

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3850212号

(P3850212)

(45) 発行日 平成18年11月29日(2006.11.29)

(24) 登録日 平成18年9月8日(2006.9.8)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 G 4/12 (2006.01)

HO 1 G 4/12 3 6 1

HO 1 B 1/22 (2006.01)

HO 1 B 1/22 A

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-330138 (P2000-330138)  
 (22) 出願日 平成12年10月30日(2000.10.30)  
 (65) 公開番号 特開2002-134351 (P2002-134351A)  
 (43) 公開日 平成14年5月10日(2002.5.10)  
 審査請求日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(73) 特許権者 000006633  
 京セラ株式会社  
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地  
 (72) 発明者 園田 守夫  
 鹿児島県川内市高城町 1 8 1 〇 番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内

審査官 山田 正文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト及びそれを用いた積層セラミックコンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともニッケル粉末、フレーク状の銅粉末及びガラスフリットを含み、チップ型電子部品の所定の面に塗布することで外部電極として形成する導電性ペーストであって、前記銅粉末の最長径の平均が 5 ~ 15  $\mu\text{m}$  の範囲にあり、かつ前記ニッケル粉末の平均粒径が 1 . 5  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする外部電極用導電性ペースト。

【請求項 2】

誘電体を複数積層して成る誘電体ブロックの各層間に、ニッケルを主成分とする内部電極を配設するとともに、各内部電極を交互に対向する誘電体ブロックの端面側に延出させ、該各延出部を前記誘電体ブロックの端面に請求項 1 の導電性ペーストを用いて形成された外部電極に接続したことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銅粉末及びニッケル粉末を含有した導電性ペーストに関し、詳しくは、浸漬塗布工法により積層セラミックコンデンサの外部電極を形成するのに適した導電性ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサに代表されるチップ型電子部品は、一般に、チップ型電子部品

10

20

の構成する誘電体ブロックの端面を導電性ペーストに浸漬して、誘電体ブロックの端面及び両端の端部にまで回り込んで導電性ペーストを付着させる浸漬塗布工法が用いられており、その後、誘電体ブロックに付着させた導電性ペーストを焼き付けることによって外部電極が形成されている。

【0003】

積層セラミックコンデンサの外部電極を形成するために用いられる従来の導電性ペーストにおいては、通常、導電粉末（例えば銅粉末）として、球状粉末が使用されており、この粉末に、ガラスフリット及びベース樹脂と有機溶剤とで作製された有機ビヒクル等を混合して構成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、導電性ペーストは、球状の銅粉末を用いているために、塗布、乾燥時における形状性が悪く、表面の平坦性や平滑性が確保できないという問題があった。

【0005】

すなわち、図3に示すように、導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサ20の場合、外部電極24の誘電体ブロック21の端面から両主面にかけて回り込んだ部分の厚み(t)（以後、表面厚みと呼ぶ）が厚くなりすぎる。従って、実装工程で用いられる自動実装機の真空吸引式吸着ノズル26を、通常は主面側の外部電極24が形成されていない部分に吸着させているが、吸着ノズル26により積層セラミックコンデンサ20を吸着する場合、吸着ノズル26の下端面が接することになる誘電体ブロック21の上面（吸着面）の外部電極24が形成される部分と形成されていない部分の境界部に大きな段差が形成されるため、真空吸引による吸着信頼性が低下するというものである。

【0006】

また、表面厚み(t)が大きいため、誘電体ブロック21の下面と実装基板27との間に大きな隙間が形成され、吸着ノズル26を積層セラミックコンデンサ20に押し付けて吸着したりする際に、誘電体ブロック21が大きく撓んでクラック25が生じたり、場合によっては誘電体ブロック21が割れてしまうという問題点があった。

【0007】

さらに、このような積層セラミックコンデンサ20を搬送し、実装基板27に搭載するには、複数の積層セラミックコンデンサ20を収納するスティックケース、テーピング、バルクカセットなどに収納し、実装位置まで積層セラミックコンデンサを搬送して1つつ実装することが行われる。

【0008】

このとき、例えば図4に示すスティックケース28は、収納された積層セラミックコンデンサが順次導出されるように、スティックケース28の幅と積層セラミックコンデンサ20の幅が略近似している。

【0009】

このようなスティックケース28に積層セラミックコンデンサ20を収容して実装位置に導出する場合、表面厚み(t)が大きいと、スティックケース28内の途中で引っかかってしまい、積層セラミックコンデンサ20をスティックケース28から実装基板27上の所定位置に実装する際に、安定して導出できなくなる。

さらに、バルク実装、すなわちバルクケース中に収容された積層セラミックコンデンサ20が、フィーダー部に搬送され、吸着ノズル26に吸着される場合も、フィーダー部において、同様の問題点があった。

【0010】

一方、フレーク状の銅粉末を用いた場合、焼結性が悪くなるため、容量低下が起こるという問題点があった。

【0011】

本発明は、上述の問題点に鑑みて案出されたものであり、その目的は、積層セラミックコンデンサの外部電極を形成するために用いた場合に、表面厚みを薄くして、実装時の不具

10

20

30

40

50

合を解決し、またガラスフリット添加量を調節することにより、外部電極と誘電体ブロックとの接着強度を向上させることができ、しかも容量低下を起こすことがない導電性ペーストを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の導電性ペーストは、少なくともニッケル粉末、フレーク状の銅粉末及びガラスフリットを含み、チップ型電子部品の所定の面に塗布することで外部電極として形成する導電性ペーストであって、前記銅粉末の最長径の平均が5～15 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ前記ニッケル粉末の平均粒径が1.5 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の導電性ペーストを図面に基づいて説明する。

【0014】

図1は、本発明の導電性ペーストを形成した積層セラミックコンデンサの外観斜視図であり、図2は、その断面図である。

【0015】

図において、10は積層セラミックコンデンサ、1は誘電体ブロックであり、2は誘電体ブロック1を構成する誘電体層、3は誘電体ブロック1内に形成した内部電極であり、4は本発明の導電性ペーストにより形成した外部電極である。

【0016】

誘電体層2は、チタン酸バリウムを主成分とする非還元性誘電体材料及びガラス成分を含む誘電体材料からなり、その形状は、2.0mm×1.2mmなどである。この誘電体層2が図上、上方向に積層して誘電体ブロック1が構成される。なお、誘電体層2の形状、厚み、積層数は容量値によって任意に変更することができる。

【0017】

内部電極3は、ニッケルを主成分とする材料から構成されている。そして、誘電体層2の積層方向に隣接しあう2つの内部電極3は、互いに誘電体ブロック1の異なる端面側に延出し、各々異なる外部電極4に接続されている。その厚みは、1～2 $\mu\text{m}$ としている。

【0018】

外部電極4は下地導体膜41からなる。その表面には、表面メッキ層42を形成してもよい。下地導体膜41は、少なくともニッケル粉末、フレーク状の銅粉末及びガラスフリットによって構成されている。表面メッキ層42は、Niメッキ、Snメッキ、半田メッキなどが例示できる。

【0019】

ここで、下地導体膜41を形成する導電性ペーストは、フレーク状銅粉末の最長径の平均が5～15 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつニッケル粉末の平均粒径が1.5 $\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。

ここで、フレーク状銅粉末の最長径の平均を5 $\mu\text{m}$ 未満にした場合、銅粉末の表面積が大きくなるため、焼き付けの際に酸化しやすくなり、銅粉末の酸化による容量低下が起こる。逆に、フレーク状銅粉末の最長径の平均を15 $\mu\text{m}$ より大きくした場合や、ニッケル粉末の平均粒径を1.5 $\mu\text{m}$ より大きくした場合、焼結性及び膜密度が低下し、メッキ液や湿気に対する封止性が低下するため、熱衝撃(T)試験において、クラックが発生する。

また、ニッケル粉末の平均粒径の下限は、製造の容易さの点から、約0.5 $\mu\text{m}$ が妥当な値と考えられる。また、ニッケル粉末の形状は、特に制限はないが、平均粒径が1.5 $\mu\text{m}$ 以下であることから、製造の容易さの点から、球状が望ましい。

なお、フレーク状粉末とは、形状としてほぼ平坦で微細な小片からなる粉末で、例えば、りん片状粉末があげられる。

【0020】

また、フレーク状粉末の平均粒径とは、長辺における平均粒径のことをいう。また、フレ

10

20

30

40

50

ーク状銅粉末とニッケル粉末の混合比としては、重量比率で銅粉末：ニッケル粉末 = 100 : 0 ~ 50 : 50 の範囲、好ましくは 90 : 10 ~ 70 : 30 の範囲にあることが望ましい。これは、ニッケル粉末の割合がこの範囲より大きくなると、浸漬塗布後の形状不良が起こることによる。

#### 【0021】

また、銅粉末及びニッケル粉末 100 重量% 中に、ガラスフリット 6 ~ 15 重量% を含有させていることが望ましい。即ち、ガラスフリットの添加量を銅粉末に対して 6 重量% 未満にした場合、誘電体ブロック 1 と外部電極 4 との接着強度が弱くなり、また、銅粉末の焼結性が低下し、ガラス自体による封止性も低下するため、信頼性が低下するという問題点がある。逆に、ガラスフリットの添加量を銅粉末に対して 15 重量% より大きくした場

10

合、過剰なガラスが外部電極 4 表面に浮き出たり、誘電体磁器表面に流れ出るなどの外観上の問題や、焼き付けの際にチップをのせる治具に融着するという問題点がある。本発明の導電性ペーストは、フレーク状銅粉末を用いているため、塗布する際に、表面の平坦性や平滑性が確保される。このことは、フレーク状銅粉末を用いているために、導電性ペーストの流動性が向上したためと考えられる。

これらのことから、本発明の導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサは、表面厚み (t) を極端に小さくすることができる。この表面厚み (t) が小さいほど、実装時の吸着ノズル 26 による吸着安定性に優れ、しかもスティックケース 28 内に搬送しても、安定した出入れが可能である。しかし、外部電極 4 は、ガラスフリットを介して誘電体ブロック 1 の周囲面と接続しており、表面厚み (t) が小さくなると、金属粉末と誘電体

20

ブロック 1 の間に介在できるガラスフリット量が少なくなるため、外部電極 4 と誘電体ブロック 1 の周囲面固着強度が低下する。このため、表面厚み (t) の値は 5 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲にあることが望ましい。ガラスフリットは、焼き付け温度が 800 ~ 900 であるため、ガラスの種類としては、B、Ba、Zn 成分を含有し、かつ 600 ~ 650 に軟化点を有する酸化物ガラスであることが望ましい。これは、軟化点が高すぎると焼結性が低下し、また低すぎると外部電極 4 表面にガラスが染み出すことによる。また、環境汚染を防止するために、ガラスフリットは Pb を含まないものが望ましい。かくして本発明の積層セラミックコンデンサ 10 によれば、フレーク状の銅粉末の最長径の平均が 5 ~ 15  $\mu\text{m}$  の範囲にあり、かつニッケル粉末の平均粒径が 1.5  $\mu\text{m}$  以下であるため、積層セラミックコンデンサ 10 の外部

30

電極 4 を形成するために用いた場合に、表面厚み (t) を薄くして、実装時の不具合を解決し、またガラスフリット添加量を調節することにより、外部電極 4 と誘電体ブロック 1 との接着強度を向上させることができ、しかも容量低下を起こすことがない。

すなわち、フレーク状銅粉末を用いているため、塗布する際に、表面の平坦性や平滑性が確保されるものである。このことから、吸着ノズル 26 が接することになる誘電体ブロック 1 の上面の外部電極 4 が形成される部分と形成されていない部分との境界部に大きな段差が形成されることを防止して、真空吸引による吸着信頼性を向上させることができる。

また、表面厚み (t) を小さくすることができるため、実装の際に、誘電体ブロック 1 の下面と実装基板 27 の間に大きな隙間が形成されることを防止して、吸着ノズル 26 を押し付けたときに誘電体ブロック 1 にクラックが生じたり、割れたりすることを防止することができる。

40

さらに、積層セラミックコンデンサをチップマウント装置によりバルク状態で取り扱う際に、種々の方向から加わる機械的衝撃による誘電体ブロック 1 の割れや外部電極 4 の剥がれなどを防止して、生産性を向上させることが可能になる。

#### 【0022】

同時に、表面厚み (t) を小さくすることができ、さらにはばらつきを小さくすることができるため、実装の際に、積層セラミックコンデンサ 10 のスティックケース 28 や実装機のフィーダー部からの出入れが非常に容易となる。

また、フレーク状銅粉末にニッケル粉末を添加しているため、ニッケル粉末が銅粉末より

50

酸化されにくいことから、焼き付けの際に酸化しにくくなり、銅粉末の酸化による容量低下が低減する。さらに、フレーク状銅粉末の最長径の平均が $15\mu\text{m}$ 以下であり、かつニッケル粉末の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下であるため、焼結性及び膜密度が向上し、メッキ液や湿気に対する封止性が良好になるため、熱衝撃（ $T$ ）試験におけるクラックが低減する。

なお、本発明は上記の実施の形態例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内での種々の変更や改良等は何ら差し支えない。

【0023】

【実施例】

以下、本発明の実験例を以下に示す。

10

【0024】

表1に示すようなフレーク状銅粉末とニッケル粉末とを80：20の重量比率で混合しながら、金属成分100重量%に対して、ホウケイ酸アルカリ酸化物系のガラスフリット15重量%を添加し、さらに、アクリルバインダー等の樹脂成分、溶剤及び粘性適正剤を回転式混練機に投入し、30～60分間、ペースト状になるまで仮混練する。次に3本ロールにて混練し、分散を促進させ、メッシュパスにて粗大粒、潰れた粉末などを除去した後、粘度・固形分等の特性を調整し、外部電極ペーストとする。

【0025】

外部電極4の形成方法は、誘電体ブロック1の両端面部分に外部電極4の下地導体形成用の導電性ペーストをディッピング方法にて導電性ペーストを塗布し、100～200にて乾燥を行い中性雰囲気（酸素濃度： $10\sim 300\text{ppm}$ ）中で500まで昇温する。その後、ガラスと銅粉末との濡れ性を向上し焼結性を促進させるため中性雰囲気（酸素濃度： $1\sim 100\text{ppm}$ ）中で、焼き付けピーク温度（ $850\sim 950$ ）まで昇温する。続いて、焼き付けピーク温度で10～15分保持して下地導体41の焼き付けを行う。その後、ニッケル及びSn、またはSn-Pbの電解メッキを行い、積層セラミックコンデンサ10の外部電極4を得る。

20

具体的には、2012型（L寸法： $2.0\text{mm}$ 、W寸法： $1.2\text{mm}$ ）の容量値 $4.7\mu\text{F}$ 、温度特性F特性、定格電圧10Vとなる積層セラミックコンデンサとした。なお、焼成温度は、試料No.1は750、試料No.2～12は900とした。

【0026】

上記の製造方法に従って、表1に示すように、導電性ペーストにおいて、銅粉末の形状、平均粒径及びニッケル粉末の平均粒径、焼成温度を適宜変化させた積層セラミックコンデンサ10を作製し、外部電極4の剥離、表面厚み（ $t$ ）、静電容量、熱衝撃（ $T$ ）試験、絶縁抵抗試験を行った。

30

【0027】

なお、ここでいう平均粒子径は、レーザー散乱型粒度分布測定装置により測定することができる。本発明においては、前記装置としてマスターサイザー（マルバン社製）を用いて測定した。

【0028】

また、外部電極4の剥離は、焼き付け直後のチップ50個の端面の外観を金属顕微鏡で観察し、発生数を調査した。

40

【0029】

また、表面厚み（ $t$ ）は、焼結体の研磨面を走査型電子顕微鏡（SEM）で撮影し、得られたSEM像から求めた値に、倍率を掛けることにより算出し、 $20\mu\text{m}$ 未満であるものを良品、 $20\mu\text{m}$ 以上であるものを不良品とした。

【0030】

また、静電容量（Cap）は、インピーダンスアナライザーを用いて、1V、1kHzの条件で測定し、 $4.7\mu\text{F}$ 以上であるものを良品、 $4.7\mu\text{F}$ 未満であるものを不良品とした。

【0031】

50

また、熱衝撃（ T ）試験は、200個のチップを280 の高温半田槽に2秒浸し、クラックの発生数を調査した。

【0032】

これらの結果を表1に記載する。

【0033】

【表1】

試料 番号	フレークCu 最長径平均 ( $\mu\text{m}$ )	球状Cu 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	Ni 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	外部電極 剥離 (個)	表面厚み t ( $\mu\text{m}$ )	Cap ( $\mu\text{F}$ )	$\Delta T$ NG (個)	焼成 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
*1	—	0.5	0.92	0/50	35	5.28	4/200	750
*2	—	0.5	0.92	1/50	32	4.74	0/200	900
*3	10	—	—	0/50	17	4.55	0/200	900
*4	20	—	0.92	0/50	19	5.35	1/200	900
5	15	—	0.92	0/50	17	5.4	0/200	900
6	10	—	0.92	0/50	16	5.44	0/200	900
7	5	—	0.92	0/50	15	5.39	0/200	900
*8	3	—	0.92	0/50	15	2.82	0/200	900
9	15	—	1.5	0/50	17	5.32	0/200	900
10	10	—	1.5	0/50	18	5.33	0/200	900
11	5	—	1.5	0/50	19	5.38	0/200	900
*12	10	—	1.7	0/50	17	5.37	1/200	900

注)試料番号の\*印は、比較例を示す。

【0034】

なお、表1において試料No.に\*を付したものは、比較例である。

【0035】

表1のように、導電性ペーストに含有するフレーク状銅粉末の最長径の平均が5～15 $\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつニッケル粉末の平均粒径が1.5 $\mu\text{m}$ 以下である導電性ペースト（試料No.5～7, 9～11）では、外部電極4の剥離が0/50個、表面厚み（t）が20 $\mu\text{m}$ 未満となり、酸化による容量低下（容量抜け）がなく、熱衝撃（ T ）試験におけるクラック発生数が0/200個となる良好な積層セラミックコンデンサとなるものであることが理解される。

【0036】

これに対し、銅粉末が球状であり、焼成温度が750 の場合（試料No.1）は、表面厚み（t）が35 $\mu\text{m}$ となり、熱衝撃（ T ）試験におけるクラックが1/200個発生した。

【0037】

また、銅粉末が球状であり、焼成温度が900 の場合（試料No.2）は、表面厚み（t）が32 $\mu\text{m}$ となり、過剰に焼結し、外部電極4の端部が焼き縮んで、磁器からの剥離が1/50個発生した。

【0038】

また、フレーク状銅粉末にニッケル粉末を添加しなかった場合（試料No.3）は、静電容量（Cap）が4.55 $\mu\text{F}$ となった。

【0039】

また、フレーク状銅粉末の最長径の平均が20 $\mu\text{m}$ の場合（試料No.4）は、熱衝撃（ T ）試験におけるクラックが1/200個発生した。

【0040】

一方、フレーク状銅粉末の最長径の平均が3 $\mu\text{m}$ の場合（試料No.8）は、静電容量（Cap）が2.82 $\mu\text{F}$ となった。

【0041】

また、ニッケル粉末の平均粒径が1.7 $\mu\text{m}$ の場合（試料No.12）は、熱衝撃（ T ）試験におけるクラックが1/200個発生した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

## 【 発明の効果 】

以上の通り、本発明の導電性ペーストは、フレーク状の銅粉末の最長径の平均が5～15 μmの範囲にあり、かつニッケル粉末の平均粒径が1.5 μm以下であるため、積層セラミックコンデンサの外部電極を形成するために用いた場合に、表面厚みを薄くして、実装時の不具合を解決し、またガラスフリット添加量を調節することにより、外部電極と誘電体ブロックとの接着強度を向上させることができ、しかも容量低下を起こすことがない。すなわち、フレーク状銅粉末を用いているため、塗布する際に、表面の平坦性や平滑性が確保されるものである。

このことから、本発明の導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサは、表面厚み(t)を極端に小さくすることができるため、吸着ノズルが接することになる誘電体ブロックの上面の外部電極が形成される部分と形成されていない部分との境界部に大きな段差が形成されることを防止して、真空吸引による吸着信頼性を向上させることができる。また、表面厚み(t)を小さくすることができるため、実装の際に、誘電体ブロックの下面と実装基板の間に大きな隙間が形成されることを防止して、吸着ノズルを押し付けたときに誘電体ブロックにクラックが生じたり、割れたりすることを防止することができる。さらに、積層セラミックコンデンサをチップマウント装置によりバルク状態で取り扱う際に、種々の方向から加わる機械的衝撃による誘電体ブロックの割れや外部電極の剥がれなどを防止して、生産性を向上させることが可能になる。

## 【 0 0 4 3 】

同時に、表面厚み(t)を小さくことができ、さらにはばらつきを小さくすることができるため、実装の際に、積層セラミックコンデンサのスティックケースや実装機のフィーダー部からの出入れが非常に容易となる。

また、フレーク状銅粉末にニッケル粉末を添加しているため、ニッケル粉末が銅粉末より酸化されにくいことから、焼き付けの際に酸化しにくくなり、銅粉末の酸化による容量低下が低減する。さらに、フレーク状銅粉末の最長径の平均が15 μm以下であり、かつニッケル粉末の平均粒径が1.5 μm以下であるため、焼結性及び膜密度が向上し、メッキ液や湿気に対する封止性が良好になるため、熱衝撃(T)試験におけるクラックが低減する。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサの外観斜視図である。

【 図 2 】 本発明の導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサの断面図である。

【 図 3 】 従来の導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサの問題点を示す平面図である。

【 図 4 】 従来の導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサの他の問題点を示す平面図である。

## 【 符号の説明 】

10、20	積層セラミックコンデンサ
1、21	誘電体ブロック
2	誘電体磁器層
3	内部電極
4、24	外部電極
25	クラック
26	吸着ノズル
27	実装基板
28	スティックケース
t	表面厚み

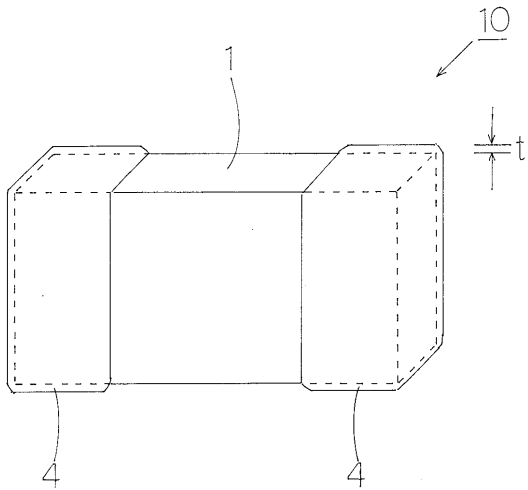
10

20

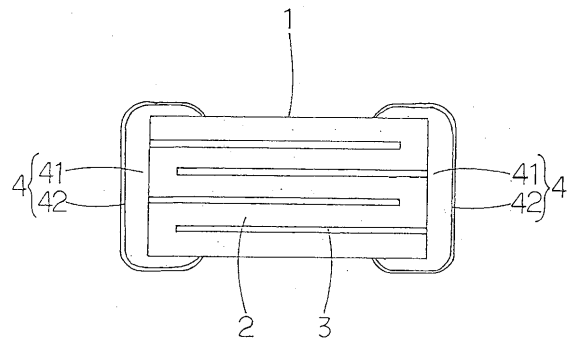
30

40

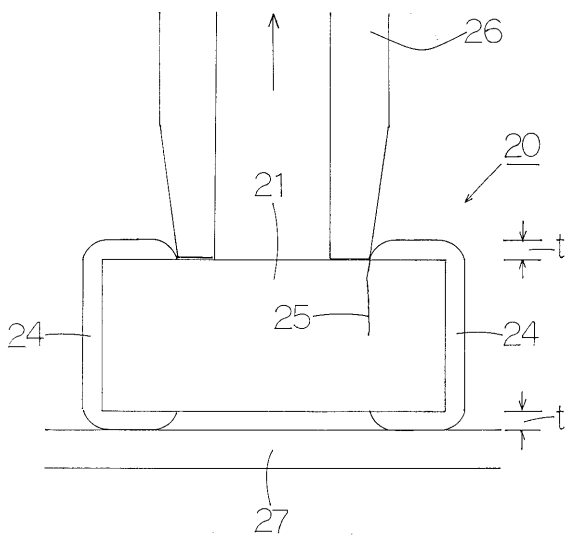
【 図 1 】



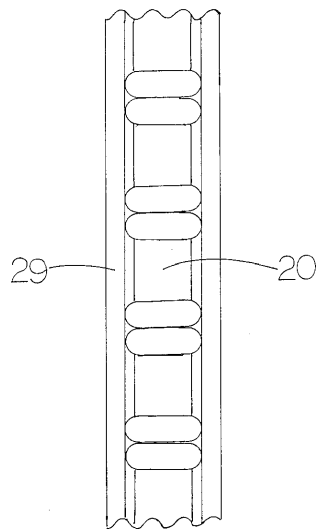
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】





---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-325614(JP,A)  
特開平08-180731(JP,A)  
特開平08-306580(JP,A)  
特開平10-279902(JP,A)  
特開平01-315903(JP,A)  
特開平07-302510(JP,A)  
特開2000-082331(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 4/12  
H01B 1/22  
H01C 1  
H01C 17