含み、

30

前記導電性ペーストを塗布する工程は、前記第 1 のガラス非含有焼結層上に前記第 2 のガラス非含有導電性ペーストを塗布する工程をさらに含み、

前記セラミック素体を熱処理する工程は、前記第 2 のガラス非含有焼結層を形成するため、前記第 2 のガラス非含有導電性ペーストが塗布された前記セラミック素体を、前記第 2 の熱硬化性樹脂の硬化温度より 400 高い温度以上の温度かつ前記第 1 の温度より低い第 2 の温度で熱処理する工程をさらに含む、

請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 9】

40

前記第 2 のガラス非含有導電性ペーストは、前記第 1 のガラス非含有導電性ペーストと同じ組成を有する、請求項 8 に記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 10】

前記外部電極は、樹脂含有導体層をさらに含み、

前記導電性ペーストを用意する工程は、導電性金属粉末および熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まない、第 3 のガラス非含有導電性ペーストを用意する工程をさらに含み、

前記導電性ペーストを塗布する工程は、前記第 1 のガラス非含有焼結層を覆うように前記第 3 のガラス非含有導電性ペーストを塗布する工程をさらに含み、

前記セラミック素体を熱処理する工程は、前記第 3 のガラス非含有導電性ペーストに含まれる前記熱硬化性樹脂を加熱硬化させる工程をさらに備える、

50

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 1 1】

前記導電性ペーストを塗布する工程は、前記第 1 のガラス非含有導電性ペーストを、前記内部導体と接する状態で前記セラミック素体の前記表面の一部上に塗布する工程を含む、請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 1 2】

前記外部電極は、ガラスを含むガラス含有焼結層をさらに含み、
前記導電性ペーストを用意する工程は、金属粉末およびガラスを含むガラス含有導電性ペーストを用意する工程をさらに含み、

前記導電性ペーストを塗布する工程は、前記ガラス含有導電性ペーストを、前記内部導体と接する状態で前記セラミック素体の前記表面の一部上に塗布する工程をさらに含み、

前記セラミック素体を熱処理する工程は、前記ガラス含有焼結層を形成するため、前記ガラス含有導電性ペーストが塗布された前記セラミック素体を熱処理する工程をさらに含み、

前記第 1 のガラス非含有導電性ペーストを塗布する工程は、前記第 1 のガラス非含有導電性ペーストを前記ガラス含有焼結層上に塗布する工程を含む、

請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 1 3】

内部導体を有しかつ前記内部導体の一部が表面に露出している、セラミック素体と、

前記内部導体と電気的に接続されかつ前記セラミック素体の前記表面の一部を覆うように形成された、外部電極と、
を備え、

前記外部電極は、銅を含むが、ガラスを含まない、ガラス非含有焼結層を含み、

前記ガラス非含有焼結層は、熱硬化性樹脂を、当該ガラス非含有焼結層の断面での面積比率で 1 % 以下（ただし、0 % を除く。）含む、
チップ型セラミック電子部品。

【請求項 1 4】

前記ガラス非含有焼結層は、銀およびニッケルの少なくとも一方をさらに含む、請求項 1 3 に記載のチップ型セラミック電子部品。

【請求項 1 5】

前記ガラス非含有焼結層は、ニッケルをさらに含み、銅およびニッケルの合計体積に対する銅の体積が 30 % 以上かつ 80 % 以下である、請求項 1 3 に記載のチップ型セラミック電子部品。

【請求項 1 6】

前記ガラス非含有焼結層は、前記内部導体と接する状態で前記セラミック素体の前記表面の一部上に形成される、請求項 1 3 ないし 15 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品。

【請求項 1 7】

当該チップ型セラミック電子部品は積層セラミックコンデンサである、請求項 1 3 ないし 16 のいずれかに記載のチップ型セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、チップ型セラミック電子部品およびその製造方法に関するもので、特に、チップ型セラミック電子部品に備えるセラミック素体の表面に形成される外部電極の構造および外部電極の形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

積層セラミックコンデンサのようなチップ型セラミック電子部品が遭遇し得る問題として、チップ型セラミック電子部品が表面実装された基板のたわみ、またはチップ型セラミ

10

20

30

40

50

ック電子部品を実装するために適用されるはんだリフロー工程で付与される熱が原因の応力がチップ型セラミック電子部品の本体としてのセラミック素体に加わって、セラミック素体にクラックが入ることがある。セラミック素体にクラックが入ると、チップ型セラミック電子部品の機能が損なわれるばかりでなく、電氣的短絡といった深刻な問題を引き起こすことがある。

【 0 0 0 3 】

このような問題の対策として、チップ型セラミック電子部品の外部電極として、導電性金属粉末および熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まず、熱硬化性樹脂を熱硬化させて電極とする、いわゆる樹脂電極を用いることが提案されている。樹脂電極を用いる場合、(1) セラミック素体の表面に、金属粉末およびガラスフリットを含むガラス含有導電性ペーストを塗布し、これを焼結させたガラス含有焼結層を、セラミック素体の表面に一部露出した内部導体と接するように、下地層として形成し、その上に、樹脂電極を形成した構造と、(2) セラミック素体の表面に、直接、内部電極と接するように、樹脂電極を形成した構造とがある。

10

【 0 0 0 4 】

上記(1) および(2) のいずれの構造であっても、セラミック素体にクラックを生じさせ得る応力が、まず、樹脂電極を起点とする剥離または樹脂電極自体の破壊によって吸収されることから、セラミック素体にクラックが入る事態にまで至らないようにすることができる。

【 0 0 0 5 】

20

上記(2) の構造は、たとえば特開 2 0 0 9 - 2 8 3 7 4 4 号公報(特許文献 1) に記載されている。特許文献 1 には、金属粉末および熱硬化性樹脂を含む導電性ペーストをセラミック素体の表面に塗布した後、導電性ペーストを熱処理により硬化させるにあたり、熱硬化性樹脂が炭化開始する温度近傍を最高温度とすることが記載されている(請求項 3)。このように硬化に際しての最高温度を設定することにより、特許文献 1 では、樹脂電極の緻密性を保ちながら、樹脂電極中の金属粉末と内部導体の金属との金属拡散が生じやすくなり、樹脂電極と内部導体との電氣的接続を確実にすることができ、高温高湿環境における絶縁抵抗の劣化を低減しかつ、積層セラミックコンデンサに適用された場合には、静電容量のばらつきを小さくすることができる、と記載されている(段落 0 0 4 7)。

【 先行技術文献 】

30

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 文献 】 特開 2 0 0 9 - 2 8 3 7 4 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、樹脂電極は、導電性金属粉末を熱硬化性樹脂中に分散させることによって導電性を得ているものであるので、電気抵抗が比較的高く、そのため、チップ型セラミック電子部品の等価直列抵抗(E S R) が高くなる傾向がある。特に、上記(1) の構造では、下地層としてのガラス含有焼結層の表層にガラスが存在するので、上記(2) の構造に比べて、E S R がより高くなる。

40

【 0 0 0 8 】

そこで、この発明の目的は、基板のたわみやはんだリフロー工程での熱が原因の応力に対してセラミック素体をクラックから守る機能を維持しながら、外部電極において樹脂電極またはガラス含有焼結層よりも電気抵抗が低い電極層を有するチップ型セラミック電子部品およびその製造方法を提供しようとすることである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

この発明は、まず、チップ型セラミック電子部品の製造方法に向けられる。この発明に係る製造方法の対象となるチップ型セラミック電子部品は、内部導体を有しかつ内部導体

50

の一部が表面に露出している、セラミック素体と、内部導体と電氣的に接続されかつセラミック素体の表面の一部を覆うように形成された、外部電極とを備えている。

【 0 0 1 0 】

上記のチップ型セラミック電子部品を製造するため、セラミック素体を用意する工程と、外部電極の少なくとも一部となる導電性ペーストを用意する工程と、導電性ペーストをセラミック素体の表面の一部を覆うように塗布する工程と、導電性ペーストが塗布されたセラミック素体を熱処理する工程と、が実施される。

【 0 0 1 1 】

この発明は、前述した技術的課題を解決するため、次のような構成を備えることを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

外部電極は、ガラスを含まないガラス非含有焼結層を含む。導電性ペーストを用意する工程は、銅を含む金属粉末および熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まない、ガラス非含有導電性ペーストを用意する工程を含み、導電性ペーストを塗布する工程は、ガラス非含有導電性ペーストをセラミック素体の表面の一部を覆うように塗布する工程を含む。そして、セラミック素体を熱処理する工程は、上述のガラス非含有焼結層を形成するため、ガラス非含有導電性ペーストが塗布されたセラミック素体を、熱硬化性樹脂の硬化温度より 4 0 0 高い温度以上の温度で熱処理する工程を含むことを特徴としている。

【 0 0 1 3 】

この発明は、上述した製造方法を実施することによって得られるチップ型セラミック電子部品にも向けられる。

【 0 0 1 4 】

この発明に係るチップ型セラミック電子部品は、内部導体を有しかつ内部導体の一部が表面に露出している、セラミック素体と、内部導体と電氣的に接続されかつセラミック素体の表面の一部を覆うように形成された、外部電極と、を備える。外部電極は、銅を含むが、ガラスを含まない、ガラス非含有焼結層を含み、ガラス非含有焼結層は、熱硬化性樹脂を、当該ガラス非含有焼結層の断面での面積比率で 1 % 以下（ただし、0 % を除く。）含むことを特徴としている。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

この発明によれば、チップ型セラミック電子部品に備える外部電極において、ガラス非含有焼結層が形成される。このガラス非含有焼結層は、導電性金属粉末および熱硬化性樹脂を含む樹脂含有導体層よりも電気抵抗を低くすることができる。また、ガラス非含有焼結層は、金属粉末およびガラスを含む導電性ペーストを焼成して得られたガラス含有焼結層のように、表層にガラスが析出することがない。したがって、樹脂含有導体層またはガラス含有焼結層のみで外部電極の主要部が構成されたチップ型セラミック電子部品に比べて、E S R を低くすることができる。

【 0 0 1 6 】

また、チップ型セラミック電子部品が表面実装された基板のたわみ、またはチップ型セラミック電子部品を実装するために適用されるはんだリフロー工程で付与される熱が原因の応力がセラミック素体に加わっても、ガラス非含有焼結層を起点とする剥離またはガラス非含有焼結層自体の破壊によって当該応力を吸収することができるので、セラミック素体にクラックが入る事態にまで至らないようにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】この発明の第 1 の実施形態によるチップ型セラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサ 1 の一部を模式的に示す断面図である。

【図 2】この発明の第 2 の実施形態によるチップ型セラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサ 1 a の一部を模式的に示す断面図である。

【図 3】この発明の第 3 の実施形態によるチップ型セラミック電子部品としての積層セラ

10

20

30

40

50

ミックコンデンサ 1 b の一部を模式的に示す断面図である。

【図 4】この発明の第 4 の実施形態によるチップ型セラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサ 1 c の一部を模式的に示す断面図である。

【図 5】図 1 に示した積層セラミックコンデンサ 1 のガラス非含有焼結層 1 2 の実際の試料の断面を撮影した顕微鏡写真を示す図である。

【図 6】図 2 に示した積層セラミックコンデンサ 1 a の第 2 のガラス非含有焼結層 1 8 の実際の試料の断面を撮影した顕微鏡写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

この発明に係るチップ型セラミック電子部品を説明するにあたり、チップ型セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサを採り上げる。

【0019】

[第 1 の実施形態]

まず、図 1 を参照して、この発明の第 1 の実施形態によるチップ型セラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサ 1 について説明する。

【0020】

積層セラミックコンデンサ 1 は、誘電体セラミックからなる複数のセラミック層 2 が積層されてなるセラミック素体 3 を備えている。セラミック素体 3 は、互いに対向する第 1 の主面 5 および第 2 の主面 6 と、それらの間を接続する第 1 の端面 7 および、図示しないが、第 1 の端面 7 に対向する第 2 の端面とを有し、さらに、図示しないが、図 1 紙面に対して平行に延びかつ互いに対向する第 1 の側面および第 2 の側面を有する。

【0021】

セラミック素体 3 の内部には、内部導体としての各々複数の第 1 の内部電極 9 および第 2 の内部電極 10 が、隣り合うものの間に特定のセラミック層 2 を介在させながら、セラミック層 2 の積層方向に沿って交互に配置されている。第 1 の内部電極 9 は、図示した第 1 の端面 7 にまで引き出され、ここで第 1 の内部電極 9 の端縁がセラミック素体 3 の表面に露出している。他方、第 2 の内部電極 10 は、図示しない第 2 の端面にまで引き出され、ここで第 2 の内部電極 10 の端縁がセラミック素体 3 の表面に露出している。内部電極 9 および 10 は、導電成分として、たとえばニッケルを含んでいる。

【0022】

図示した外部電極、すなわち第 1 の外部電極 11 は、セラミック素体 3 の表面の一部である第 1 の端面 7 に形成され、第 1 の内部電極 9 と電氣的に接続されている。図示しないが、第 1 の外部電極 11 に対向するように形成される第 2 の外部電極は、セラミック素体 3 の表面の一部である第 2 の端面に形成され、第 2 の内部電極 10 と電氣的に接続されている。第 1 の外部電極 11 と第 2 の外部電極とは実質的に同様の構成を有している。したがって、以下には、第 1 の外部電極 11 の構成について詳細に説明し、第 2 の外部電極の構成については説明を省略する。

【0023】

第 1 の外部電極 11 は、第 1 の端面 7 からこれに隣接する第 1 および第 2 の主面 5 および 6 ならびに第 1 および第 2 の側面の各一部にまで延びるように形成されている。外部電極 11 は、基本的には、外部電極の少なくとも一部となる導電性ペーストを用意する工程と、この導電性ペーストをセラミック素体 3 の表面の一部を覆うように塗布する工程と、導電性ペーストが塗布されたセラミック素体 3 を熱処理する工程と、を実施することによって形成される。

【0024】

ここで、上記セラミック素体 3 は焼結済みであり、導電性ペーストが塗布されたセラミック素体 3 を熱処理する工程は、セラミック素体 3 を焼結させるためのものではなく、すなわち、導電性ペーストとセラミック素体 3 とを同時焼成するためのものではない。この熱処理は、専ら導電性ペーストを焼結または硬化させるための熱処理である。

【0025】

10

20

30

40

50

この実施形態では、外部電極 11 は、銅を含むが、ガラスを含まない、ガラス非含有焼結層 12 を備える。ガラス非含有焼結層 12 は、内部導体 9 と接する状態でセラミック素体 3 の表面の一部、すなわち端面 7 上に形成される。ガラス非含有焼結層 12 を形成するため、上記導電性ペーストを用意する工程は、銅を含む金属粉末および熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まない、ガラス非含有導電性ペーストを用意する工程を含む。

【0026】

ここで、銅を含む金属粉末としては、銅粉末のほか、銅およびニッケルを含む金属粉末、たとえば、銅 - ニッケル合金からなる粉末、ニッケルコートされた銅粉末、もしくは銅粉末とニッケル粉末との混合粉末、または、銅および銀を含む金属粉末、たとえば、銅 - 銀合金からなる粉末、銀コートされた銅粉末、もしくは銅粉末と銀粉末との混合粉末、な

10

【0027】

なお、後述する実験例によれば、銅を含む金属粉末としては、銅およびニッケルを含む金属粉末であることが好ましく、特に、銅およびニッケルの合計体積に対する銅の体積が 30% 以上かつ 80% 以下であることがより好ましい。金属粉末の粒子形状は、球状であっても、プレート状であってもよい。金属粉末は、D50 で 0.4 ~ 1.1 μm 程度のものが用いられる。

【0028】

また、熱硬化性樹脂としては、たとえば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、などを用いることができる。

20

【0029】

また、熱硬化性樹脂には、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、またはジエチレングリコールモノエチルエーテルのような溶剤が加えられる。

【0030】

金属粉末と熱硬化性樹脂（溶剤を除く。）との合計に対して、金属粉末は 50 ~ 65 体積%とされる。

【0031】

次に、上記導電性ペーストを塗布する工程は、たとえばディップ法などにより、上記ガラス非含有導電性ペーストをセラミック素体 3 の表面の一部、すなわち端面 7 を覆いかつ内部電極 9 と接するように塗布する工程を含む。ガラス非含有導電性ペーストを塗布した後、たとえば 150 でこれを乾燥するが、セラミック素体 3 の端面 7 上での塗布厚みは乾燥後において 5 ~ 30 μm 程度とされる。ここで、塗布厚みが 5 ~ 30 μm であるというように幅を持たせているのは、塗布厚みが複数のセラミック素体 3 間でばらついたり、1 個のセラミック素体 3 の端面 7 上において塗布厚みが場所によって異なったりするためである。

30

【0032】

次いで、上記セラミック素体 3 を熱処理する工程は、ガラス非含有焼結層 12 を形成するため、ガラス非含有導電性ペーストが塗布されたセラミック素体 11 を、上記熱硬化性樹脂の硬化温度より 400 高い温度以上の温度で熱処理する工程を含む。熱硬化性樹脂の硬化温度を 180 としたとき、580 以上の温度、たとえば、850 の温度で熱処理される。なお、熱処理温度の上限は、セラミック素体 3 へ悪影響を及ぼさない温度とされ、たとえば 950 とされることが好ましい。

40

【0033】

上述のようにして得られたガラス非含有焼結層 12 は、図 1 に示すように、金属粉末が焼結して一体化した金属焼結体 13 によって大部分が構成される。金属焼結体 13 には、金属粉末が有していた元の粉末形状はほとんどまたは全く残っていない。ガラス非含有焼結層 12 は、セラミック素体 3 に対して十分な固着状態を実現している。また、内部電極 9 がニッケルを含み、金属焼結体 13 が銅を含む場合、内部電極 9 とガラス非含有焼結層 12 との間で、ニッケルと銅とが相互拡散して、信頼性の高い接合状態が実現される。金属焼結体 13 の内部には、図 1 に示すように、空隙 14 および熱硬化性樹脂由来の炭素 1

50

5 が点在することがある。

【 0 0 3 4 】

なお、前述したように、ガラス非含有導電性ペーストに含まれる金属粉末が銅粉末である場合には、金属焼結体 1 3 は銅からなり、金属粉末が銅およびニッケルを含む場合には、金属焼結体 1 3 は銅およびニッケルを含み、金属粉末が銅および銀を含む場合には、金属焼結体 1 3 は銅および銀を含む。

【 0 0 3 5 】

ガラス非含有焼結層 1 2 を形成するために用意されたガラス非含有導電性ペーストには、ガラスが含まれないので、ガラス非含有焼結層 1 2 はガラスを含まない。したがって、ガラス含有焼結層のように、表層に電氣的導通を阻害するガラスが析出することがないので、積層セラミックコンデンサ 1 の E S R を上昇させる原因が除かれる。

10

【 0 0 3 6 】

上述した熱硬化性樹脂由来の炭素 1 5 の存在およびガラスの不存在は、たとえば、積層セラミックコンデンサ 1 の断面をイオンミリングなどによって出し、S E M - E D X によりマッピング分析を行なうことで確認することができる。すなわち、S E M - E D X によりマッピング分析すれば、金属焼結体 1 3 の内部に熱硬化性樹脂由来の炭素 1 5 が検出されるが、S i や B を含むガラス成分が検出されない。

【 0 0 3 7 】

また、上述のガラス非含有導電性ペーストは、熱硬化性樹脂を含むが、上述した熱処理において、当該熱硬化性樹脂の硬化温度より 4 0 0 高い温度以上の温度が付与されるので、熱硬化性樹脂は熱分解または燃焼され、その結果、ガラス非含有焼結層 1 2 には、ほとんど残らないようにすることができる。より具体的には、ガラス非含有焼結層 1 2 は、熱硬化性樹脂を含むが、熱硬化性樹脂は、当該ガラス非含有焼結層 1 2 の断面での面積比率で 1 % 以下 (ただし、0 % を除く。)しか含まないようにされる。

20

【 0 0 3 8 】

なお、熱処理の実施時間および熱処理雰囲気中の酸素濃度は、ガラス非含有焼結層 1 2 において上述したような状態が得られるように、適宜調整される。

【 0 0 3 9 】

以上のようにして形成されたガラス非含有焼結層 1 2 の実際の試料の断面を撮影した顕微鏡写真が図 5 に示されている。図 5 に示した試料は、ガラス非含有導電性ペーストに含まれる金属粉末として、銅およびニッケルをそれぞれ 5 0 体積 % 含むものを用い、8 5 0 で熱処理したものである。図 5 において、金属粉末が元の形状を残さず焼結して一体化した状態を確認することができる。

30

【 0 0 4 0 】

次に、図 1 に示すように、ガラス非含有焼結層 1 2 を備える外部電極 1 1 を覆うように、ニッケルめっき膜 1 6 が形成され、さらにその上に錫めっき膜 1 7 が形成される。

【 0 0 4 1 】

以上説明した第 1 の実施形態の変形例として、ガラス非含有焼結層 1 2 を形成するためのガラス非含有導電性ペーストの塗布厚みを第 1 の実施形態の場合よりも厚く、乾燥後たとえば 3 0 ~ 6 0 μm とした上で、第 1 の実施形態の場合と同様の熱処理を施すようにしてもよい。この場合には、ガラス非含有焼結層 1 2 において、セラミック素体 3 との界面近傍部分では、金属粉末の形状および熱硬化性樹脂の一部を残しつつ金属焼結体が形成され、表層部分では、熱硬化性樹脂を残さず、金属粉末が焼結し一体化した金属焼結体が形成される。

40

【 0 0 4 2 】

[第 2 の実施形態]

図 2 には、この発明の第 2 の実施形態によるチップ型セラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサ 1 a の一部が模式的に断面図で示されている。図 2 において、図 1 に示した要素に相当する要素には同様の参照符号を付し、重複する説明を省略する。

【 0 0 4 3 】

50

以下、第２の実施形態の、第１の実施形態とは異なる点について説明する。

【００４４】

積層セラミックコンデンサ１ａでは、外部電極１１ａは、上述したガラス非含有焼結層１２を第１のガラス非含有焼結層１２としたとき、当該第１のガラス非含有焼結層１２上に形成される、ガラスを含まない第２のガラス非含有焼結層１８をさらに含むことを特徴としている。

【００４５】

上述のような外部電極１１ａを形成するため、導電性ペーストとして、第１のガラス非含有焼結層１２のための銅を含む第１の金属粉末および第１の熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まない、第１のガラス非含有導電性ペーストに加えて、銅を含む第２の金属粉末および第２の熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まない、第２のガラス非含有導電性ペーストが用意される。なお、第２のガラス非含有導電性ペーストは、第１のガラス非含有導電性ペーストと同じ組成を有していてもよい。この場合には、ガラス非含有導電性ペーストのコストの低減および工程管理の簡易化を期待することができる。

【００４６】

次に、第１の実施形態において説明したように、第１のガラス非含有焼結層１２が形成された後、この第１のガラス非含有焼結層１２上に第２のガラス非含有導電性ペーストが塗布され、たとえば１５０℃で乾燥する工程が実施される。この塗布厚みは、乾燥後において、セラミック素体３の端面７を覆う部分で１０～４０μｍ程度に選ばれる。

【００４７】

次に、第２のガラス非含有導電性ペーストが塗布されたセラミック素体３が熱処理され、それによって、第２のガラス非含有焼結層１８が形成される。このとき、第２のガラス非含有焼結層１８は、第１のガラス非含有焼結層１２よりも焼結性が低くなるようにされる。より具体的には、第２のガラス非含有導電性ペーストが塗布されたセラミック素体３は、第２の熱硬化性樹脂の硬化温度より４００℃高い温度以上の温度であるが、第１のガラス非含有焼結層１２を焼結させた第１の温度より低い第２の温度で熱処理される。

【００４８】

一例として、第１のガラス非含有焼結層１２を焼結させるため、８５０℃の温度が適用された場合、第２のガラス非含有焼結層１８を焼結させるため、たとえば６００℃の温度が適用される。

【００４９】

第２のガラス非含有焼結層１８では、空隙１４および熱硬化性樹脂由来の炭素１５が存在するとともに、金属粉末の元の形状を残しながら一部一体化した金属焼結体１３ａが存在している。

【００５０】

以上のようにして形成された第２のガラス非含有焼結層１８の実際の試料の断面を撮影した顕微鏡写真が図６に示されている。図６に示した試料は、第２のガラス非含有導電性ペーストとして、銅を９０体積％、ニッケルを１０体積％それぞれ含むものを用い、６００℃で熱処理したものである。図６において、金属粉末の元の形状を一部残したまま焼結し、一部一体化した状態を確認することができる。

【００５１】

次に、第１の実施形態の場合と同様、外部電極１１ａを覆うように、より具体的には、図２に示すように、第２のガラス非含有焼結層１８上に、ニッケルめっき膜１６が形成され、さらにその上に錫めっき膜１７が形成される。

【００５２】

[第３の実施形態]

図３には、この発明の第３の実施形態によるチップ型セラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサ１ｂの一部が模式的に断面図で示されている。図３において、図１に示した要素に相当する要素には同様の参照符号を付し、重複する説明を省略する。

【００５３】

以下、第3の実施形態の、第1の実施形態とは異なる点について説明する。

【0054】

積層セラミックコンデンサ1bでは、外部電極11bは、ガラス非含有焼結層12上に形成される、樹脂含有導体層19をさらに含むことを特徴としている。

【0055】

上述のような外部電極11bを形成するため、導電性ペーストとして、導電性金属粉末および熱硬化性樹脂を含むが、ガラスを含まない、第3のガラス非含有導電性ペーストが用意される。ここで、第3のガラス非含有導電性ペーストに含まれる導電性金属粉末および熱硬化性樹脂としては、前述した第1の実施形態において用意されたガラス非含有導電性ペーストに含まれる金属粉末および熱硬化性樹脂と同様のものを用いることができる。

10

【0056】

次に、第1の実施形態において説明したように、ガラス非含有焼結層12を形成した後、このガラス非含有焼結層12上に上記第3のガラス非含有導電性ペーストを塗布し、たとえば150で乾燥する工程が実施される。この塗布厚みは、乾燥後において、セラミック素体3の端面7を覆う部分で10~40μm程度に選ばれる。

【0057】

次に、第3のガラス非含有導電性ペーストが塗布されたセラミック素体3がたとえば200で熱処理され、それによって、第3のガラス非含有導電性ペーストに含まれる熱硬化性樹脂が加熱硬化され、樹脂含有導体層19がガラス非含有焼結層12上に形成される。樹脂含有導体層19は、図3に示すように、導電性金属粉末20を分散させた熱硬化性樹脂21から構成される。

20

【0058】

次に、第1の実施形態の場合と同様、外部電極11bを覆うように、より具体的には、図3に示すように、樹脂含有導体層19上に、ニッケルめっき膜16が形成され、さらにその上に錫めっき膜17が形成される。

【0059】

[第4の実施形態]

図4には、この発明の第4の実施形態によるチップ型セラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサ1cの一部が模式的に断面図で示されている。図4において、図1に示した要素に相当する要素には同様の参照符号を付し、重複する説明を省略する。

30

【0060】

以下、第4の実施形態の、第1の実施形態とは異なる点について説明する。

【0061】

積層セラミックコンデンサ1cでは、外部電極11cはセラミック素体3上に形成されるガラス含有焼結層22をさらに含み、ガラス含有焼結層22上にガラス非含有焼結層12が形成されることを特徴としている。

【0062】

上述のような外部電極11cを形成するため、導電性ペーストとして、ガラス含有焼結層22となる、金属粉末およびガラスを含むガラス含有導電性ペーストが用意される。ここで、ガラス含有導電性ペーストに含まれる金属粉末としては、たとえば銅を含むものが用いられる。

40

【0063】

次に、上述のガラス含有導電性ペーストが、内部導体9と接する状態でセラミック素体3の端面7上に塗布される。

【0064】

次に、ガラス含有導電性ペーストが塗布されたセラミック素体3が熱処理される。これによって、ガラスを含有しながら金属粉末が焼結したガラス含有焼結層22が形成される。ガラス含有焼結層22では、ガラス23を含む金属焼結体24が形成される。

【0065】

次に、第1の実施形態において用いたのと同様の、たとえば銅およびニッケルを含むガ

50

ラス非含有導電性ペーストが、ガラス含有焼結層 2 2 上に乾燥後で 1 0 ~ 4 0 μ m の厚みとなるように塗布され、1 5 0 で乾燥され、その後、第 1 の実施形態の場合と同様、たとえば 8 0 0 の温度で熱処理されることによって、ガラス非含有焼結層 1 2 が形成される。この場合、第 1 の実施形態の場合と同様、8 5 0 の熱処理が施されてもよいが、8 5 0 より低い 8 0 0 の熱処理が施されるので、焼結性がやや低くなり、ガラス非含有焼結層 1 2 には、第 2 の実施形態における第 2 のガラス非含有焼結層 1 8 の場合と同様、空隙 1 4 および熱硬化性樹脂由来の炭素 1 5 が存在するだけでなく、金属粉末の元の形状を残しながら一部一体化した金属焼結体 1 3 a が存在している。

【 0 0 6 6 】

そして、このようにして形成された外部電極 1 1 c を覆うように、ガラス非含有焼結層 1 2 上に、ニッケルめっき膜 1 6 が形成され、さらにその上に錫めっき膜 1 7 が形成される。

【 0 0 6 7 】

[実験例]

以下の表 1 に示すような割合で銅粉末およびニッケル粉末を含む、試料 1 ~ 9 に係るガラス非含有導電性ペーストを用意した。

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

表1

試料番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
金属の体積%	ニッケル	100	80	70	50	40	30	20	10	0
	銅	0	20	30	50	60	70	80	90	100
導電性ペースト組成[重量%]										
ニッケル		68.3	54.6	47.8	34.1	27.3	20.5	13.6	6.8	0
銅		0	13.7	20.5	34.2	41.1	47.9	54.7	61.5	68.3
ビスフェノールA型エポキシ樹脂		4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
ノボラック型フェノール樹脂		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
ジエチレングリコール エチルエーテル		24.2	24.2	24.2	24.2	24.1	24.1	24.2	24.2	24.2
外部電極の固着性										
内部電極との接合		×	△	○	○	○	○	○	○	○
セラミック素体との固着		×	△	○	○	○	○	○	○	○
外部電極内の焼結		×	△	○	○	○	○	○	○	○
耐湿負荷信頼性		—	○	○	○	○	○	○	×	×

【 0 0 6 9 】

次に、平面寸法 1 . 0 m m × 0 . 5 m m であって、内部電極の導電成分がニッケルであり、静電容量 2 . 2 μ F を与えるセラミック素体を用意し、試料 1 ~ 9 の各々に係るガラス非含有導電性ペーストを、セラミック素体の端面に、乾燥後の厚みが 5 ~ 3 0 μ m となるように塗布し、1 5 0 で乾燥した。

【 0 0 7 0 】

次に、ガラス非含有導電性ペーストが塗布されたセラミック素体を 8 5 0 で熱処理し、外部電極となるガラス非含有焼結層を形成した。

【 0 0 7 1 】

以上のようにして得られた試料 1 ~ 9 に係る積層セラミックコンデンサについて、表 1 に示すように、「外部電極の固着性」、より具体的には、「内部電極との接合」および「セラミック素体との固着」を評価するとともに、外部電極の形状保持性を見るため、「外部電極内の焼結」を評価した。これらの評価は、試料となる積層セラミックコンデンサの断面出し加工をイオンミリング装置で行ない、SEM にて観察することによって行なった。

【0072】

「内部電極との接合」については、試料数 10 個について、内部電極のニッケルと外部電極の金属とが、すべての試料において相互拡散していれば「○」とし、すべての試料において相互拡散していなければ「×」とした。相互拡散していない試料がすべてではない（いくつかの試料において相互拡散している）場合には「」とした。

10

【0073】

「セラミック素体との固着」については、試料数 10 個について、セラミック素体と外部電極とが、すべての試料において密着していれば「○」とし、すべての試料において密着していなければ「×」とした。密着していない試料がすべてではない（いくつかの試料において密着している）場合には「」とした。

【0074】

「外部電極内の焼結」については、試料数 10 個について、外部電極内の金属粉末が、すべての試料において焼結していれば「○」、すべての試料において焼結していなければ「×」とした。焼結していない試料がすべてではない（いくつかの試料において焼結している）場合には「」とした。

20

【0075】

また、外部電極となるガラス非含有焼結層が形成された試料 2 ~ 9 について、温度 125、相対湿度 95%、印加電圧 5V を 144 時間付与した耐湿負荷試験を実施し、「耐湿負荷信頼性」を評価した。「耐湿負荷信頼性」については、絶縁抵抗が低下しなければ「○」とし、低下すれば「×」とした。なお、試料 1 については、「内部電極との接合」が「×」であったため、耐湿負荷試験を実施しなかった。

【0076】

表 1 において、試料 2 ~ 9 が、この発明の範囲内のものである。これら試料 2 ~ 9 のうち、試料 3 ~ 7 は、銅粉末およびニッケル粉末を含み、銅粉末およびニッケル粉末の合計体積に対する銅粉末の体積が 30% 以上かつ 80% 以下であるという条件を満たしている。これら試料 3 ~ 7 によれば、表 1 に示した「内部電極との接合」、「セラミック素体との固着」、「外部電極内の焼結」および「耐湿負荷信頼性」の全項目において「○」の評価が得られている。

30

【0077】

他方、この発明の範囲内にあるが、銅粉末およびニッケル粉末の合計体積に対する銅粉末の体積が 30% 未満である、試料 2 によれば、「耐湿負荷信頼性」において「○」の評価が得られたが、「内部電極との接合」、「セラミック素体との固着」、および「外部電極内の焼結」において「」の評価となっている。しかし、試料 2 であっても、ガラス非含有導電性ペーストが塗布されたセラミック素体を熱処理し、外部電極となるガラス非含有焼結層を形成するための温度を前述した 850 より高温で熱処理すれば、「○」の評価が得られた。

40

【0078】

また、この発明の範囲内にあるが、銅粉末およびニッケル粉末の合計体積に対する銅粉末の体積が 80% を超える、試料 8 および 9 によれば、「内部電極との接合」、「セラミック素体との固着」、および「外部電極内の焼結」において「○」の評価が得られたが、「耐湿負荷信頼性」において「×」の評価となっている。しかし、この「耐湿負荷信頼性」の評価のための耐湿負荷試験では、かなり過激な環境を試料に与えているので、通常の使用環境では特に問題となることはない。

【0079】

以上、この発明に係るチップ型セラミック電子部品として、積層セラミックコンデンサ

50

を例示して説明したが、この発明は、導電性ペーストを用いて形成される外部電極を備えるものであれば、他のチップ型セラミック電子部品にも適用することができる。

【0080】

また、この明細書に記載の各実施形態は、例示的なものであり、異なる実施形態間において、構成の部分的な置換または組み合わせが可能である。

【符号の説明】

【0081】

1, 1a, 1b, 1c 積層セラミックコンデンサ

3 セラミック素体

7 端面

10

9, 10 内部電極（内部導体）

11, 11a, 11b, 11c 外部電極

12 （第1の）ガラス非含有焼結層

13, 13a 金属焼結体

14 空隙

15 熱硬化性樹脂由来の炭素

16 ニッケルめっき膜

17 錫めっき膜

18 第2のガラス非含有焼結層

19 樹脂含有導体層

20

20 導電性金属粉末

21 熱硬化性樹脂

22 ガラス含有焼結層

30

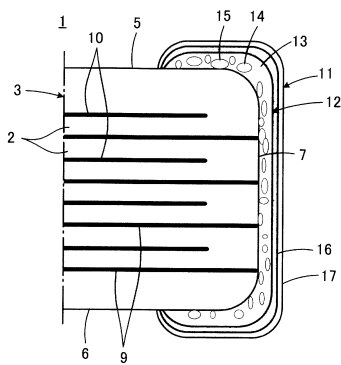
40

50

【図面】

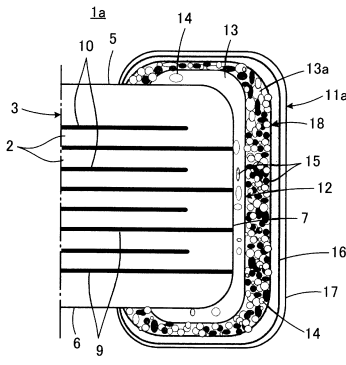
【図 1】

図1



【図 2】

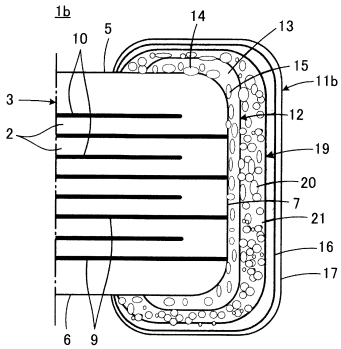
図2



10

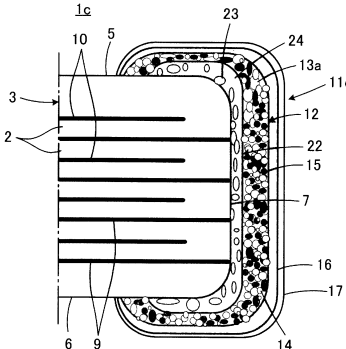
【図 3】

図3



【図 4】

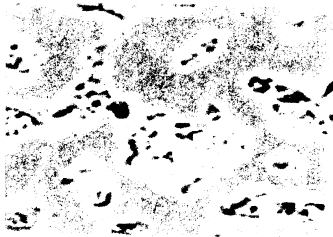
図4



20

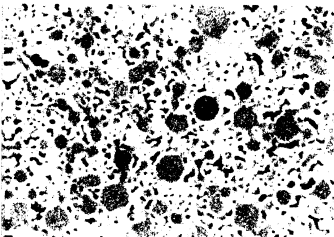
【図 5】

図5



【図 6】

図6



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 G	4/30	2 0 1 F
H 0 1 G	4/30	2 0 1 G
H 0 1 G	4/30	5 1 3
H 0 1 G	4/30	5 1 6
H 0 1 G	4/30	5 1 7

(56)参考文献

特開 2 0 1 8 - 0 9 8 3 2 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 3 7 2 7 (W O , A 1)
特開 2 0 1 5 - 1 0 9 4 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 6 0 4 6 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 9 9 1 6 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 1 4 7 9 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 G 4 / 3 0
H 0 1 C 7 / 0 2
H 0 1 C 7 / 0 4
H 0 1 C 7 / 1 0
H 0 1 F 1 7 / 0 0