

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5116661号
(P5116661)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 G	4/30	(2006.01)	HO 1 G	4/30	3 1 1 E
HO 1 G	4/232	(2006.01)	HO 1 G	4/30	3 0 1 B
HO 1 G	4/12	(2006.01)	HO 1 G	4/12	3 6 1
			HO 1 G	4/12	3 6 4

請求項の数 11 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2008-505003 (P2008-505003)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成19年2月13日 (2007.2.13)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/052455		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02007/105395	(74) 代理人	100085143
(87) 国際公開日	平成19年9月20日 (2007.9.20)		弁理士 小柴 雅昭
審査請求日	平成19年12月20日 (2007.12.20)	(72) 発明者	国司 多通夫
審判番号	不服2011-19020 (P2011-19020/J1)		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
審判請求日	平成23年9月5日 (2011.9.5)	(72) 発明者	小川 誠
(31) 優先権主張番号	特願2006-69225 (P2006-69225)		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
(32) 優先日	平成18年3月14日 (2006.3.14)	(72) 発明者	元木 章博
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型電子部品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

積層された複数の絶縁体層と、前記絶縁体層間の界面に沿って形成された複数の内部電極とを含み、前記内部電極の各端部が所定の面に露出していて、隣り合う前記内部電極は前記所定の面において互いに電気的に絶縁されている、積層体を用意する工程と、

前記積層体の前記所定の面に露出した複数の前記内部電極の各端部を互いに電気的に接続するように、前記積層体の前記所定の面上に外部電極を形成する工程とを含み、

前記内部電極の主成分が、Ni、CuおよびAgから選ばれる少なくとも1種であり、

前記外部電極を形成する工程は、前記積層体を用意する工程において用意された前記積層体の前記所定の面に露出した複数の前記内部電極の端部に対し、直接、還元剤および前記還元剤の酸化還元電位よりも電気化学的に貴な析出電位を有する金属イオンを含有するめっき液を用いて無電解めっきを行なう、無電解めっき工程を備え、

前記無電解めっき工程は、前記還元剤の酸化反応に対し触媒活性を示す導電性メディアを用意する工程と、前記めっき液中で前記導電性メディアと前記積層体とを攪拌する工程と、複数の前記内部電極の端部に析出しためっき析出物が相互に接続されるように前記めっき析出物をめっき成長させる工程とを含む、
積層型電子部品の製造方法。

【請求項2】

前記めっき液中で前記導電性メディアと前記積層体とを攪拌する工程は、容器内に収容

した前記導電性メディアと前記積層体とを、前記めっき液中で、回転、揺動、傾斜または振動させる工程を備える、請求項 1 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 3】

前記導電性メディアの直径は、平均値で 0.2 mm 以上である、請求項 1 または 2 に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 4】

前記めっき液中の前記金属イオンが Ni イオン、Co イオンおよび Au イオンから選ばれる少なくとも 1 種であり、前記導電性メディアの少なくとも表面が Au、Ni、Co および Pt から選ばれる少なくとも 1 種またはその合金からなり、前記還元剤がリン酸系化合物である、請求項 1 に記載の積層型電子部品の製造方法。

10

【請求項 5】

前記リン酸系化合物が次亜リン酸または次亜リン酸塩であり、前記めっき液中の前記金属イオンが Ni イオンである、請求項 4 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 6】

前記めっき液中の前記金属イオンが Ni イオン、Co イオン、Pt イオンおよび Au イオンから選ばれる少なくとも 1 種であり、前記導電性メディアの少なくとも表面が Au、Ni、Co および Pt から選ばれる少なくとも 1 種またはその合金からなり、前記還元剤がホウ酸系化合物である、請求項 1 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 7】

前記めっき液中の前記金属イオンが Ni イオン、Co イオン、Pt イオンおよび Au イオンから選ばれる少なくとも 1 種であり、前記導電性メディアの少なくとも表面が Co、Ni および Pt から選ばれる少なくとも 1 種またはその合金からなり、前記還元剤が窒素系化合物である、請求項 1 に記載の積層型電子部品の製造方法。

20

【請求項 8】

前記めっき液中の前記金属イオンが Ag イオン、Cu イオンおよび Au イオンから選ばれる少なくとも 1 種であり、前記導電性メディアの少なくとも表面が Ag、Cu および Au から選ばれる少なくとも 1 種またはその合金からなり、前記還元剤がアルデヒド系化合物である、請求項 1 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 9】

前記積層体を用意する工程において用意される前記積層体は、前記内部電極が露出する前記所定の面において、前記絶縁体層の厚み方向に測定した、隣り合う前記内部電極間の間隔が 20 μm 以下であり、かつ前記所定の面に対する前記内部電極の引っ込み長さが 1 μm 以下である、請求項 1 に記載の積層型電子部品の製造方法。

30

【請求項 10】

前記積層体を用意する工程において用意される前記積層体は、前記内部電極が露出する前記所定の面において、前記絶縁体層の厚み方向に測定した、隣り合う前記内部電極間の間隔が 50 μm 以下であり、かつ前記所定の面に対する前記内部電極の突出長さが 0.1 μm 以上である、請求項 1 に記載の積層型電子部品の製造方法。

【請求項 11】

前記外部電極を形成する工程の前に、前記積層体に対し、研磨剤を用いて研磨する工程をさらに含む、請求項 9 または 10 に記載の積層型電子部品の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層型電子部品の製造方法に関するものであり、特に、外部電極が積層体の外表面上に、直接、無電解めっきを施すことにより形成される、積層型電子部品の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

図 11 に示すように、積層セラミックコンデンサに代表される積層型電子部品 101 は

50

、一般に、積層された複数の絶縁体層102と、絶縁体層102間の界面に沿って形成された複数の層状の内部電極103および104とを含む、積層体105を備えている。積層体105の一方および他方端面106および107には、それぞれ、複数の内部電極103および複数の内部電極104の各端部が露出していて、これら内部電極103の各端部および内部電極104の各端部を、それぞれ、互いに電氣的に接続するように、外部電極108および109が形成されている。

【0003】

外部電極108および109の形成にあたっては、一般に、金属成分とガラス成分とを含む金属ペーストを積層体105の端面106および107上に塗布し、次いで焼き付けることにより、ペースト電極層110がまず形成される。次に、ペースト電極層110上に、たとえばNiを主成分とする第1のめっき層111が形成され、さらにその上に、たとえばSnを主成分とする第2のめっき層112が形成される。すなわち、外部電極108および109の各々は、ペースト電極層110、第1のめっき層111および第2のめっき層112の3層構造より構成される。

【0004】

外部電極108および109に対しては、積層型電子部品101が半田を用いて基板に実装される際に、半田との濡れ性が良好であることが求められる。同時に、外部電極108に対しては、互いに電氣的に絶縁された状態にある複数の内部電極103を互いに電氣的に接続し、かつ、外部電極109に対しては、互いに電氣的に絶縁された状態にある複数の内部電極104を互いに電氣的に接続する役割が求められる。半田濡れ性の確保の役割は、上述した第2のめっき層112が果たしており、内部電極103および104相互の電氣的接続の役割は、ペースト電極層110が果たしている。第1のめっき層111は、はんだ接合時のはんだ食われを防止する役割を果たしている。

【0005】

しかし、ペースト電極層110は、その厚みが数十 μm ～数百 μm と大きい。したがって、この積層型電子部品101の寸法を一定の規格値に収めるためには、このペースト電極層110の体積を確保する必要がある分、不所望にも、静電容量確保のための実効体積を減少させる必要がある。一方、めっき層111および112はその厚みが数 μm 程度であるため、仮に第1のめっき層111および第2のめっき層112のみで外部電極108および109を構成できれば、静電容量確保のための実効体積をより多く確保することができる。

【0006】

たとえば、特開2004-146401号公報(特許文献1)には、導電性ペーストを積層体の端面の少なくとも内部電極の積層方向に沿った稜部に、内部電極の引出し部と接触するよう塗布し、この導電性ペーストを焼き付けまたは熱硬化させて導電膜を形成し、さらに、積層体の端面に電解めっきを施し、上記稜部の導電膜と接続されるように電解めっき膜を形成する方法が開示されている。これによると、外部電極の端面における厚みを薄くすることができる。

【0007】

また、特開昭63-169014号公報(特許文献2)には、積層体の、内部電極が露出した側壁面の全面に対し、側壁面に露出した内部電極が短絡されるように、無電解めっきによって導電性金属膜を析出させる方法が開示されている。

【0008】

しかしながら、前述の特許文献1に記載されている外部電極の形成方法では、露出した内部電極と電解めっき膜とを直接接続することはできるものの、電解めっきを行なう前に、露出した内部電極の引出し部を予め電氣的に導通させておくために、導電性ペーストによる導電部を形成する必要がある。この導電性ペーストを特定の箇所に塗布する工程は煩雑である。

【0009】

他方、特許文献2に記載のような無電解めっき法では、形成されためっき膜の緻密性お

10

20

30

40

50

よび均質性が低く、積層体の内部にめっき液などが侵入しやすく、信頼性に乏しいという問題があった。これらの問題を改善するには、めっき膜を形成する前にPdなどの触媒活性の高い物質をめっきすべき面に付与しておく方法があり、特許文献2に記載の実施形態では、この方法を用いていた可能性もある。しかし、この触媒付与には、そのための工程が複雑であり、また、めっき膜が所望の場所以外の場所に析出しやすいという問題がある。

【0010】

また、特許文献2に記載の方法では、積層体の内部にある内部電極の材料としてPdやPtを用いているが、これらPdやPtは無電解めっきにおいて還元剤の反応に対して高い触媒活性を示す金属として用いられている。そのため、内部電極に用いる金属材料に関して選択の自由度が低いという問題がある。また、PdやPtは高価な貴金属であるため、積層型電子部品のコストの上昇を招くという問題もある。

10

【0011】

さらに、特許文献2に記載の方法では、内部電極の厚さが1 μ m以上でなければならず、そのため、積層体の大型化を招くとともに、積層型電子部品のコスト高を招くという問題もある。

【特許文献1】特開2004-146401号公報

【特許文献2】特開昭63-169014号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0012】

本発明は、上記のような問題点に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、積層型電子部品の外部電極を実質的にめっき析出物のみで形成することにより、実効体積率に優れた積層型電子部品を製造する方法を提供しようとするものである。

【0013】

本発明の他の目的は、外部電極を形成するにあたって、事前の煩雑な工程、たとえば導電性ペーストの塗布工程や触媒の付与工程などを実施しなくても、緻密なめっき膜からなる外部電極を簡便に形成することができ、かつ高い信頼性をも確保し得る積層型電子部品を製造する方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0014】

本発明は、積層された複数の絶縁体層と、絶縁体層間の界面に沿って形成された複数の内部電極とを含み、内部電極の各端部が所定の面に露出していて、隣り合う内部電極は上記所定の面において互いに電氣的に絶縁されている、積層体を用意する工程と、積層体の所定の面に露出した複数の内部電極の各端部を互いに電氣的に接続するように、積層体の所定の面上に外部電極を形成する工程とを含み、内部電極の主成分が、Ni、CuおよびAgから選ばれる少なくとも1種である、積層型電子部品の製造方法に向けられるものであって、上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。

【0015】

40

すなわち、外部電極を形成する工程は、積層体を用意する工程において用意された積層体の上記所定の面に露出した複数の内部電極の端部に対し、直接、還元剤およびこの還元剤の酸化還元電位よりも電気化学的に貴な析出電位を有する金属イオンを含有するめっき液を用いて無電解めっきを行なう、無電解めっき工程を備える。

【0016】

上記無電解めっき工程は、上述の還元剤の酸化反応に対し触媒活性を示す導電性メディアを用意する工程と、上記めっき液中で導電性メディアと積層体とを攪拌する工程と、複数の内部電極の端部に析出しためっき析出物が相互に接続されるようにめっき析出物をめっき成長させる工程とを含む。

【0017】

50

上述しためっき液中で導電性メディアと積層体とを攪拌する工程は、容器内に収容した導電性メディアと積層体とを、めっき液中で、回転、揺動、傾斜または振動させることによって実施されることが好ましい。

【0018】

本発明において、導電性メディアの直径は、平均値で0.2mm以上であることが好ましい。

【0019】

還元剤がリン酸系化合物であるとき、めっき液中の金属イオンがNiイオン、CoイオンおよびAuイオンから選ばれる少なくとも1種であり、導電性メディアの少なくとも表面がAu、Ni、CoおよびPtから選ばれる少なくとも1種またはその合金からなることが好ましい。この場合、より好ましくは、リン酸系化合物が次亜リン酸または次亜リン酸塩であり、めっき液中の金属イオンがNiイオンである。

10

【0020】

還元剤がホウ酸系化合物であるとき、めっき液中の金属イオンがNiイオン、Coイオン、PtイオンおよびAuイオンから選ばれる少なくとも1種であり、導電性メディアの少なくとも表面がAu、Ni、CoおよびPtから選ばれる少なくとも1種またはその合金からなることが好ましい。

【0021】

還元剤が窒素系化合物であるとき、めっき液中の金属イオンがNiイオン、Coイオン、PtイオンおよびAuイオンから選ばれる少なくとも1種であり、導電性メディアの少なくとも表面がCo、NiおよびPtから選ばれる少なくとも1種またはその合金からなることが好ましい。

20

【0022】

還元剤がアルデヒド系化合物であるとき、めっき液中の金属イオンがAgイオン、CuイオンおよびAuイオンから選ばれる少なくとも1種であり、導電性メディアの少なくとも表面がAg、CuおよびAuから選ばれる少なくとも1種またはその合金からなることが好ましい。

【0023】

積層体を用意する工程において用意される積層体は、内部電極が露出する所定の面において、絶縁体層の厚み方向に測定した、隣り合う内部電極間の間隔が20μm以下であり、かつ所定の面に対する内部電極の引っ込み長さが1μm以下であることが好ましい。

30

【0024】

あるいは、積層体を用意する工程において用意される積層体は、内部電極が露出する所定の面において、絶縁体層の厚み方向に測定した、隣り合う内部電極間の間隔が50μm以下であり、かつ所定の面に対する内部電極の突出長さが0.1μm以上であることが好ましい。

【0025】

前述したような内部電極の引っ込み長さまたは突出長さの制御は、外部電極を形成する工程の前に、積層体に対し、研磨剤を用いて研磨する工程を実施することによってなされることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、積層型電子部品の外部電極を実質的にめっき析出物のみで形成することができるため、実効体積率に優れた積層型電子部品を得ることができる。

【0028】

また、本発明によれば、事前の煩雑な工程、たとえば導電性ペーストの塗布工程や触媒の付与工程などを実施しなくても、外部電極の少なくとも内部電極と直接接続される部分を、緻密で均質性の高い無電解めっき析出物によって簡便に形成することができる。その結果、本発明によれば、高い信頼性を確保した積層型電子部品を得ることができる。

【0029】

50

さらに、本発明によれば、内部電極の主成分にPd、Ptなどの触媒活性の高い金属を用いなくても、緻密性の高い無電解めっき膜が得られるため、内部電極に安価なNi、Cu、Agといった金属材料を用いることができ、低コストな積層型電子部品を得ることができる。

【0030】

さらに、本発明によれば、内部電極の厚さが1μm未満でも緻密な無電解めっき膜を形成することができるため、小型で低コストな積層型電子部品を得ることができる。

【0031】

本発明において、導電性メディアの直径の平均値が0.2mm以上であると、めっき膜形成の効率がより良好となる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の第1の実施形態による製造方法を実施して得られた積層型電子部品1を示す断面図である。

【図2】図1に示した積層体5の、内部電極3aおよび3bが露出する部分を拡大して示す断面図である。

【図3】図2に示した内部電極3aおよび3bの露出部分にめっき析出物12aおよび12bが析出した状態を示す断面図である。

【図4】図3において析出しためっき析出物12aおよび12bが成長していく状態を示す断面図である。

【図5】図4において成長しためっき析出物12aおよび12bが一体化して第1のめっき層10を形成しつつある状態を示す断面図である。

【図6】本発明の第2の実施形態による製造方法を説明するためのもので、図2に相当する断面図である。

【図7】本発明の第3の実施形態による製造方法を説明するためのもので、図6に相当する断面図である。

【図8】本発明に係る製造方法を実施して得られる積層型電子部品の他の例を示す斜視図である。

【図9】図8に示した積層型電子部品21が基板26上に実装された状態を示す断面図である。

【図10】図1に示した積層型電子部品1が基板14上に実装された状態を示す断面図である。

【図11】従来の積層型電子部品101を示す断面図である。

【符号の説明】

【0033】

- 1, 21 積層型電子部品
- 2 絶縁体層
- 3, 3a, 3b, 4 内部電極
- 5, 22 積層体
- 6, 7 端面
- 8, 9, 24, 25 外部電極
- 10 第1のめっき層
- 11 第2のめっき層
- 12a, 12b めっき析出物
- 23 面

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

図1ないし図5を参照して、本発明の第1の実施形態による積層型電子部品の製造方法について説明する。

【0035】

10

20

30

40

50

まず、図 1 に示すように、積層型電子部品 1 は、積層された複数の絶縁体層 2 と、絶縁体層 2 間の界面に沿って形成された複数の層状の内部電極 3 および 4 とを含む積層体 5 を備えている。積層型電子部品 1 が積層セラミックコンデンサを構成するとき、絶縁体層 2 は、誘電体セラミックから構成される。積層体 5 の一方および他方端面 6 および 7 には、それぞれ、複数の内部電極 3 および複数の内部電極 4 の各端部が露出していて、これら内部電極 3 の各端部および内部電極 4 の各端部を、それぞれ、互いに電氣的に接続するように、外部電極 8 および 9 が形成されている。

【 0 0 3 6 】

外部電極 8 および 9 の各々は、実質的にめっき析出物から構成され、まず、内部電極 3 および 4 の露出する端面 6 および 7 上に形成される第 1 のめっき層 1 0 と、その上に形成される第 2 のめっき層 1 1 とを備えている。

10

【 0 0 3 7 】

最外層を構成する第 2 のめっき層 1 1 は、半田に対し濡れ性が良好なことが求められるため、Sn や Au などを中心成分とすることが望ましい。また、第 1 のめっき層 1 0 は、互いに電氣的に絶縁された状態にある各々複数の内部電極 3 および 4 を互いに電氣的に接続するとともに、はんだ接合時のはんだ食われを防止する役割を果たすことが求められるため、Ni 等を主成分とするものが好ましい。

【 0 0 3 8 】

内部電極 3 または 4 と直接接続される第 1 のめっき層 1 0 は、還元剤を用いて金属イオンを析出させる無電解めっきにより形成されたものであり、通電処理による電解めっきで形成されたものではない。

20

【 0 0 3 9 】

また、第 1 のめっき層 1 0 を無電解めっきにより形成しようとするとき、無電解めっき工程の前に、還元剤の還元作用を促進させる触媒物質、たとえば Pd 等を、めっき膜を形成すべき面に事前に付与するのが一般的であるが、本発明では、このような触媒物質付与のための工程は設けない。したがって、本発明では、内部電極 3 および 4 の露出する端面 6 および 7 の各々と第 1 のめっき層 1 0 との間に、触媒物質からなる均一な層は存在しない。当然ながら、内部電極 3 および 4 の露出する端面 6 および 7 上に直接形成される膜には、導電性ペースト膜、真空蒸着膜、スパッタ膜なども含まれない。

【 0 0 4 0 】

30

次に、図 1 に示した積層型電子部品 1 の製造方法について、外部電極 8 および 9、特に第 1 のめっき層 1 0 の形成方法を中心に、図 2 ないし図 5 を参照しながら説明する。

【 0 0 4 1 】

図 2 は、図 1 に示した積層体 5 の、内部電極 3 が露出する一方の端面 6 付近を拡大して示す図である。図 2 には、外部電極 8 を形成する前の状態が示されている。多数存在する内部電極 3 のうち、図示した領域に位置する 2 つの内部電極を抽出して、それぞれに参照符号「3 a」および「3 b」を付している。図 2 は、内部電極 3 が露出する端面 6 の近傍を任意に抽出して示したものであり、内部電極 3 の特定のものを示すものではない。そして、内部電極 3 a および 3 b に代表される複数の内部電極 3 は、この時点では互いに電氣的に絶縁された状態にある。

40

【 0 0 4 2 】

なお、他方の端面 7 およびそこに露出する内部電極 4 については、上述した端面 6 および内部電極 3 の場合と実質的に同様であるので、図示および説明を省略する。

【 0 0 4 3 】

第 1 のめっき層 1 0 を形成するにあたり、まず、図 2 の状態における積層体 5 を、還元剤、およびこの還元剤の酸化還元電位よりも電氣化学的に貴な析出電位を有する金属イオンを含むめっき液で満たされた容器中に投入する。また、この容器中に、還元剤の酸化反応に対し触媒活性を示す導電性メディアを投入する。なお、この導電性メディアは、少なくとも表面が触媒活性を示す物質で構成されていればよく、メディアの内部の材質については特に限定されない。

50

【 0 0 4 4 】

次いで、上記容器を回転、揺動、傾斜または振動させて、積層体 5 と導電性メディアとをめっき液中で攪拌すると、導電性メディアが、積層体 5 における内部電極 3 a および 3 b が露出した端面 6 に接触するが、その際に、導電性メディアの触媒作用により還元剤が酸化され、その酸化作用による電子が内部電極 3 a および 3 b に供給されると推定される。

【 0 0 4 5 】

そして、液体中の金属イオンが、その供給された電子を受け取り、内部電極 3 a および 3 b の露出面に金属として析出する。図 3 には、上記露出面に析出しためっき析出物 1 2 a および 1 2 b の様子が示されている。この状態における内部電極 3 a および 3 b は、まだ互いに電氣的に絶縁された状態のままである。

10

【 0 0 4 6 】

さらに無電解めっき工程を続けると、それまでに析出しためっき析出物 1 2 a および 1 2 b が核となり、金属イオンの析出がさらに進み、析出しためっき析出物 1 2 a および 1 2 b がさらに成長する。このときの様子を図 4 に示す。このように析出しためっき析出物 1 2 a および 1 2 b は還元剤に対する触媒作用を有するので、めっき析出物 1 2 a および 1 2 b が大きくなるほど、金属イオンの析出がより促進される。

【 0 0 4 7 】

そして、さらに無電解めっき工程を続けると、金属イオンの析出が進み、各々成長しためっき析出物 1 2 a とめっき析出物 1 2 b とが互いに接触し、一体化する。この状態が進むと、露出した複数の内部電極 3 を互いに電氣的に接続する第 1 のめっき層 1 0 となる。このときの様子を図 5 に示す。

20

【 0 0 4 8 】

以上のように、図 2 ~ 図 5 の経過図に示した現象は、めっき析出物 1 2 a および 1 2 b の成長力の高さに起因するものである。めっき析出物 1 2 a および 1 2 b は、その成長とともに、端面 6 と平行な方向へ広がりやすく、そして、めっき析出物 1 2 a および 1 2 b が互いに接触したときに一体化しやすくなる。このめっき析出物 1 2 a および 1 2 b の成長力は、めっき浴中の金属イオンの濃度、添加剤、温度などの諸条件を変更することにより調整することが可能である。

【 0 0 4 9 】

そして、注目すべきは、導電性メディアが還元剤に対して触媒活性を有しているので、事前に触媒付与の工程を経なくても、緻密なめっき層を形成することができるということである。さらに、この導電性メディアは、前述の内部電極 3 a および 3 b の露出端へ析出しためっき析出物 1 2 a および 1 2 b の密着状態を強固なものにするため、形成された第 1 のめっき層 1 0 の緻密性を向上させるように作用する。

30

【 0 0 5 0 】

なお、導電性メディアの大きさについては、その直径の平均値にして 0 . 2 mm 以上であることが望ましい。0 . 2 mm 以上であると、内部電極 3 a および 3 b の露出端へのめっき析出物 1 2 a および 1 2 b の析出効率が高くなる。

【 0 0 5 1 】

次に、具体的な還元剤の種類に対する、金属イオン種および導電性メディアの材質の関係について説明する。還元剤には、代表的には、リン酸系、ホウ素系、窒素系およびアルデヒド系がある。以下に、これら 4 種類の還元剤の各々について説明する。

40

【 0 0 5 2 】

リン酸系還元剤としては、たとえば次亜リン酸ナトリウム (NaH_2PO_2) があり、この酸化反応に触媒活性な物質としては、Au、Ni、Co および Pt が挙げられ、これらから選ばれる少なくとも 1 種を導電性メディアの少なくとも表面の材質とすればよい。このときの金属イオンは Ni イオン、Co イオンおよび Au イオンのいずれか少なくとも 1 種にするとよい。

【 0 0 5 3 】

50

ホウ素系還元剤としては、たとえばテトラホウ素ナトリウム (NaBH_4) やジメチルアミンボラン ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) 等があり、この酸化反応に触媒活性な物質としては、Au、Ni、CoおよびPtが挙げられ、これらから選ばれる少なくとも1種を導電性メディアの少なくとも表面の材質とすればよい。このときの金属イオンはNiイオン、Coイオン、AuイオンおよびPtイオンのいずれか少なくとも1種にするとよい。

【0054】

窒素系還元剤としては、たとえばヒドラジン (N_2H_4) があり、この酸化反応に触媒活性な物質としては、Ni、CoおよびPtが挙げられ、これらから選ばれる少なくとも1種を導電性メディアの少なくとも表面の材質とすればよい。このときの金属イオンはNiイオン、CoイオンおよびPtイオンのいずれか少なくとも1種にするとよい。

10

【0055】

アルデヒド系還元剤としては、たとえばホルムアルデヒド (HCHO) があり、この酸化反応に触媒活性な物質としては、Ag、CuおよびAuが挙げられ、これらから選ばれる少なくとも1種を導電性メディアの少なくとも表面の材質とすればよい。このときの金属イオンはAgイオン、CuイオンおよびAuイオンのいずれか少なくとも1種にするとよい。

【0056】

以上、4つの具体的な組合せの例を示したが、本発明は上記の4つの組合せに限られるわけではなく、析出させたい金属種に適合する還元剤を選定し、その還元剤に適合する触媒物質を導電性メディアに採用すればよく、その種類は問われるものではない。また、錯化剤や添加剤の種類・濃度、pH、温度、混合条件などの各種めっき条件は、上記還元剤や金属イオンの種類によって、適宜調整される。

20

【0057】

前述した図2～図5に示すようなめっき析出物12aおよび12bの成長について、より好ましい実施形態を説明するため、外部電極8を形成する前の積層体5を示す図2において、絶縁体層2の厚み方向に測定した、隣り合う内部電極3aおよび3b間の間隔を「s」と規定する。さらに、積層体5の、内部電極3が露出する端面6に対する内部電極3aおよび3bの各々の引っ込み長さを「d」と規定する。なお、上記の引っ込み長さ「d」は、露出した内部電極面の長手方向(図2の紙面に垂直な方向)についてある程度のばらつきを持っているため、ここで言う「d」は長手方向のばらつきを加味した平均値である。

30

【0058】

上述しためっき析出物12aおよび12bの成長が生じやすいようにするため、外部電極8を形成する前の積層体5にあっては、隣り合う内部電極3aおよび3b間の間隔「s」が20 μm 以下であり、かつ、内部電極3aおよび3bの各々の引っ込み長さ「d」が1 μm 以下であることが好ましい。

【0059】

間隔「s」が20 μm 以下であると、図3ないし図4における析出しためっき析出物12aおよび12bが互いに接触するまでに必要とするめっき成長の長さが短くて済み、互いに接触する確率が高くなるため、第1のめっき層10が形成されやすく、また、第1のめっき層10の緻密性が向上する。

40

【0060】

また、引っ込み長さ「d」が1 μm 以下であると、導電性メディアが内部電極3aおよび3bの露出部分に衝突しやすくなるため、めっき析出物12aおよび12bが成長しやすくなる。その結果、第1のめっき層10が形成されやすくなり、また、第1のめっき層10の緻密性が向上する。

【0061】

積層セラミックコンデンサを構成する積層型電子部品1において、代表的な例として、絶縁体層2がチタン酸バリウム系誘電体材料からなり、かつ内部電極3および4の主成分がNiやCu、Ag等の卑金属からなるものがある。このとき、焼成後の積層体5におい

50

ては、内部電極3および4が、積層体5の端面6および7より内側に比較的大きく引っ込んでいることが多い。このような場合、引っ込み長さ「d」を1 μ m以下にするには、サンドブラスト処理やバレル研磨等の研磨処理を適用して、絶縁体層2を削るようにすればよい。

【0062】

仮に、焼成後の積層体5にて内部電極3および4の引っ込み長さ「d」が既に1 μ m以下であっても、内部電極3および4の表面の酸化膜を除去し、また、内部電極3および4の表面を荒らすために、上記のような研磨処理を施す方が望ましい。なぜなら、無電解めっき工程において、めっき析出物12aおよび12bの内部電極3および4に対する密着度を向上させることができるとともに、導電性メディアによる電子が供給されやすくなるからである。

10

【0063】

また、上述した研磨処理は、より緻密性の高いめっき膜が形成されることを確実にするようにも作用する。

【0064】

内部電極3および4の主成分はPdやPtのような無電解めっき時において触媒活性の高い金属である必要はない。Ni、Cu、Agといった金属であっても問題はなく、また、使用する還元剤に対する触媒活性がなくても構わない。

【0065】

また、内部電極3および4の主成分がNi、CuまたはAgであるとき、Ni、CuおよびAgは他の金属成分と合金を形成していても構わない。

20

【0066】

また、内部電極3および4の厚みは特に厚い必要はなく、1 μ m未満でも十分である。0.2 μ m程度までなら薄くすることが可能であり、コストおよび小型化の点で有利となる。

【0067】

次に、本実施形態のように、第2のめっき層11がさらに形成される場合には、第1のめっき層10の上に、通常知られている方法でめっきを行えばよい。第2のめっき層11を形成する段階では、めっきすべき場所が導電性を有する連続的な面と既になっているため、容易に第2のめっき層11を形成することができる。第2のめっき層11の形成には、無電解めっきだけでなく、電解めっきを適用することもできる。

30

【0068】

外部電極8および9は、図示した実施形態のように、必ずしも2層構造である必要はなく、1層構造でもよく、あるいは3層以上の構造でもよい。たとえば、第1、第2、第3のめっき層を、Cuめっき層、Niめっき層、Snめっき層の順に形成する3層構造や、第1、第2、第3、第4のめっき層を、Niめっき層、Cuめっき層、Niめっき層、Snめっき層の順に形成する4層構造などが挙げられる。

【0069】

図6は、本発明の第2の実施形態による製造方法を説明するための図2に相当する図である。図6において、図2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、重複する説明は省略する。

40

【0070】

第2の実施形態では、簡単に言えば、内部電極3aおよび3bを端面6から突出させていることを特徴としている。より具体的には、端面6に対する内部電極3aおよび3bの各々の突出長さ「p」が0.1 μ m以上であることを特徴としている。そして、本実施形態の場合には、積層体5の端面6において、絶縁体層2の厚み方向に測定した、隣り合う内部電極3aおよび3b間の間隔「s」は、20 μ m以下と短くする必要はなく、50 μ m以下であれば十分である。

【0071】

なお、上記の突出長さ「p」は、露出した内部電極面の長手方向（図6の紙面に垂直な

50

方向)についてある程度のばらつきを持っているため、ここで言う「 p 」は長手方向のばらつきを加味した平均値である。

【0072】

上述のように、突出長さ「 p 」を $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることにより、導電性メディアが内部電極3aおよび3bの露出部分に衝突しやすくなるため、めっき析出物12aおよび12bが成長しやすくなる。その結果、第1のめっき層10が形成されやすくなり、また、第1のめっき層10の緻密性が向上する。また、内部電極間隔「 s 」を広げることができる。

【0073】

なお、他方の端面7およびそこに露出する内部電極4(図1参照)についても、上述した端面6および内部電極3の場合と実質的に同様であるので、図示および説明を省略する。

10

【0074】

内部電極3aおよび3bを端面6から突出させるためには、研磨の強さを強くしたり、また、研磨剤に金属を混ぜて研磨剤の硬度を上げたりするなどの方法を採用すればよい。特に、絶縁体層2がセラミックからなる場合は、セラミックの方が内部電極3aおよび3bより削れやすいため、サンドブラストやバレル研磨の工夫によって、内部電極3aおよび3bを突出させた状態を容易に得ることができる。また、レーザー研磨を用いると、セラミックを選択的かつ効果的に削ることができるので、内部電極3aおよび3bを突出させた状態をより容易に得ることができる。

20

【0075】

図7は、本発明の第3の実施形態による製造方法を説明するための図6に相当する図である。図7において、図6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、重複する説明は省略する。

【0076】

図7に示した実施形態においても、積層体5の端面6において、絶縁体層2の厚み方向に測定した、隣り合う内部電極3aおよび3b間の間隔「 s 」が $50\mu\text{m}$ 以下であり、かつ端面6に対する内部電極3aおよび3bの各々の突出長さ「 p 」が $0.1\mu\text{m}$ 以上であるという条件を満たしている。

【0077】

図7を参照して説明する実施形態は、図6に示した工程の後に、必要に応じて実施されるものである。すなわち、内部電極3aおよび3bの端部が、端面6から十分に突出している場合、さらに研磨を続けると、図7に示すように、内部電極3aおよび3bの突出した端部が押圧されて、端面6と平行な方向へ広がっていく。その結果、端面6に対する内部電極3aおよび3bの各々の突出長さ「 p 」が、不所望にも、図6に示した状態の場合に比べて短くなるものの、隣り合う内部電極3aおよび3b間の間隔「 s 」は、有利にも、図6に示した状態の場合に比べて短くなる。

30

【0078】

上述のような場合、無電解めっき時において、析出しためっき析出物を成長させるべき距離を実質的に短くすることができる。したがって、めっき析出物の均質性が上がり、また、めっき効率も大きく向上する。また、本実施形態によれば、隣り合う内部電極3aおよび3b間に位置する絶縁体層2の厚みが比較的厚くても、隣り合う内部電極3aおよび3b間の間隔「 s 」を短くすることができる。

40

【0079】

図8は、本発明に係る製造方法を実施して得られる積層型電子部品の他の例を示す斜視図である。

【0080】

図8に示される積層型電子部品21は、積層体22を備える。積層型電子部品21は、積層体22の特定の面23に、複数の、たとえば2つの外部電極24および25が形成されていることを特徴としている。

50

【 0 0 8 1 】

図示を省略するが、積層体 2 2 は、積層された複数の絶縁体層と、絶縁体層間の界面に沿って形成された複数の内部電極とを含んでいる。内部電極の各端部は、外部電極 2 4 および 2 5 の形成前の積層体 2 2 の上述の面 2 3 に露出していて、外部電極 2 4 および 2 5 は、複数の内部電極の各端部を互いに電氣的に接続するように形成されている。この積層型電子部品 2 1 が積層セラミックコンデンサである場合、外部電極 2 4 および 2 5 の間で静電容量を取得できるように構成される。

【 0 0 8 2 】

外部電極 2 4 および 2 5 は、図 1 の積層型電子部品 1 の場合と同様、実質上、めっき析出物のみで構成され、特に、外部端子電極 2 4 および 2 5 の少なくとも内部電極と直接接続される部分は、無電解めっき析出物から構成される。

10

【 0 0 8 3 】

図 8 に示される積層型電子部品 2 1 を製造するため、仮に外部電極 2 4 および 2 5 をペースト電極層で形成すると、その工程が非常に煩雑となる。なぜなら、積層体 2 2 の外面の、外部電極 2 4 および 2 5 を形成すべき箇所以外の領域をマスキングする必要があり、たとえばスクリーン印刷など煩雑な工程が必要となるためである。これに対して、本実施形態のように、積層体 2 2 の所定の面 2 3 に露出した複数の内部電極の端部に、直接、めっき析出物を析出させる場合には、特にマスキングをする必要がないため、工程が非常に簡便である。すなわち、積層型電子部品 2 1 は、上述したようなめっき法を用いるからこそ、効率的に製造することができる。

20

【 0 0 8 4 】

図 9 には、図 8 に示した積層型電子部品 2 1 が基板 2 6 上に実装された状態が示されている。

【 0 0 8 5 】

基板 2 6 の表面には、端子 2 7 および 2 8 が形成されている。これら端子 2 7 および 2 8 に、それぞれ、積層型電子部品 2 1 に備える外部電極 2 4 および 2 5 が半田 2 9 および 3 0 を介して接合されている。この実装状態において、半田 2 9 および 3 0 は、外部電極 2 4 および 2 5 と端子 2 7 および 2 8 との間にのみ存在している。

【 0 0 8 6 】

一方、図 1 0 には、図 1 に示した積層型電子部品 1 が基板 1 4 上に実装された状態が示されている。

30

【 0 0 8 7 】

図 1 に示される積層型電子部品 1 の場合には、その外部電極 8 および 9 が、互いに対向する平行な面上にあり、同一平面上には存在しない。そのため、積層型電子部品 1 が基板 1 4 上に実装された状態において、外部電極 8 および 9 が位置する面と、基板 1 4 上の端子 1 5 および 1 6 が位置する面とが、略垂直に交わるような位置関係にある。このような場合、外部電極 8 および 9 と端子 1 5 および 1 6 とを接合するための半田 1 7 および 1 8 には、図 1 0 に示すように、ある程度以上の厚みをもったフィレット形状が付与される。

【 0 0 8 8 】

このようなことから、前述の図 9 に示した実装状態によれば、図 1 0 に示した実装状態と比較して、外部電極 2 4 および 2 5 が同一平面上にあるため、半田 2 9 および 3 0 がフィレット形状を形成せず、その分、基板 2 6 への実装密度を高くすることができる。

40

【 0 0 8 9 】

また、積層型電子部品 2 1 が積層セラミックコンデンサである場合、図 9 のように実装された状態にて半田 2 9 および 3 0 の量が少ないと、等価直列インダクタンス (E S L) を低くすることができる。これによって、コンデンサの充放電時における位相のシフト量が小さくなり、特に高周波用途において実用的である。このことから、積層型電子部品 2 1 において採用された構造は、低 E S L 対応積層コンデンサにおいて好適に用いることができる。

【 0 0 9 0 】

50

以上、本発明を、図示した実施形態に関連して説明したが、本発明の範囲内において、その他種々の変形例が可能である。

【0091】

たとえば、本発明が適用される積層型電子部品としては、積層チップコンデンサが代表的であるが、その他、積層チップインダクタ、積層チップサーミスタなどにも適用可能である。

【0092】

したがって、積層型電子部品に備える絶縁体層は、電氣的に絶縁する機能を有していればよく、その材質は特に問われるものではない。すなわち、絶縁体層は、誘電体セラミックからなるものに限らず、その他、圧電体セラミック、半導体セラミック、磁性体セラミック、樹脂などからなるものであってもよい。

10

【0093】

以下、本発明の範囲を決定するため、または本発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

【0094】

まず、以下の表1には、この実験例において採用された4種類の無電解めっき条件「A」～「D」が示されている。

【0095】

【表 1】

A	硫酸ニッケル(Ⅱ)6水和物 : 0.1モル/L 次亜リン酸ナトリウム1水和物 : 0.2モル/L グルコノラクトン : 0.3モル/L 硫酸ビスマス : 1×10^{-5} モル/L	10
	pH : 7.0 温度 : 65°C 回転条件 : 10r.p.m.にて 100分	
B	硫酸ニッケル(Ⅱ)6水和物 : 0.1モル/L ジメチルアミンボラン : 0.05モル/L クエン酸3ナトリウム2水和物 : 0.15モル/L 乳酸 : 0.28モル/L	20
	pH : 7.0 温度 : 55°C 回転条件 : 10r.p.m.にて 150分	
C	塩化ニッケル6水和物 : 0.1モル/L ヒドラジン1水和物 : 0.6モル/L クエン酸3ナトリウム2水和物 : 0.2モル/L	30
	pH : 9.5 温度 : 80°C 回転条件 : 10r.p.m.にて 150分	
D	硫酸銅5水和物 : 0.04モル/L ホルムアルデヒド : 0.16モル/L 酒石酸ナトリウムカリウム4水和物 : 0.1モル/L ポリエチレングリコール : 1.0g/L 水酸化ナトリウム : 0.125モル/L	50
	温度 : 40°C エアレーション : 0.5L/分 回転条件 : 10r.p.m.にて 150分	

【0096】

[実験例1]

実験例1では、無電解めっきにおいて用いる導電性メディアとして、その材質が異なるものを用意し、図1に示すような積層型電子部品のための積層体における内部電極が露出する端面に、直接、第1のめっき層を無電解めっきにより形成する場合において、用いられた導電性メディアの材質による影響を調査した。

【0097】

より詳細には、被めっき物として、長さ1.6mm、幅0.8mmおよび厚み0.8mmの積層セラミックコンデンサ用積層体であって、絶縁体層がチタン酸バリウム系誘電体材料からなり、内部電極の厚みおよび内部電極の主成分が、それぞれ、表2の「内部電極の厚み」および「内部電極の主成分」に示すとおりのもを用意した。また、この積層体において、絶縁体層の厚み、すなわち隣り合う内部電極間の間隔「s」は10μmであり、内部電極が露出する積層体の端面に対する内部電極の引っ込み長さ「d」は最も大きい箇所2.0μmであった。

【0098】

次に、上記積層体 5000 個、および直径 0.4 mm の導電性メディア 80 cc を、容積 300 cc の回転バレル中に投入し、表 2 の「めっき条件」に示すように、表 1 に示した条件「A」にて、内部電極の露出する積層体の端面に、第 1 のめっき層としての厚み 8 μm の無電解 Ni めっき膜を形成した。このとき、導電性メディアとして、表 2 の「導電性メディア種」の欄に示すように、その材質が Fe のものおよび Ni のもののいずれかを用いた。

【0099】

次いで、上記第 1 のめっき層としての無電解 Ni めっき膜を形成した積層体が入った回転バレルを、pH を 5.0 に調整した浴温 33 の Sn めっき浴（ディップソール社製 Sn-235）に浸漬させ、回転数 12 r.p.m. にて回転させながら、給電端子を通じて電流密度 0.07 A/dm² にて 50 分間通電した。このようにして、第 1 のめっき層の上に第 2 のめっき層としての厚み 3 μm の Sn めっき膜を形成した。

10

【0100】

以上のようにして、積層体に対して、ペースト電極層などを形成せずに、直接、めっき層を形成することができ、このようなめっき層からなる外部電極を備える、試料 1～3 に係る積層セラミックコンデンサを得た。

【0101】

次に、試料 1～3 の各々について、100 個の積層セラミックコンデンサに対して、高温負荷試験（105、12.6 V）を行ない、1000 時間後および 2000 時間後に絶縁抵抗値をそれぞれ測定し、これが 1 M 以下となったものを不良として計数した。表 2 に不良個数が示されている。

20

【0102】

【表 2】

試料 番号	内部電極 の厚み [μm]	内部電極 の主成分	導電性 メディア種	めっき 金属	めっき 条件	高温負荷試験 (1000時間) 不良個数	高温負荷試験 (2000時間) 不良個数
1	1.0	Pd	Fe	Ni	A	51/100	84/100
2	1.0	Ni	Fe	Ni	A	90/100	100/100
3	1.0	Ni	Ni	Ni	A	0/100	3/100

【0103】

表 2 に示すように、試料 1 については、不良個数が多く、信頼性が不十分であった。これは、第 1 のめっき層の緻密性が低かったためか、Snめっき液が浸入し、積層体の内部における絶縁体層や内部電極が若干浸食されたためと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 4 】

試料 2 については、試料 1 よりさらに不良個数が多く、信頼性が不十分であった。これは、内部電極を構成する主成分が触媒能の低い Ni であったため、第 1 のめっき層の緻密性がさらに低かったものと思われる。

【 0 1 0 5 】

これらに対して、試料 3 については、1 0 0 0 時間においては不良がみられず、信頼性の高い結果となった。導電性メディアの表面が還元剤に対して触媒活性を有する Ni であったため、第 1 のめっき層の緻密性が高まったものと考えられる。また、この結果は、積層体の内部電極の主成分が触媒能の低い Ni などの卑金属であっても、緻密性の高い第 1 のめっき層が得られることを示している。

10

【 0 1 0 6 】

[実験例 2]

実験例 2 では、積層体における内部電極の厚みが無電解めっきの品質に与える影響を調査した。

【 0 1 0 7 】

被めっき物として、内部電極の厚みおよび内部電極の主成分が、それぞれ、表 3 の「内部電極厚み」および「内部電極の主成分」に示すとおりであること以外は、実験例 1 の場合と同じ積層体を用意した。

【 0 1 0 8 】

次に、上記積層体 5 0 0 0 個、および直径 0 . 2 mm の導電性メディア 5 0 c c を、容積 3 0 0 c c の回転パレル中に投入し、表 3 の「めっき条件」に示すように、表 1 に示した条件「A」にて、内部電極の露出する積層体の端面に、第 1 のめっき層としての厚み 8 μ m の無電解 Ni めっき膜を形成した。このとき、導電性メディアとして、表 3 の「導電性メディア種」の欄に示すように、その材質が Ni のものおよび Fe のもののいずれかを用いた。

20

【 0 1 0 9 】

次いで、実験例 1 の場合と同じ方法にて、第 1 のめっき層の上に、第 2 のめっき層としての厚み 3 μ m の Sn めっき膜を形成した。

【 0 1 1 0 】

以上のようにして、積層体に対して、ペースト電極層などを形成せずに、直接、めっき層を形成することができ、このようなめっき層からなる外部電極を備える、試料 1 1 ~ 1 5 に係る積層セラミックコンデンサを得た。

30

【 0 1 1 1 】

次に、試料 1 1 ~ 1 5 の各々について、1 0 0 個の積層セラミックコンデンサに対して、実験例 1 の場合と同様の条件で高温負荷試験を行ない、1 0 0 0 時間後および 2 0 0 0 時間後に絶縁抵抗値をそれぞれ測定し、これが 1 M Ω 以下となったものを不良として計数した。表 3 に不良個数が示されている。

【 0 1 1 2 】

【表 3】

試料 番号	内部電極 の厚み [μm]	内部電極 の主成分	導電性 メディア種	めっき 金属	めっき 条件	高温負荷試験 (1000時間) 不良個数	高温負荷試験 (2000時間) 不良個数
11	0.8	Ni	Ni	Ni	A	0/100	5/100
12	0.4	Ni	Ni	Ni	A	0/100	7/100
13	0.2	Ni	Ni	Ni	A	0/100	8/100
14	0.8	Pd	Fe	Ni	A	69/100	94/100
15	0.4	Pd	Fe	Ni	A	92/100	100/100

【0113】

表3に示すように、試料11～13によると、導電性メディアの表面が還元剤に対して触媒活性を有するNiであったため、内部電極の厚みを、たとえば0.2 μm というように、1.0 μm 未満にしても、高温負荷試験における不良は検出されず、実験例1の試料

10

20

30

40

50

3と同程度の信頼性が得られた。

【0114】

一方、試料14および15では、実験例1の試料1より内部電極の厚みを薄くしているため、第1のめっき層の緻密性がさらに低下し、信頼性が低下した。

【0115】

これらのことから、本発明に係る無電解めっき法を実施すれば、厚み1.0 μm 未満の薄い内部電極にても、緻密性の高い第1のめっき層を形成できることがわかった。

【0116】

[実験例3]

実験例3では、無電解めっき前のバレル研磨工程の有無の影響を見るとともに、無電解めっき時に様々な金属イオンまたは還元剤を用いて第1のめっき層を形成した。

【0117】

被めっき物として、内部電極の厚みおよび内部電極の主成分が、それぞれ、表4の「内部電極厚み」および「内部電極の主成分」に示すとおりであること以外は、実験例1の場合と同じ積層体を用意した。したがって、この段階にある積層体において、内部電極が露出する積層体の端面に対する内部電極の引っ込み長さ「d」は、実験例1の場合と同様、2.0 μm であった。

【0118】

次に、表4に示すように、試料22、23、24、25、26、28および30に係る積層体について、研磨剤を用いてバレル研磨を行ない、内部電極の露出する積層体の端面に対する内部電極の引っ込み長さ「d」を、最も大きい箇所でも0.1 μm となるようにした。他方、試料21、27および29に係る積層体については、上記バレル研磨を行なわなかった。したがって、試料21、27および29では、表4に示すように、内部電極の引っ込み長さ「d」は2.0 μm のままであった。

【0119】

次に、上記積層体5000個を、直径0.4mmの導電性メディア100ccとともに、容積300ccの回転バレル中に投入し、表4の「めっき条件」に示すように、表1に示した条件「A」、「B」、「C」または「D」にて、内部電極が露出する積層体の端面に、第1のめっき層としての厚み10 μm の無電解めっき膜を形成した。ここで、表4の「めっき金属」の欄に示すように、試料21～26では無電解Niめっき膜を形成し、試料27～30では無電解Cuめっき膜を形成した。また、導電性メディアとして、表4の「導電性メディア種」の欄に示すように、その材質がNiのもの、CuのものおよびAgのものいずれかを用いた。

【0120】

次いで、試料21～26においては、第1のめっき層の上に、第2のめっき層としての厚み5 μm のSnめっき膜を、実験例1の場合と同じ方法にて形成した。

【0121】

他方、試料27～30については、上記第1のめっき層を形成した積層体が入った回転バレルを、pHを4.2に調整した浴温60のNiめっき用ワット浴に浸漬させ、回転数10r.p.m.にて回転させながら、電流密度0.2A/dm²にて通電を開始した。通電開始後60分後には、第2のめっき層としての厚み5 μm のNiめっき膜が形成された。さらに、第2のめっき層を形成した積層体が入った回転バレルを、pHを5.0に調整した浴温33のSnめっき浴(ディップソール社製Sn-235)に浸漬させ、回転数12r.p.m.にて回転させながら、給電端子を通じて電流密度0.07A/dm²にて50分間通電した。このようにして、第3のめっき層としての厚み5 μm のSnめっき膜を形成した。

【0122】

以上のようにして、積層体に対して、ペースト電極層などを形成せずに、直接、めっき層を形成することができ、このようなめっき層からなる外部電極を備える、試料21～30に係る積層セラミックコンデンサを得た。

【 0 1 2 3 】

次に、試料 2 1 ~ 3 0 の各々について、1 0 0 個の積層セラミックコンデンサに対して、実験例 1 の場合と同様の条件で高温負荷試験を行ない、1 0 0 0 時間後および 2 0 0 0 時間後に絶縁抵抗値をそれぞれ測定し、これが 1 M 以下となったものを不良として計数した。表 4 に不良個数が示されている。

【 0 1 2 4 】

【表 4】

試料 番号	内部電極 の厚み [μm]	内部電極 の主成分	導電性 メディア種	d [μm]	めっき 金属	めっき 条件	高温負荷試験 (1000時間) 不良個数	高温負荷試験 (2000時間) 不良個数
21	0.6	Ni	Ni	2.0	Ni	A	0/100	5/100
22	0.6	Ni	Ni	0.1	Ni	A	0/100	0/100
23	0.6	Cu	Ni	0.1	Ni	A	0/100	0/100
24	0.6	Ag	Ni	0.1	Ni	A	0/100	0/100
25	0.6	Ni	Ni	0.1	Ni	B	0/100	0/100
26	0.6	Ni	Ni	0.1	Ni	C	0/100	0/100
27	0.6	Ni	Cu	2.0	Cu	D	0/100	7/100
28	0.6	Ni	Cu	0.1	Cu	D	0/100	0/100
29	0.6	Ni	Ag	2.0	Cu	D	0/100	8/100
30	0.6	Ni	Ag	0.1	Cu	D	0/100	0/100

【 0 1 2 5 】

表 4 に示すように、全試料とも、1000 時間後における不良個数は 0 であり、信頼性

10

20

30

40

50

に優れる結果となった。特に、バレル研磨を行なった試料 2 2、2 3、2 4、2 5、2 6、2 8 および 3 0 においては、2 0 0 0 時間後における不良個数も 0 であり、さらに信頼性に優れる結果となった。これは、バレル研磨により、積層体の端面に対する内部電極の引っ込み長さ「d」が 1 μm 以下と小さくなったため、触媒活性をもつ導電性メディアが内部電極の露出端に接触しやすくなり、めっき膜の緻密化がより促進されたためと考えられる。

【0 1 2 6】

また、試料 2 3 および 2 4 の結果より、内部電極の主成分が Cu または Ag であっても、緻密で信頼性に優れる第 1 のめっき層を形成できることがわかった。

【0 1 2 7】

さらに、試料 2 5 および 2 6 の結果より、導電性メディアが還元剤に対して触媒活性を有する場合であれば、様々な還元剤が使用可能であることがわかった。

【0 1 2 8】

また、試料 2 7 ~ 3 0 の結果より、無電解 Cu めっきによっても、緻密で信頼性に優れる第 1 のめっき層を形成できることがわかった。

【0 1 2 9】

[実験例 4]

実験例 4 では、図 6 に示すように、内部電極を積層体の端面から突出させた場合、内部電極間隔「s」（絶縁体層の厚み）のより大きいものにも対応できることを確認するために実施した。

【0 1 3 0】

被めっき物として、内部電極の主成分を Ni に固定し、積層体における絶縁体層の厚みを、表 5 の「絶縁体層の厚み」の欄に示すように、2 0 μm および 5 0 μm としたこと以外は、実験例 3 の場合と同じ積層体を用意した。

【0 1 3 1】

次に、各試料に係る積層体に対して、アルミナ系研磨粉を用いてサンドブラストを実施した。ここで、表 5 に示すように、試料 3 1 および 3 2 に係る積層体については、強度 0 . 2 5 M P a のサンドブラストを実施し、内部電極の露出する積層体の端面に対する内部電極の引っ込み長さ「d」を、最も大きい箇所で 0 . 1 μm となるようにした。他方、試料 3 3 および 3 4 に係る積層体については、強度 0 . 5 0 M P a のサンドブラストを実施し、内部電極の露出する積層体の端面に対する内部電極の突出長さ「p」を、平均値で 1 μm となるようにした。

【0 1 3 2】

サンドブラスト終了後は、積層体より研磨粉を洗浄除去し、乾燥を行なった。

【0 1 3 3】

次に、用いる導電性メディアとして、表 5 の「導電性メディア種」の欄に示すように、その材質が Ni のものに固定したことを除いて、実験例 1 の場合と同様の条件にて、第 1 のめっき層としての厚み 1 0 μm の無電解めっき膜を形成し、次いで、実験例 1 の場合と同様の条件にて、第 1 のめっき層の上に、第 2 のめっき層としての厚み 5 μm の Sn めっき膜を形成した。

【0 1 3 4】

以上のようにして、積層体に対して、ペースト電極層などを形成せずに、直接、めっき層を形成することができ、このようなめっき層からなる外部電極を備える、試料 3 1 ~ 3 4 に係る積層セラミックコンデンサを得た。

【0 1 3 5】

次に、試料 3 1 ~ 3 4 の各々について、1 0 0 個の積層セラミックコンデンサに対して、実験例 1 の場合と同様の条件で高温負荷試験を行ない、1 0 0 0 時間後および 2 0 0 0 時間後に絶縁抵抗値をそれぞれ測定し、これが 1 M Ω 以下となったものを不良として計数した。表 5 に不良個数が示されている。

【0 1 3 6】

10

20

30

40

50

【表 5】

試料番号	内部電極の厚み [μm]	内部電極の主成分	導電性メディア種	dまたはp [μm]	めっき金属	めっき条件	絶縁体層の厚み [μm]	高温負荷試験 (1000時間) 不良個数	高温負荷試験 (2000時間) 不良個数
31	0.6	Ni	Ni	d=0.1	Ni	A	20	0/100	0/100
32	0.6	Ni	Ni	d=0.1	Ni	A	50	52/100	100/100
33	0.6	Ni	Ni	p=1	Ni	A	20	0/100	0/100
34	0.6	Ni	Ni	p=1	Ni	A	50	0/100	0/100

10

20

30

40

【0137】

表5に示すように、「 $d = 0.1$ 」の試料31および32について見ると、「絶縁体層の厚み」が $20\ \mu\text{m}$ の試料31では、1000時間後および2000時間後における不良個数は0であり、信頼性に優れる結果となったが、「絶縁体層の厚み」が $50\ \mu\text{m}$ の試料32では、1000時間後においてさえ、不良が発生した。

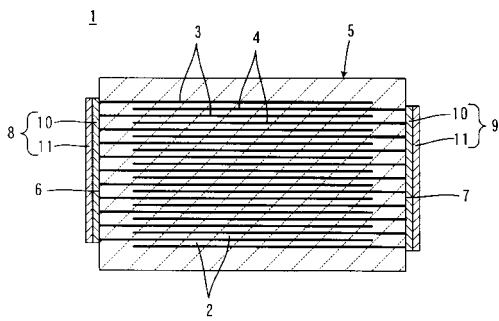
【0138】

これに対して、試料33および34のように、「 $p = 1$ 」とすれば、1000時間後および2000時間後における不良個数は0であり、信頼性に優れる結果となった。このことから、積層体の端面に対して内部電極を突出させると、「絶縁体層の厚み」すなわち内部電極間隔「 s 」を $20\ \mu\text{m}$ より大きくしても、積層型電子部品の信頼性を優れたもの

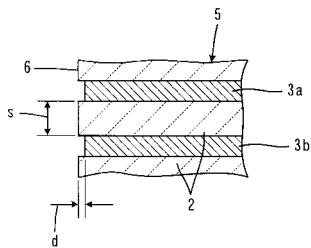
50

とすることができることがわかった。

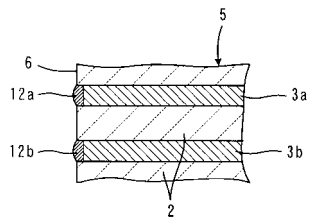
【図1】



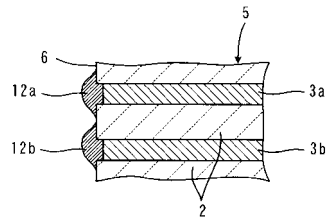
【図2】



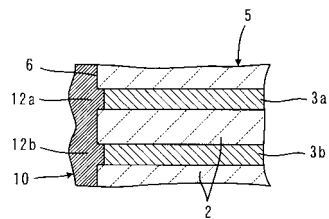
【図3】



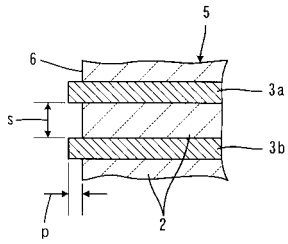
【図4】



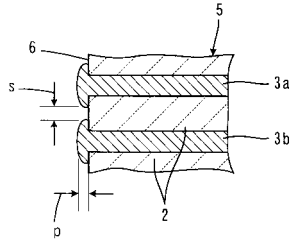
【図5】



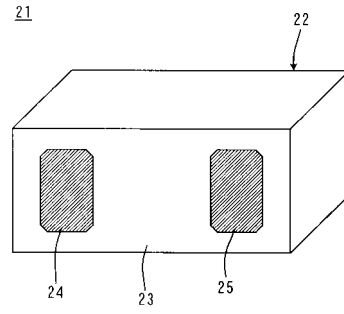
【図 6】



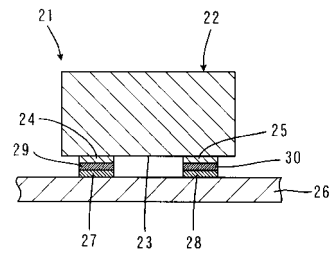
【図 7】



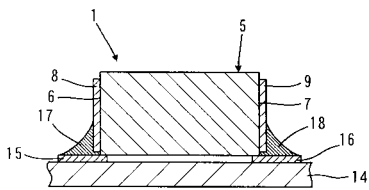
【図 8】



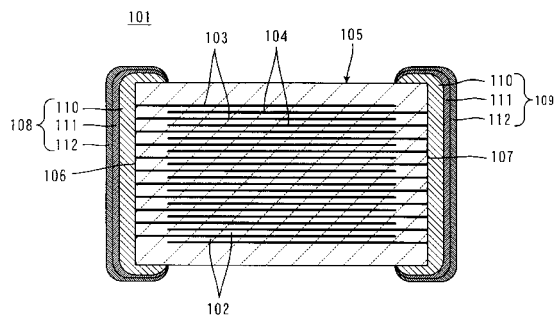
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

合議体

審判長 乾 雅浩

審判官 関谷 隆一

審判官 大澤 孝次

- (56)参考文献 特開昭63-169014(JP,A)
特開2003-183843(JP,A)
特開平10-208978(JP,A)